А. К. Калье.

Определение упругости паров некоторых кислот жирного ряда методом электропроводности.

(*Экспериментальное исследование из физико-химической лаборатории Томск. Технологического Института*).

(К статье 7 чертежей и диаграмм).

ВВЕДЕНИЕ. Для определения упругости насыщенных паров, как известно, существует три главнейших метода: статический, динамический и метод, основанный на изучении изотерм. Первые два метода дают возможность определять как сравнительно малые, так и большие упругости насыщенных паров, последний же дает точные цифры только при сравнительно больших величинах упругости пара исследуемого вещества. Однако при очень малой упругости пара, доходящей до нескольких миллиметров ртутного столба, особенно же при дробных долях его, все эти методы по большей части дают самые разноречивые данные. Поэтому для определения малых упругостей пара было предложено много так называемых «непрямых» методов определения. Из таких методов надо указать на классический метод Pfaundler'a (1), данный им специально для определения упругости паров ртути; он основан на том, что ток воздуха, проходящий над ртутью, уносит с собой и пары ртути, которые улавливаются в U-образном сосуде, наполненном листками серебра. Привес этого сосуда, равный q, определяет вес ртути в пропущенном объеме воздуха Vg, определенном при помощи газовых часов. Применяя законы Бойля—Мариотта и Гэ-Люссака и обозначая через t_1—температуру газа в газометре, общую упругость газов через p, а упругость водяных паров при температуре t_0 через B, Pfaundler получил следующую формулу, определяющую упругость паров p ртути, выраженную в миллиметрах ртутного столба:

$$p = 85{,}185\, q \cdot \frac{(t + \alpha t_1) P}{V g (P - B)}.$$

В настоящей работе я имел в виду определение упругости насыщенных паров муравьиной, уксусной и пропионовой кислоты провести таким образом, чтобы, зная упругость пара одной какой-либо кислоты, известной на основании надежных литературных данных, напр., уксусной кислоты при 18°, можно было получить ее и для других температур, не пользуясь часто лишь приближенно верными законами Бойля и Люссака. Кроме того, в отношении взятых для исследования кислот, я мог применить закон Дальтона (14), гласящий, что «Упругости насыщенных паров одинаковы для всех жидкостей, одинаково отстоящих от нормальной точки кипения», почему, зная упругость пара при определенной температуре для одной какой-либо кислоты, можно было ее определить и для других кислот. Вообще говоря, исследовав функцию $p = f(t)$ для одной кислоты, конечно нельзя определить эту зависимость для любой другой, но, в частности, как это показали исследования Schmidt'a (13), для шести кислот: муравьиной, уксусной, пропионовой, нормальной и изо-масляной и изо-валериановой кислоты, закон Дальтона вполне приложим. По-

этому в данной работе я воспользовался тем обстоятельством, что для взятых кислот, количества их, перегнавшиеся с постоянным током воздуха, пропорциональны их упругостям паров.

Для определения количества перегнавшихся кислот я применил определение изменений электропроводности воды, налитой в абсорбционный сосуд.

Этот метод дал возможность определять количество перегнавшихся кислот, не вынимая абсорбционный сосуд из термостата, через определенные промежутки времени и ввести таким образом многократную проверку упругости пара при данной температуре. Схема прибора дана на чер. I.

Пояснения к схеме:

A — кран водопровода.
B — ртутный манометр постоянного уровня.
C — колонка и трубка (в 1 метр) с натристой известью.
D — водяной насос.
E — бутыль для стока воды с постоянным уровнем.
F — манометр с краном.
G — сосуд для выравнивания давления.
H_1 и H_2 — склянки с H_2SO_4 для удаления влаги.
I — манометр с ксилолом для выравнивания давления.
K — ртутный манометр с зеркальным отсчетом.
L — сосуд для исследуемой жидкости.
M — прибор для определения электропроводности.
N — зажим для пуска тока воздуха в сосуды L и M.

Ход работы.

Прежде всего устанавливалось всегда одно и тоже давление тока воздуха, что контролировалось при помощи манометров, затем в сосуд L наливалась через воронку с оттянутой трубкой исследуемая жидкость, притом так, чтобы не смочить стенок, лежащих выше уровня жидкости; в сосуд M наливалась дестиллированная вода, определялась k — удельная электропроводность ее и, отмечая при помощи секундомера начало пропускания тока воздуха, открывался зажим H; минут через 40 зажим этот закрывался для определения изменения электропроводности в сосуде M и далее это определение повторялось уже через каждые 10 минут. Электропроводность определялось обычным путем при помощи предварительно прокалибрированного мостика Витстона и точного реостата фирмы Köhler; в качестве источника переменного тока был употреблен малый индуктор с высоким тоном. В качестве сосуда для определения электропроводности употреблялся сосуд M (см. чер. I), сделанный мною для этой работы. Таких сосудов употреблялось два, из которых один—«A»—имел емкость равную 0,1464, а другой—«B»—равную 0,07775; электроды в этих сосудах были предварительно платинированы.

Устройство электрического терморегулятора.

В качестве электрического терморегулятора мною было придумано нижеследующее приспособление, дозволявшее сохранять температуру в термостате с точностью до 0,01°; этот терморегулятор легко устроить каждому при помощи простых средств, если только температура, требующаяся в термостате не очень отличается от комнатной температуры, т. е. в пределах примерно 16°—25°; конечно, применяя водяное охлаждение, он годится и для температуры до 10°. Устройство этого терморегулятора указано на чер. II. Обычный толуоловый регулятор R (без верхних разветвлений) соединяется через ртуть

с одним из проводов, идущих к угольной лампочке L, погруженной в термостат, другой провод от лампочки идет к платиновому штифту t, установленному на такой высоте, чтобы, когда терпературa в термостате поднялась до определенной точки, то между штифтом t и ртутью регулятора происходило короткое замыкание и ток практически в лампу уже не проходил; электрический ток при этом должен браться через ламповый реостат (4—5 ламп); с другой стороны, для избежания сильных искровых разрядов между штифтом t и ртутью, оба провода от лампочки соединялись с конденсатором, и на ртуть наливался слой парaффинового масла. При понижении температуры в термостате ниже определенной величины, контакт между ртутью и штифном t прерывается и тогда опять зажигается автоматически лампочка L.

Определение зависимости между концентрацией и удельной электропроводностью взятых кислот.

Для перехода от наблюденных удельных электропроводностей к концентрациям удобнее всего было получить графическую зависимость этих величин при данной температуре. В виду того, что сосуд для определения электропроводности всегда держался при 18,00°, достаточно было определить эту зависимость только при этой температуре.

I) Муравьиная кислота.

Для муравьиной кислоты имеются наблюдения Otten'a (2) для сравнительно крепких растворов от 4,94% до 100%, при 18°; затем для более слабых растворов наблюдения Jahn'a и Sehröder'a (15) и, наконец, определения W. Ostwald'a (3) при 25°, сделанные им для определения константы диссоциации этой кислоты. Имея в виду проверить правильность работы с моими приборами, я сделал несколько определений удельной электропроводности HCOOH—растворов при 18° и 25°. Эти данные помещены в таблице I.

Таблица I.

Растворы HCOOH. Емкость сосуда равна 0,2840.

t°	Нормальн.	Омы.	Уд. элек.-пров. K	% содержание.	Молекул элек.-пров μ	18° Констан. диссоциац	μ 25° по Ostw.	Примечание.
18°	1 N	54,67	$51{,}91.10^{-4}$	4,6	5,19	$1{,}93.10^{-4}$	—	Константа диссоциации вычислялась по формуле. $K=\frac{\mu^2}{\mu_\infty(\mu_\infty-\mu).v}$
„	$\frac{1}{2}$ N	77,06	$36{,}85.10^{-4}$	2,3	7,37	$1{,}90.10^{-4}$	—	
„	$\frac{1}{4}$ N	110,6	$25{,}68.10^{-4}$	1,15	10,27	$1{,}92.10^{-4}$	—	
„	$\frac{1}{8}$ N	158,4	$17{,}93.10^{-4}$	0,58	14,34	$1{,}94.10^{-4}$	—	
„	$\frac{1}{16}$ N	227,8	$12{,}47.10^{-4}$	0,29	19,94	$1{,}86.10^{-4}$	—	
25°	$\frac{1}{8}$ N	141,65	—	0,58	16,13	—	16,2	
„	$\frac{1}{16}$ N	205,0	—	0,29	22,28	—	22,6	

Ostwald (3) дает при 25° константу диссоциации в $2{,}05.10^{-4}$. Нанеся свои данные и Otten'a на диаграмму (см. чер. III) можно было графически определить по данной удельной электропроводности полученную концентрацию муравьиной кислоты.

2) Уксусная кислота.

Для определения концентрации CH_3COOH по ее удельной электропроводности при 18° мною была использована работа Kohlrousch'a (12), давшего при этой температуре ряд определений эквивалентной электропроводности. Пользуясь формулой $K = \lambda\eta$, где η определяет число gr.—эквивалентов в 1 cm.^{3} раствора, я получил след. таблицу, на основании которой была составлена диаграмма (см. чер. IV).

Таблица II. CH_3COOH при 18°.

$1000\,\eta$.	η	λ	$K_{18}\ 10^4$.	% содерж.
0,001	10^{-6}	41	0,41	0,006
0,002	2.10^{-6}	30,2	0,60	0,012
0,005	5.10^{-6}	20,0	1,00	0,03
0,01	10^{-5}	14,3	1,43	0,06
0,02	2.10^{-5}	10,4	2,08	0,12
0,03	3.10^{-5}	8,35	2,50	0,18
0,05	5.10^{-5}	6,48	3,14	0,30

3) C_2H_5 — COOH — пропионовая кислота.

Зависимость между уд. электропроводностью и концентрацией для этой кислоты дана в работе Jahh'a (4), откуда и вычислены $K_{18}\ 10^4$.

Табл. III. C_2H_5COOH при 18°.

Y	μ	$K.10^4$	% содерж.
16	4,63	2,89	0,46
64	9,10	1,42	0,11
128	13,09	1,02	0,06

Здесь Y обозначает разведение в литрах; эти данные нанесены на диаграмму на том же чертеже IV.

Кроме того мною был проделан предварительный опыт: изменяется-ли электропроводность кислоты в абсорбционном сосуде от продувания через него воздуха. Результат, как видно из табл. IV, был отрицателен. Кислота— — CH_3COOH, 10% (прибл.)

Табл. IV.

Время продувания.	Сопротивл. в омах.	Отсчет по мостику.
0′	100	505
30′	100	503
75′	100	504

Для получения одинаковых условий при различных опытах было необходимо, чтобы уровень исследуемой жидкости в сосуде L, где вещество испаряется, сохранялся постоянным. Для введения поправки на уровень жидкости было поставлено два опыта с уксусной кислотой при 15°, причем во втором опыте уксусной кислоты было взято на 0,5439 gr. больше, чем в первом. Электропроводность воды (удельная) равнялась $6 . 10^{-6}$. Числа в табл. с поправками.

I опыт. CH_3COOH при 15°. Сосуд «А».

Таблица V.

Время пропускания (Мин.).	R Сопрот. магаз.	A Отсчет на мост.	K . 10^4 уд. эл.—пров.	% содерж. CH_3COOH.
40′	2200 ом.	504	0,59	0,012
50′	2000 »	498	0,67	0,015
60′	1900 »	481	0,77	0,019
70′	1500 »	508	0,88	0,024
80′	1400 »	488	1,03	0,032
90′	1200 »	517	1,08	0,035
100′	1200 »	507	1,12	0,037

II опыт. CH_3COOH при 15°. Кислоты больше на 0,5439 гр.

Таблица VI.

Мин.	R	A	K . 10^4	% содерж. CH_3COOH.
40′	1700 ом.	502,5	0,08	0,022
50′	1500 »	513	0,80	0,024
60′	1300 »	529	0,94	0,028
70′	1200 »	529	1,02	0,031
80′	1200 »	509	1,11	0,037
90′	1100 »	509,5	1,22	0,045
109′	1100 »	486	1,34	0,054

Из этих двух опытов можно заключить, что при увеличении количества CH_3COOH на 0,5434 gr., процентное ее содержание увеличилось в абсорбционном приборе в среднем на 0,008%. В последующих опытах эта поправка на уровень вводилась, но величина ее была еще меньше, т. к. кислоты при опытах, длившихся даже несколько часов, обычно испарялось не более 0,1 gr.

III опыт CH_3COOH при 10°.

Таблица VII.

Мин.	R	A	K . 10^4	%
40′	2000 ом.	485	0,71	0,017
50′	1700 »	509	0,47	0,019
60′	1500 »	524	0,82	0,021
70′	1500 »	510	0,87	0,024
80′	1500 »	480	1,00	0,030
90′	1200 »	529	1,06	0,034
100′	1200 »	501	1,20	0,042

IV опыт. CH_3COOH при 18°.

Таблица VIII.

Мин.	R	A	K . 10^4	%
40′	2000 ом.	444	0,85	0,028
50′	1500 »	504	0,90	0,031
60′	1500 »	489	0,96	0,033
70′	1400 »	490	0,03	0,038

V опыт. CH_3COOH при 22°.

Таблица IX.

Мин.	R	A	K . 10^4	%
40′	1500 ом.	474	1,02	0,033
50′	1200 »	509	1,11	0,038
60′	1200 »	490	1,21	0,046
70′	1100 »	492	1,31	0,053
80′	1000 »	496	1,42	0,061
90′	900 »	503	1,54	0,071
100′	800 »	513	1,67	0,081

VI опыт. CH_3COOH при 0° (одинаково для жидкой и твердой кислоты).

Таблица X.

Мин.	R	A	K . 10^4	o/o
40′	3000 ом.	489,5	0,43	0,006
50′	3000 »	483	0,46	0,007
60′	3000 »	470	0,49	0,008

На черт. V дана графически зависимость между временем продувания воздуха и концентрацией кислоты, полученной в абсорбционном приборе. На основании принципов, указанных в введении, а также приняв, как среднее из наблюдений Ramsay'a (6), Kahlbaum'a (11), Richardson'a (9) и Schmidt'a (10), упругость паров CH_3COOH при 18° равной 10 миллим. ртутного столба, я получил данные, приведенные в табл. XI.

Таблица XI. CH_3COOH.

Температ.	Упругость пара в мил.	Среднее из числа наблюд.
0°	2,3	3
10°	6,2	4
15°	8,1	7
18°	10	—
22°	12,9	4

При одном взгляде на черт. V, представляющий результаты первых шести опытов, проведенных с сосудом «А», сразу же приходится обратить внимание на то, что прирост концентрации в абсорбционном приборе через равные промежутки времени не вполне одинаков, как это должно было бы быть, а все время увеличивается. Это вполне объясняется тем, что трубка T (черт. I) внутри мало-по-малу покрывается испаряющейся из L кислотой, почему испаряющаяся поверхность, доставляющая кислоту в абсорбционный прибор, постепенно тоже увеличивается, причем это влияние особенно сказывается для наиболее летучей кислоты и при высокой температуре. На черт VI приведены графически полученные данные для CH_3COOH, где также нанесены значения, полученные Landolt'ом (8) и другими из упомянутых выше авторов. Вышеупомянутое вредное влияние трубки T удалось почти уничтожить, употребив сосуд «В», меньшей емкости, в который достаточно было для определений наливать 10 cm.^{3} воды (в сосуд «А» наливалось 50 cm.^{3}), почему изменение концентраций в нем было гораздо значительнее и влияние трубки T мало имело значения. В дальнейших приводимых мною трех опытах, определения и велись с сосудом «В и, как видно из черт. VII, здесь прирост концентрации происходил уже пропорционально времени.

VII опыт. HCOOH при 18°.

Таблица XII.

Мин.	R	A	K.10⁴.	%
40′	20 ом	500	38,81	2,50
50′	20 »	466	44,49	3,32
60′	15 »	516	48,56	4,02
70′	15 »	497	52,40	4,66

VIII опыт. CH_3COOH при 18°.

Таблица XIII.

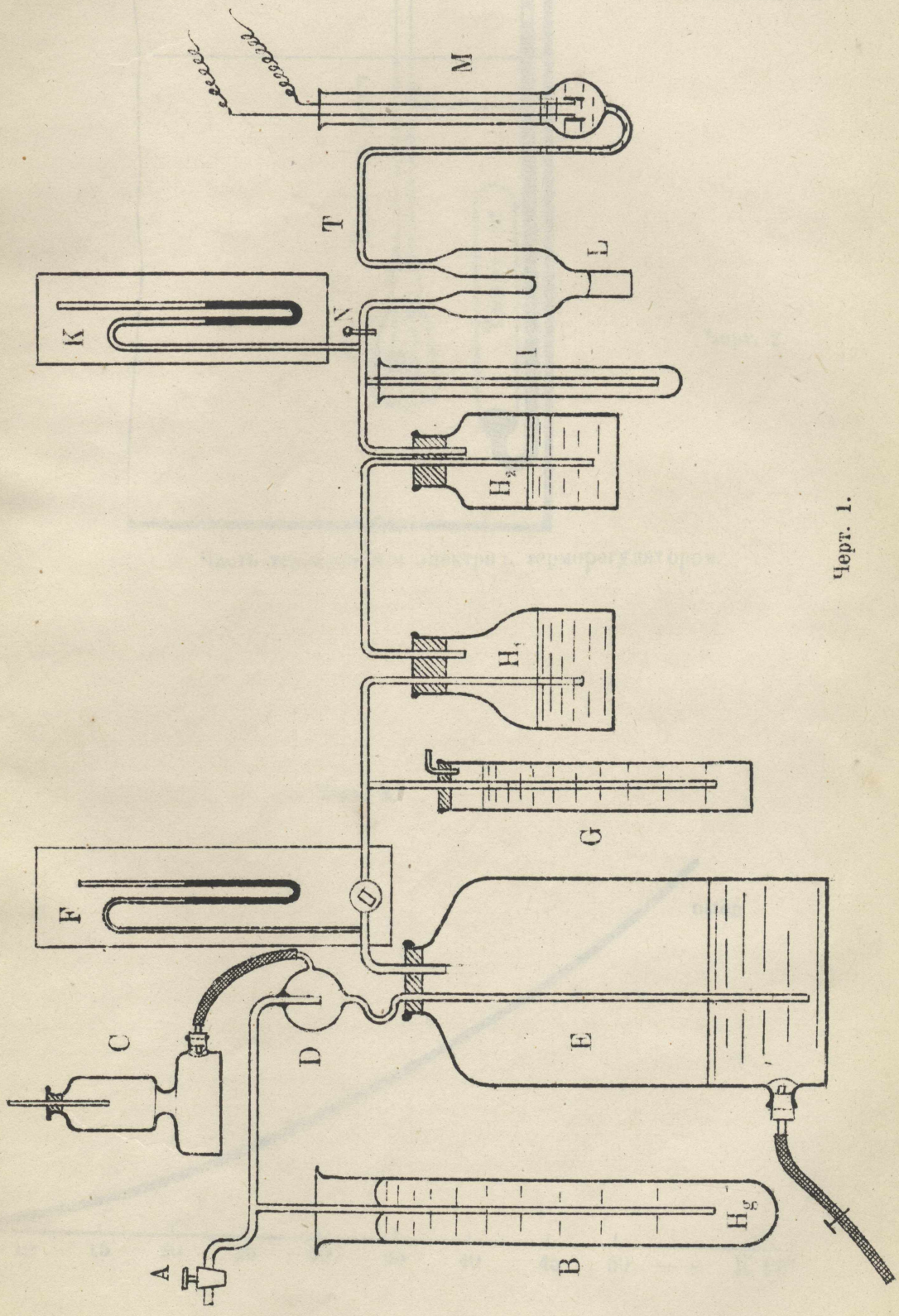
Мин.	R.	A.	K.10⁴.	%
50′	120 ом	522,5	5,86	0,98
60′	120 »	501	6,39	1,16
70′	120 »	483	6,87	1,33
80′	100 »	513	7,35	1,54
90′	100 »	500	7,71	1,68
100′	100 »	489	8,06	1,83
110′	90 »	503	8,47	2,00

IX опыт. C_2H_5COOH при 18°.

Таблица XIV.

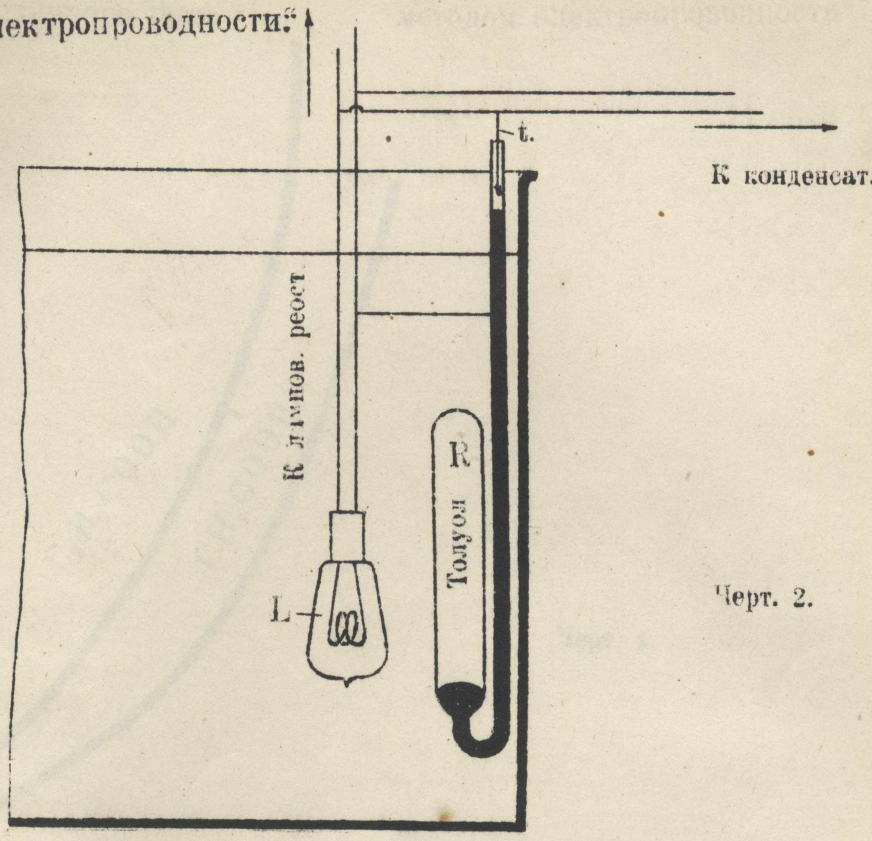
Мин.	R.	A.	K.10⁴.	%
40′	400 ом	540	1,59	0,15
50′	400 »	508	1,82	0,19
60′	400 »	491	1,95	0,22
70′	350 »	508,5	2,08	0,24
80′	350 »	493	2,22	0,27
90′	300 »	520	2,33	0,30
100′	300 »	510	2,43	0,32
110′	250 »	546	2,52	0,35
120′	250 »	537,5	2,61	0,37

К статье А. К. Калье: „Определение упругости паров некоторых кислот жирного ряда методом электропроводности“.



Черт. 1.

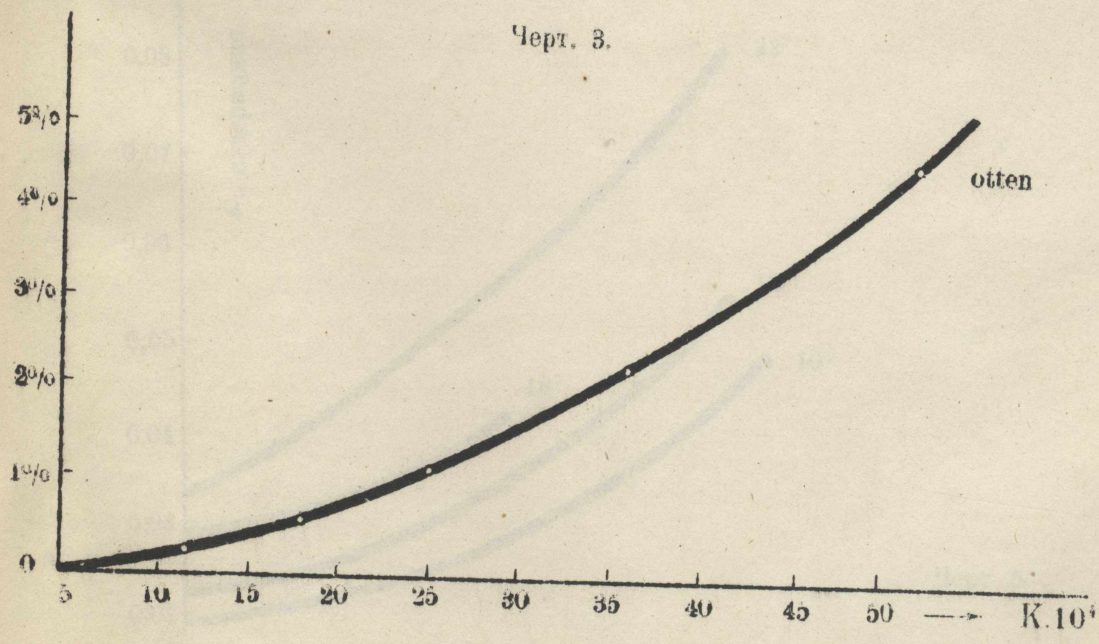
К статье А. К. Калье: „Определение упругости паров некоторых кислот жирного ряда методом электропроводности."



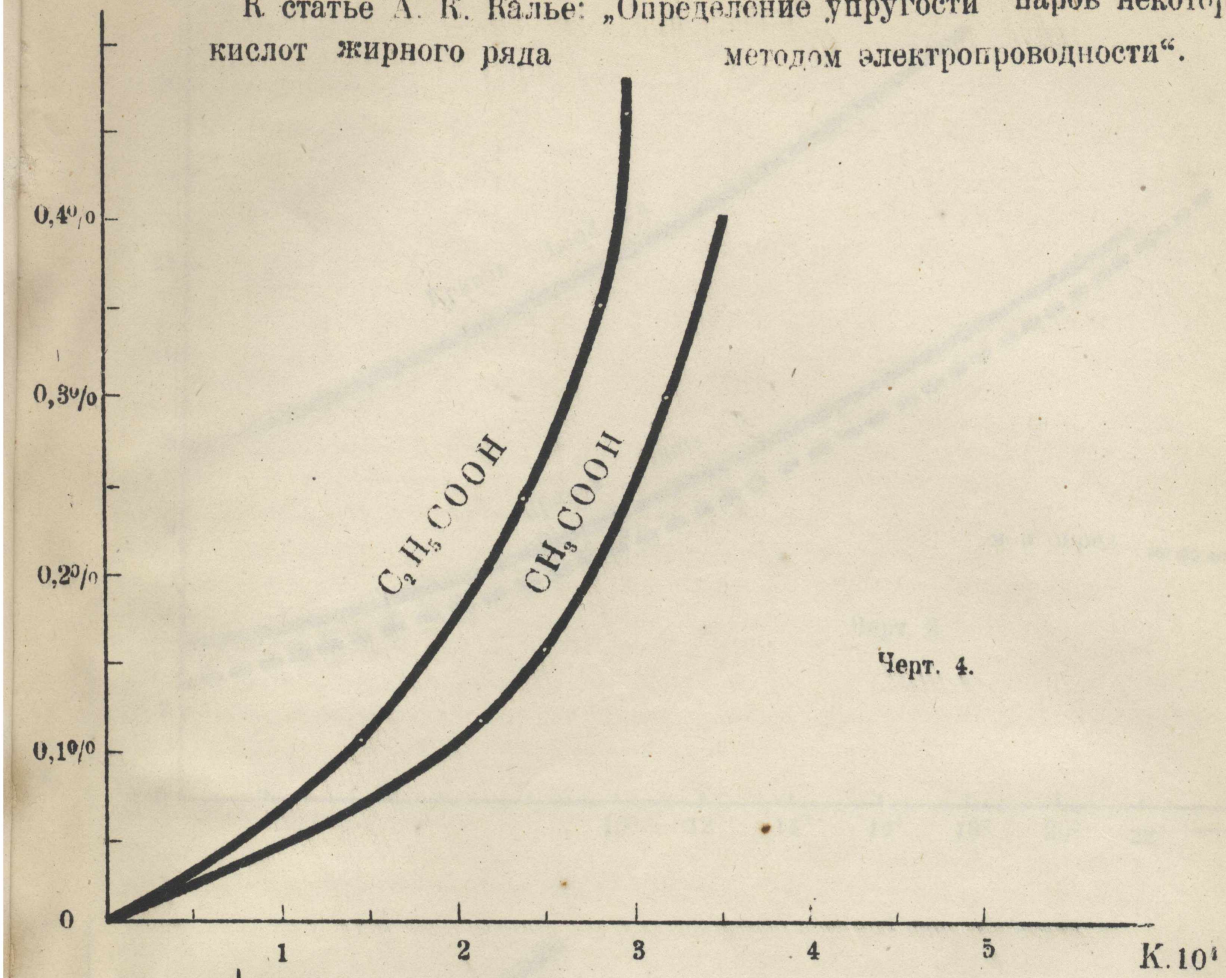
Черт. 2.

Часть термостата с электрич. терморегулятором.

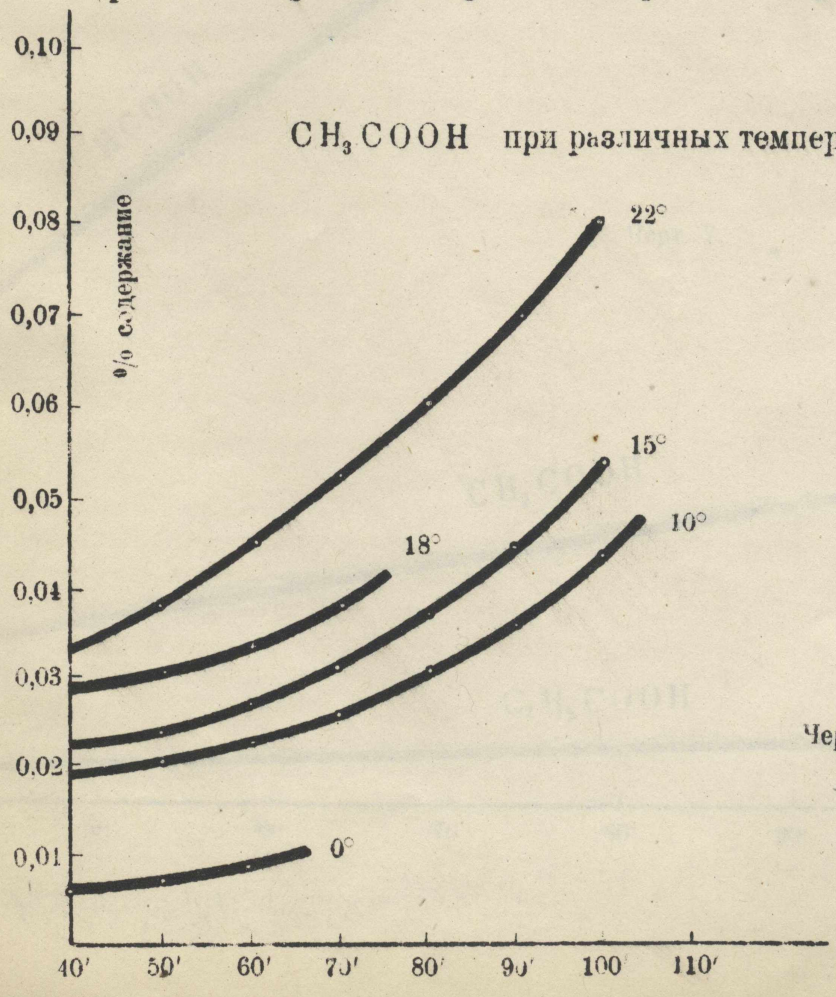
Черт. 3.



К статье А. К. Калье: „Определение упругости паров некоторых кислот жирного ряда методом электропроводности".



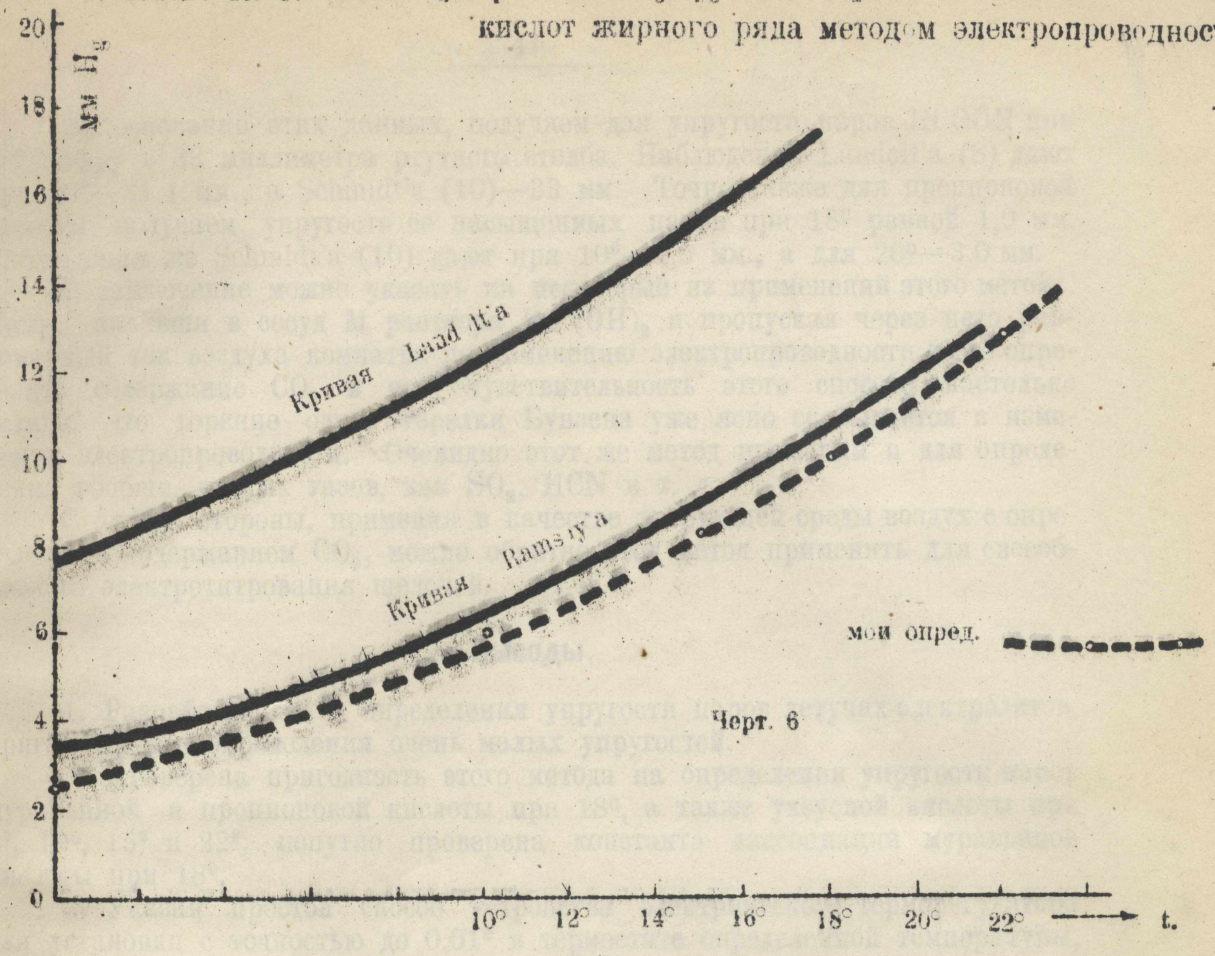
Черт. 4.



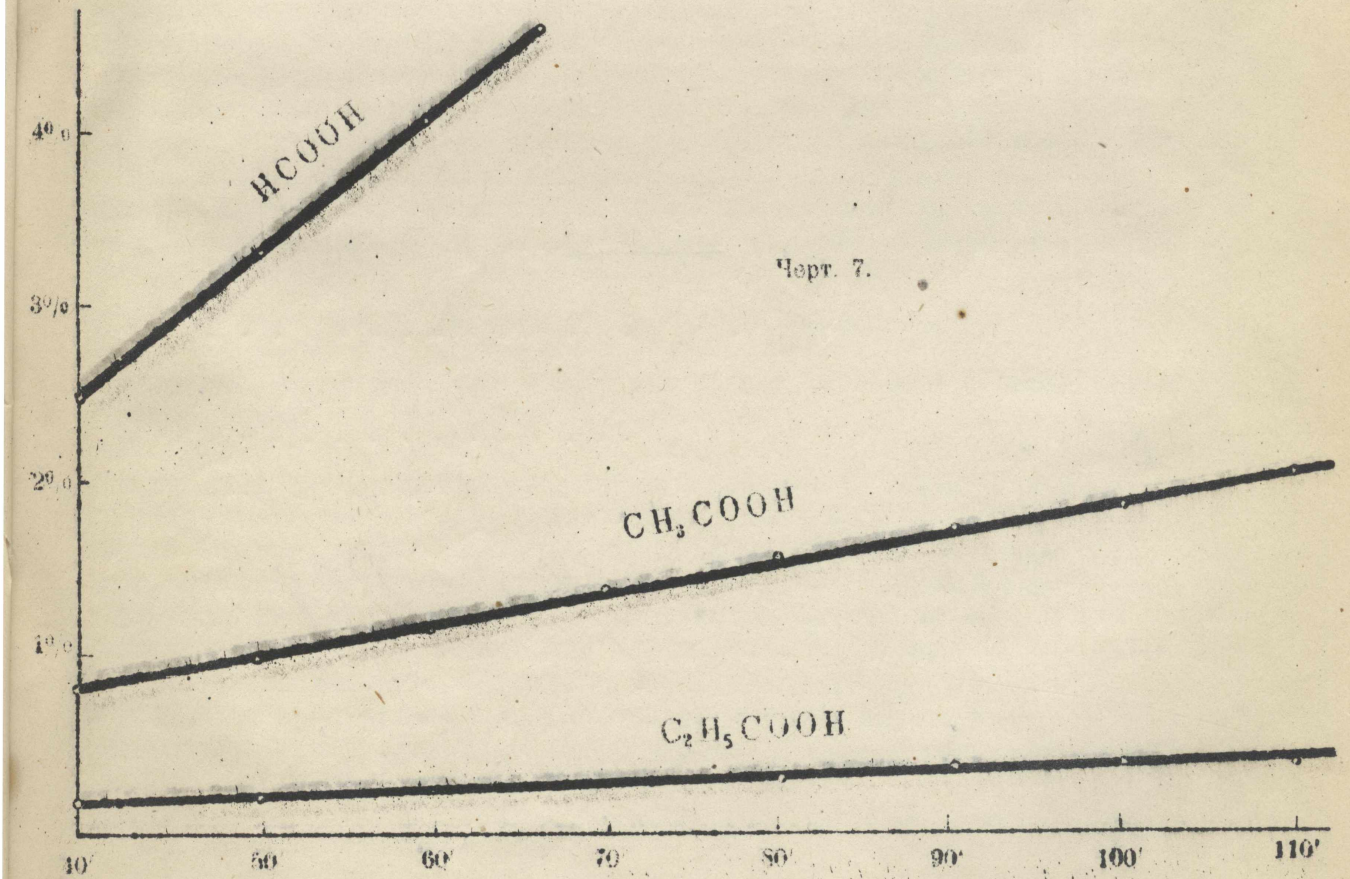
CH_3COOH при различных температурах

Черт. 5.

К статье А. К. Калье: „Определение упругости паров некоторых кислот жирного ряда методом электропроводности"



Черт. 6



Черт. 7.

На основании этих данных, получаем для упругости паров HCOOH при 18° цифру в 33 миллиметра ртутного столба. Наблюдения Landolt'a (8) дают при 20°—31,4 мм., а Schmidt'a (10)—33 мм. Точно также для пропионовой кислоты получаем упругость ее насыщенных паров при 18° равной 1,9 мм. Наблюдения же Schmidt'a (10) дают при 10°—1,5 мм., а для 20°—3,0 мм.

В заключение можно указать на некоторые из применений этого метода. Напр., наливши в сосуд M раствора $Ba(OH)_2$ и пропуская через него равномерный ток воздуха комнаты, по изменению электропроводности легко определить содержание CO_2 в ней; чувствительность этого способа настолько велика, что горение одной горелки Бунзена уже ясно сказывается в изменении электропроводности. Очевидно этот же метод применим и для определения вообще, кислых газов, как SO_2, HCN и т. д.

С другой стороны, применяя в качестве титрующей среды воздух с определенным содержанием CO_2, можно обратно этот метод применить для своеобразного электротитрования щелочей.

Выводы.

1. Разработан метод определения упругости паров летучих электролитов, пригодный для определения очень малых упругостей.

2. Проверена пригодность этого метода на определении упругости паров муравьиной и пропионовой кислоты при 18°, а также уксусной кислоты при 0°, 10°, 15° и 22°; попутно проверена константа диссоциации муравьиной кислоты при 18°.

3. Указан простой способ устройства электрического терморегулятора для установки с точностью до 0,01° в термостате определенной температуры, незначительно отличающейся от комнатной температуры.