

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ АНИЛИН—ТРЕХХЛОРИСТАЯ СУРЬМА

НАУМОВА А. С. и ЖИТКОВ С. Ф.

Система хлористая сурьма—анилин изучена Меншуткиным [3] методом термического анализа. Им было установлено наличие в системе пяти соединений хлористой сурьмы с анилином, причем три из них термически наиболее устойчивы и плавятся без заметного разложения. Кротковым [9] построены изотермы вязкости данной системы. Кривые проходят через максимум при 50 молекулярных процентах, указывая на образование только одного соединения $C_6H_5NH_2 \cdot SbCl_3$. Результаты изучения вязкости и плавкости показывают, таким образом, что данная система является примером систем, для которых показания диаграмм изученных свойств не одинаковы. Диаграмма плавкости констатирует наличие в системе пяти соединений, тогда как на кривой вязкости находит отражение лишь одно, термически более устойчивое, соединение.

Известно, что явления аналогичного порядка [1] имеют место не только в случае диаграмм указанных свойств, но и других, причем расхождения могут быть не только в отношении количества соединений, но и их состава [2,5]. Для того, чтобы обнаружить наличие в системе вновь получившихся соединений, необходимо изучение ряда свойств.

По мнению М. И. Усановича [6], кривые температурного коэффициента электропроводности дают указания на состав образующихся в системе соединений. Представляло интерес проследить, найдут ли отражение на диаграммах электропроводности и ее температурного коэффициента соединения, обнаруженные термическим анализом системы хлористая сурьма—анилин.

Экспериментальная часть

Объекты исследования тщательно очищались и сохранялись в запаянных ампулах. Анилин вначале сушился едким кали, затем металлическим натрием, над которым и перегонялся. Для работы отбиралась фракция с температурой кипения $180—181^\circ$ при 752 мм давления. Треххлористая сурьма получалась из пятихлористой путем восстановления металлической сурьмой. Полученная таким образом треххлористая сурьма очищалась перегонкой и последующим фракционированным вымораживанием в запаянных ампулах. Температура плавления $SbCl_3$ была равна $73.3^\circ C$.

Электропроводность измерялась обычным методом Кольрауша при $65^\circ C$ и при тех температурах (95° и 125°), при которых была изучена вязкость системы, чтобы иметь возможность сопоставить наши данные с данными предыдущих авторов.

Результаты измерения удельной электропроводности системы $SbCl_3—C_6H_5NH_2$ и величины ее относительного температурного коэффициента сведены в таблице 1 и графически представлены на рисунках 1 и 2.

Таблица 1

Мол. % SbCl ₃	Удельная электропроводность $\times 10^4$			Относительный температурный коэф. электро- проводн. $\frac{C_{95}}{C_{125}}$
	65°	95°	125°	
2.72	—	1.441	1.338	—2.38
4.44	2.863	3.672	3.780	13.82
13.52	—	14.453	23.265	20.32
18.67	—	18.110	32.451	26.39
31.15	4.907	19.460	44.070	42.15
36.60	3.658	19.790	49.000	49.34
42.75	2.832	19.560	55.930	61.98
49.57	4.065	23.710	74.27	71.08
53.58	—	32.67	93.94	62.51
61.79	13.42	55.52	125.10	41.78
63.35	14.63	62.62	139.60	40.98
66.54	20.84	73.86	154.10	36.21
76.15	48.88	132.08	203.50	18.02
87.75	83.89	132.70	183.90	12.86
96.69	72.50	87.58	110.30	8.52

Рисунок 1 показывает, что изотермы удельной электропроводности иррациональны и имеют вид аналогичный изотермам удельной электропроводности, полученным М. Усановичем [8] и Ф. Терпуговым [4] для системы AsCl₃ — (C₂H₅)₂O.

В области большего содержания хлористой сурьмы (рис. 1) кривые проходят через максимум, достигая при 125° значительных размеров

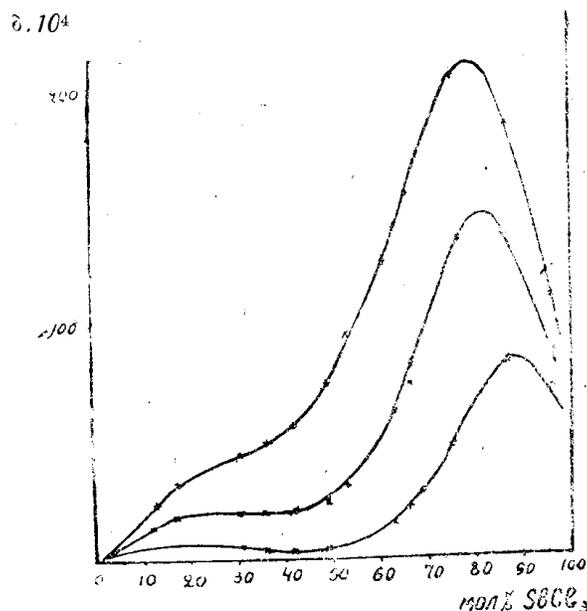


Рис. 1

($\sim 2 \cdot 10^{-2}$ обратных омов). При изменении температуры кривые удельной электропроводности подвергаются деформации. Перегиб, имеющийся на изотерме при 125°, с понижением температуры постепенно исчезает, превращаясь при 65° в размытый минимум, расположенный вблизи 50 молекулярных процентов. Это последнее является некоторым указанием на образование эквимолекулярного соединения между компонентами системы.

Кривая температурного коэффициента электропроводности (рис. 2) проходит через максимум при 50 мол. проц., т. е. отвечает ординате соединения $C_6H_5NH_2 \cdot SbCl_3$.

Чтобы проследить ход электропроводности вне зависимости от вязкости, мы, пользуясь данными Кроткова, произвели элиминирование влия-

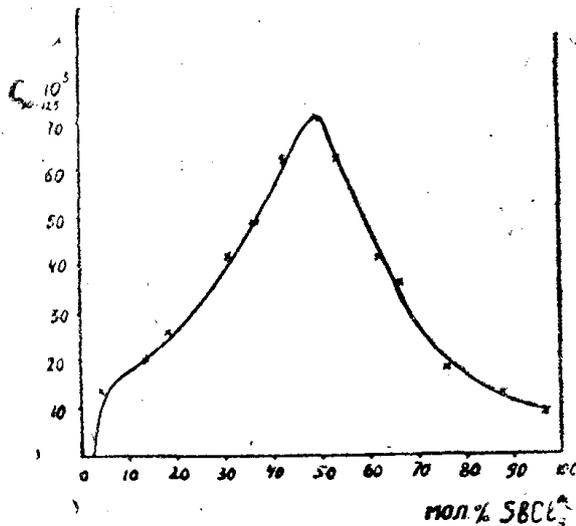


Рис. 2

ния этого фактора. Результаты вычислений даны в таблице 2 и графически изображены на рис. 3. Из рисунка следует, что изотермы исправленной электропроводности имеют плавный ход, указывая, таким образом, на существенное влияние вязкости, на ход изотерм электропроводности, которые при этом значительно искажаются.

Таблица 2

Мол. % $SbCl_3$	Исправленная электропроводность $\kappa \cdot \eta$	
	95°	125°
2.72	0.000001585	0.000003479
4.44	0.000003741	0.000001210
13.52	0.00004191	0.00001163
18.07	0.0001087	0.00002336
31.15	0.0002277	0.00006610
35.60	0.0003701	0.0001029
42.72	0.0005672	0.0001566
49.57	0.0008962	0.0002599
53.58	0.001202	0.0003382
61.79	0.001321	0.0003878
63.35	0.001315	0.0004050
66.54	0.001300	0.0004160
76.15	0.001109	0.0003866
87.75	0.0004909	0.0002207
96.69	0.0001752	0.00008172

На рисунках 4 и 5 изображены изотермы молекулярных электропроводностей (значения плотностей взяты из работы Кроткова). Кривая рис. 4 молекулярной электропроводности, рассчитанной на $SbCl_3$, как электролит

(таблица 3), имеет резко аномальный характер, подтверждая, следовательно, что в данных растворах электролитами являются комплексные сое-

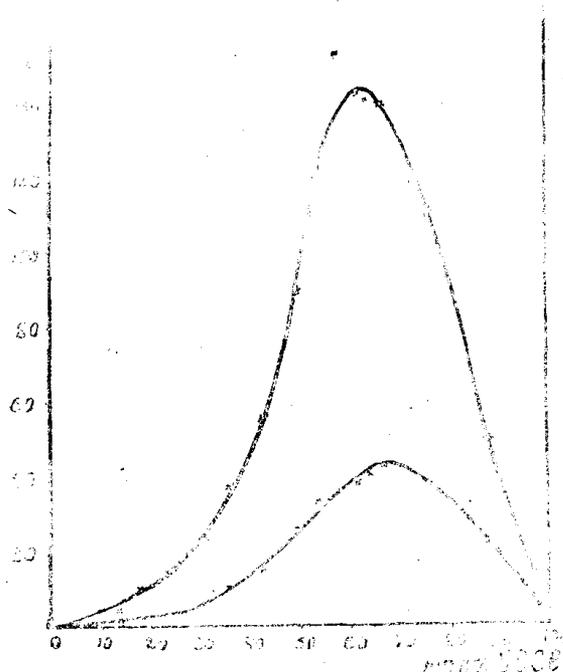


Рис. 3

динения, образующиеся в результате взаимодействия компонентов системы [7,10].

Таблица 3

Вес. % SbCl ₃	Молекулярная электропроводность			
	V _{95°}	ρ _{95°}	V _{125°}	ρ _{125°}
6.52	3498	0.5040	3644	0.4876
10.22	2167	0.5790	2254	0.8522
27.70	686.3	0.9919	709.9	1.6510
35.10	507.7	0.9195	524.1	1.7010
52.58	283.6	0.5518	291.2	1.2830
57.54	243.2	0.4813	250.9	1.2290
64.66	201.6	0.3843	206.3	1.1540
70.66	171.7	0.4071	176.4	1.3100
73.88	157.5	0.5346	162.5	1.5260
79.86	136.0	0.7552	140.0	1.7520
80.92	132.3	0.8287	136.2	1.9310
82.97	126.7	0.9358	130.9	2.017
88.67	110.4	1.4580	113.8	2.316
94.83	96.60	1.2820	96.60	1.777
98.62	88.90	0.7791	91.42	1.245

Изотермы молекулярной электропроводности, рассчитанные на анилин как электролит, представлены на рис. 5, а значения их сведены в таблицу 4.

Кривая рис. 5 имеет менее аномальный характер, плавно поднимаясь почти на всем своем протяжении.

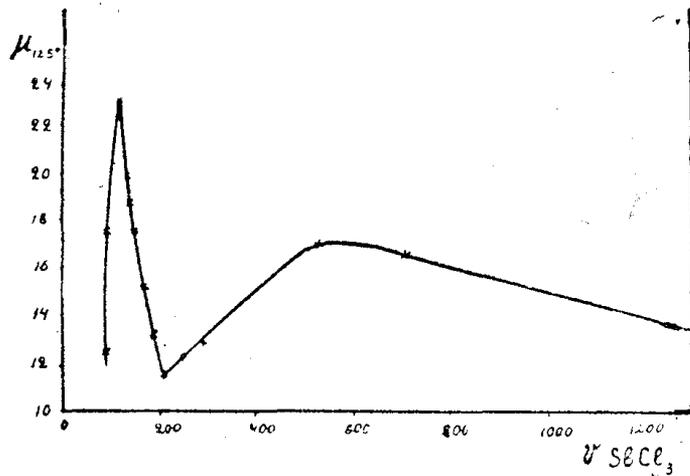


Рис. 4

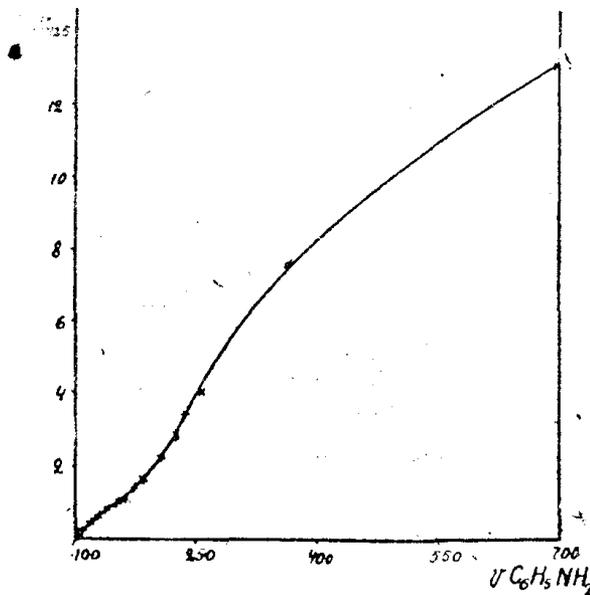


Рис. 5

Таблица 4

Молекулярная электропроводность

V_{95}°	μ_{95}°	V_{125}°	μ_{125}°
99.55	0.01435	103.7	0.01388
100.60	0.02689	104.7	0.03958
107.30	0.15500	110.0	0.2581
112.00	0.20290	115.6	0.3752
128.30	0.24600	131.7	0.5804
134.50	0.26610	138.7	0.6797
150.50	0.29430	154.0	0.8613
168.70	0.40000	173.3	1.2870
181.80	0.59390	187.5	1.7620
220.00	1.22200	226.5	2.8340
229.00	1.43400	235.6	3.2890
251.80	1.86000	260.2	4.0100
352.50	4.65300	363.4	7.3950
722.90	9.59300	743.8	13.6800
2594.00	22.72000	2665.0	36.3000

Из приведенных экспериментальных данных следует, что как на диаграмме удельной электропроводности, так и диаграмме ее температурного коэффициента, находит отражение наличие только одного наиболее устойчивого соединения состава $C_6H_5NH_2 \cdot SbCl_3$, тогда как, судя по диаграмме плавкости Меншуткина, можно было ожидать отражения еще одного, сравнительно прочного соединения ($SbCl_3 \cdot 2C_6H_5NH_2$), особенно на кривой температурного коэффициента электропроводности, на которой более полно и резко проявляется результат химического взаимодействия компонентов системы [6]. Все остальные соединения, установленные термическим анализом, на приведенных диаграммах „особых“ точек не дают.

Выводы

1. Изучена электропроводность системы $SbCl_3 - C_6H_5NH_2$ при 65° , 95° и 125° .
2. Молекулярная электропроводность, рассчитанная на $SbCl_3$, как электролит, имеет резко выраженный аномальный характер.
3. Кривая температурного коэффициента электропроводности проходит через максимум при 50 молекулярных процентах, указывая на существование в системе соединения $C_6H_5NH_2 \cdot SbCl_3$, наличие которого находит отражение и на изотермах электропроводности в виде изменяющегося и смещающегося с температурой минимума.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков—Введение в физико-химический анализ, стр. 336, 1940.
2. Б. П. Кондратенко—ЖОХ, 4, стр. 246. 1934.
3. В. Н. Меншуткин—ЖРХО, 44, стр. 1128. 1928.
4. Ф. И. Терпугов.—ЖОХ, 2, стр. 863. 1932.
5. М. И. Усанович—ЖФХ, 6, стр. 923. 1935.
6. М. И. Усанович.—Протоколы заседаний Ленинград хим. общ. за 1932 г. стр. 25; тр. VI менделеевского съезда, II, вып. 2, стр. 174.
М. И. Усанович и Ф. Терпугов.—ЖОХ, 2, стр. 447. 1932 г.
М. И. Усанович—ЖОХ, 11, стр. 773. 1941.
7. М. Усанович.—Докл. Акад. Наук СССР, 1, стр. 518. 1935.
8. М. Усанович.—Zeitschr. phys. chem. A. 140. 429 1929.
9. Kurnakov N. S.—Zeitschr. f. anorg. u. allgem. chem. 135. 81. 1924.
10. Rabinowitch—Zeitschr. phys. chem. 99. 338. 1921. 99, 443. 1921.