

М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, А. Г. Еганян, А. М. Кочарян

Электропроводности концентрированных растворов гидроокисей натрия и калия, их карбонатов и смесей $\text{NaOH} + \text{KOH}$ при 25°C

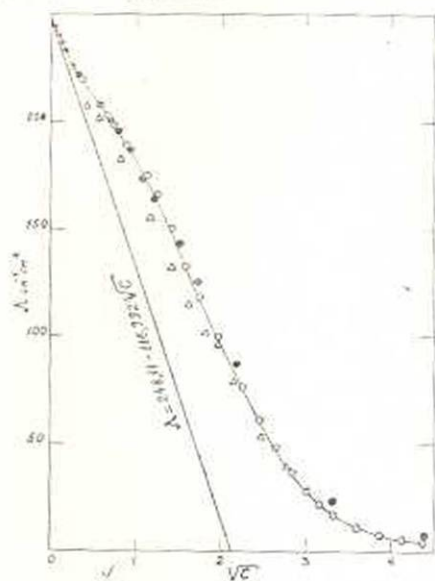
Изучение электропроводности концентрированных щелочных растворов представляет как теоретический, так и практический интерес. Число работ в этом направлении небольшое. В международной критической таблице [1] даются интерполяционные значения электропроводности некоторых концентрированных щелочных растворов. Мета, Кабади и Шет [2] определили электропроводность 1—10 Н растворов NaOH и KOH при 30°C и указывают, что их данные совпадают с данными таблицы. С другой стороны, значения по электропроводности для растворов NaOH , определенные Строковым [3] и Даркеном [4] при 25°C , ниже данных, приведенных в МКТ. Данные же Даркена не совпадают с данными Строкова. Из приведенных литературных данных видно, что удельная электропроводность растворов NaOH и KOH проходит через максимум. Однако имеющиеся материалы недостаточно удовлетворительны для количественных расчетов и не дают полного представления о зависимости электропроводности от концентрации.

В настоящей работе сопоставлены данные по электропроводности растворов NaOH при 25°C , полученные авторами, с данными Строкова и Даркена. Так как Даркен и Меер изучали только лишь несколько концентраций растворов KOH , то сопоставление в этом случае не имеет смысла. Следует указать, что наши значения по электропроводности растворов Na_2CO_3 (без внесения поправки на гидролиз) совпадают с данными Строкова. Измерения же электропроводности растворов K_2CO_3 и смесей $\text{NaOH} + \text{KOH}$, насколько нам известно из литературы, почти не производились.

Экспериментальная часть. Измерение электропроводности производилось в аппарате переменного тока, состоящего из двух частей: генератора на 1000 пер./сек. и усилителя, питающихся от одного и того же первичного переменного напряжения. Диапазон вторичного переменного напряжения дает возможность регулировать напряжение от 0 до 6 вольт. Аппарат сконструирован преимущественно для ячеек с малым сопротивлением. Был использован мост МВЛ-47. При вычислении электропроводности растворов NaOH и KOH введена поправка

на содержание карбонатов в них. В случае же Na_2CO_3 и K_2CO_3 введена поправка на гидролиз [5].

Обсуждение опытных данных. На фиг. 1 сопоставлены данные по электропроводности для растворов NaOH при 25°C , полученные авторами, с данными Строкова и Даркена. Данные Даркена и Меера (черные кружки) для разбавленных растворов и Строкова (треуголь-



Фиг. 1.

ники) — для концентрированных совпадают с нашими данными (светлые кружки). Литературные данные для разбавленных растворов NaOH представлены на фигуре в виде звездочек. Прямая же вычислена на основании уравнения Дебая — Гюккеля — Онзегера. Надо заметить, что Даркен и Меер изучали преимущественно разбавленные, а Строков — концентрированные растворы, причем ими не введена поправка на содержание CO_3^{2-} . Можно сказать, что кривая, начерченная на основании наших данных, дает полную зависимость между электропроводностью и концентрацией растворов NaOH при 25°C . Из фигуры видно, что отклонения от предельного теоретического выражения Дебая — Гюккеля — Онзегера являются „первого типа“.

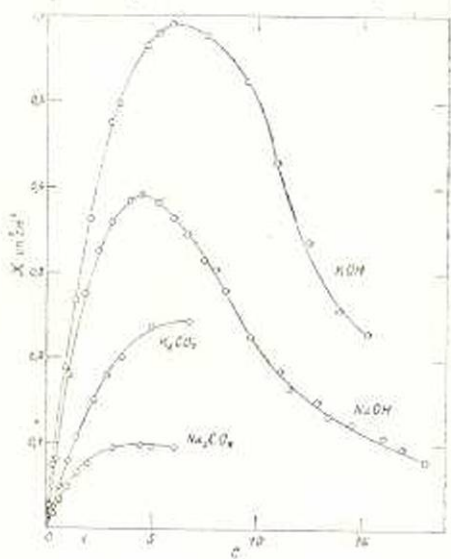
В настоящее время установлено, что вообще расхождений не могут быть устранены эмпирическими поправками [6] или поправками, предложенными Усановичем [7] за счет вязкости среды. Для данного случая такого типа поправки не могут быть введены, ввиду того, что кривая в области концентрации растворов выше 0,5 Н имеет S-образную форму с явными точками перехода при 4,5 Н.

Кроме того, детальное изучение изменения наклона кривой показывает, что при концентрациях 0,5, 1, 4,5 и 9 Н, повидимому, происходят структурные превращения в растворах.

Значения удельных электропроводностей растворов NaOH , KOH , Na_2CO_3 и K_2CO_3 обобщены в таблице 1. Зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора показана на фиг. 2. Из фигуры видно, что кривые удельной электропроводности растворов NaOH и KOH проходят через заостренный максимум: первая при 4,5 Н, а вторая при 6 Н. Кривая удельной электропроводности растворов Na_2CO_3 проходит через расплывчатый максимум при концентрации 4,5 Н. Кривая же раствора K_2CO_3 не имеет определенного максимума.

Появление максимума на кривой удельная электропроводность — концентрация является одним из интересных вопросов электрохимии

растворов [8]. Подробное изучение этого явления связано с выяснением природы сил, которые определяют взаимодействие между ионами с одной стороны, и электролитом с растворителем — с другой [9, 10, 11, 12]. Согласно Курнакову [13], максимальное значение электропроводности вообще указывает на наличие химического взаимодействия и образования химических соединений в растворе. Как видно из фиг. 2, ход кривых удельной электропроводности зависит от вида аниона. Максимумы же кривых для NaOH и Na_2CO_3 имеют одинаковое значение, т. е. зависят от катиона. По всей вероятности, то же самое можно сказать и относительно растворов KOH и K_2CO_3 . Таким образом, при рассмотрении вопроса максимума надо выдвигать на первый план электрические силы взаимодействия. По мнению авторов, здесь химические соединения можно представить в виде ионных пар [12], в результате чего удельная электропроводность постепенно падает. Однако нельзя утверждать, что тут не играют роли силы взаимодействия другого типа. Повидимому, изменение степени гидратации (объемный эффект) и изменение диэлектрической постоянной влияют на электропроводность в области концентраций до максимума.



Фиг. 2.

На фиг. 3 показана разность эквивалентных электропроводностей катионов и анионов. Из кривой $\Lambda_{\text{KOH}} - \Lambda_{\text{NaOH}}$ видно, что разность между ионными электропроводностями катионов для 4—5 Н растворов равна $35-40 \text{ ом}^{-1} \text{см}^2$, т. е. в два раза больше, чем в случае разбавленных растворов. При концентрации раствора 0,5 Н разность $\lambda_{\text{K}^+} - \lambda_{\text{Na}^+}$ равна $22 \text{ ом}^{-1} \text{см}^2$, что близко к значениям для бесконечно разбавленных растворов. Интересно, что разность между ионными электропроводностями OH^- и $1/2 \text{ CO}_3^{2-}$ увеличивается с разбавлением растворов и при концентрации 0,5 Н, $\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{1/2 \text{ CO}_3^{2-}}$ равна $140 \text{ ом}^{-1} \text{см}^2$. Взяв λ_{OH^-} равной $198 \text{ см}^{-1} \text{см}^2$ [14], получаем ионную электропроводность для $1/2 \text{ CO}_3^{2-}$, равной $58 \text{ ом}^{-1} \text{см}^2$. Эта величина на $11 \text{ ом}^{-1} \text{см}^2$ ниже, чем определенная Монком [5].

Выше было отмечено, что для одного и того же аниона ход кривой электропроводности не зависит от вида катиона, несмотря на различие в их подвижностях. Поэтому изучение вопроса аддитивности электропроводности NaOH и KOH в концентрированных растворах весьма интересно.

В таблице 2 приведены опытные данные электропроводности растворов NaOH наряду с KOH .

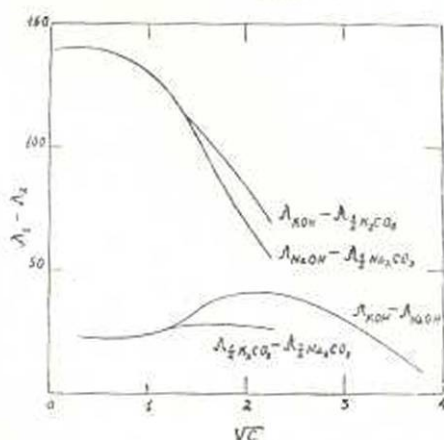
Таблица 1

Удельные электропроводности концентрированных щелочных растворов при 25°C

NaOH		KOH		Na ₂ CO ₃		K ₂ CO ₃	
норм.	ом ⁻¹ см ⁻¹	норм.	ом ⁻¹ см ⁻¹	норм.	ом ⁻¹ см ⁻¹	норм.	ом ⁻¹ см ⁻¹
18,48	0,081	14,96	0,245	5,28	0,0361	6,96	0,243
16,88	0,094	14,22	0,259	5,02	0,0379	5,00	0,241
16,00	0,111	13,80	0,278	4,46	0,0390	3,40	0,300
14,52	0,124	12,51	0,328	3,84	0,0502	2,83	0,179
12,87	0,150	11,00	0,338	3,45	0,0300	2,16	0,140
11,64	0,145	9,82	0,446	3,22	0,0343	1,90	0,129
11,12	0,184	9,14	0,434	2,44	0,0383	1,41	0,103
9,76	0,225	7,95	0,528	1,85	0,0742	0,98	0,0747
8,48	0,279	7,02	0,548	1,36	0,0623	0,746	0,0501
8,03	0,304	5,74	0,519	0,86	0,0455	0,54	0,0455
7,50	0,316	4,11	0,479	0,718	0,0401	0,138	0,0374
6,64	0,345	2,51	0,369	0,536	0,0309	0,316	0,0307
5,49	0,376	1,50	0,247	0,346	0,0224	0,231	0,0214
5,26	0,383	0,711	0,153	0,250	0,0179	0,111	0,0134
4,49	0,342	0,55	0,10	0,0475	0,00448	0,049	0,0049
4,01	0,346	0,351	0,078				
3,83	0,382	0,280	0,062				
3,11	0,360						
2,38	0,345						
1,79	0,275						
0,99	0,1825						
0,401	0,0811						
0,320	0,0660						
0,120	0,0262						

Здесь C_{NaOH} и C_{KOH} — концентрации отдельных компонентов, $\chi_{\text{изм.}}$ — измеренная удельная электропроводность смеси, а χ_1 — удельная электропроводность, вычисленная на основании выражения

$$\Lambda_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}} + \Lambda_{\text{KOH}} C_{\text{KOH}} = \chi_1 \cdot 1000. \quad (1)$$



Фиг. 3.

Здесь Λ — эквивалентная электропроводность каждого компонента, вычисленная по закону независимого движения ионов. Как и следовало ожидать, вычисленное значение удельной электропроводности смеси выше, чем его измеренное значение. Причина заключается в том, что в уравнении (1) не учитывается влияние суммарного заряда всех катионов на движение ионов. Вероятность нахождения в ионной атмосфере положительных зарядов, Na^+ и K^+ ионов, одинаково. Таким

образом, при вычислении эквивалентной электропроводности компонентов надо иметь в виду суммарную концентрацию раствора.

Пусть a будет число молекул NaOH , а b — число молекул KOH в одном см^3 раствора. Допустим, что каждый ион Na^+ участвует в электропроводности среди $a+b$ диссоциированных молекул NaOH , а каждый ион K^+ — среди $a+b$ молекул KOH . Обозначим удельную электропроводность $a+b$ молекул NaOH через χ°_{NaOH} и $a+b$ молекул KOH — χ°_{KOH} . Ввиду того, что в растворе имеются a молекул NaOH и b молекул KOH , то удельная электропроводность смеси будет равна

$$\frac{\chi^\circ_{\text{NaOH}} a}{a+b} + \frac{\chi^\circ_{\text{KOH}} b}{a+b} = \chi, \quad (2)$$

Выражая число молекул их концентрациями, получаем следующее выражение:

$$\frac{\chi^\circ_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}}}{C^*} + \frac{\chi^\circ_{\text{KOH}} C_{\text{KOH}}}{C^*} = \chi \quad (3)$$

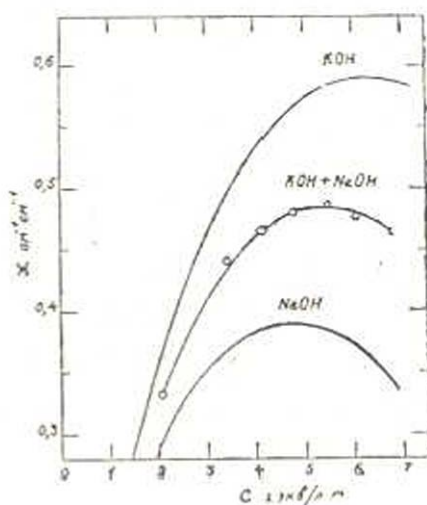
или

$$\Lambda^\circ_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}} + \Lambda^\circ_{\text{KOH}} C_{\text{KOH}} = \chi \cdot 1000, \quad (4)$$

где χ° и Λ° — удельная и эквивалентная электропроводность каждого компонента при суммарной концентрации смеси C^* .

В таблице 2 приведены электропроводности смесей $\text{NaOH} + \text{KOH}$, вычисленные из уравнения (4). Как видно, теоретические значения хорошо совпадают с экспериментальными данными, что показано также графически на фиг. 4. Кривая $\text{NaOH} + \text{KOH}$ получена согласно уравнения (4), а кружками указаны экспериментальные данные.

В заключение отметим, что если зависимость между удельной электропроводностью и концентрацией компонентов прямолинейная, то уравнения (1) и (4) дают одни и те же значения удельной электропроводности смесей. Ввиду того, что прямолинейной зависимости вообще не наблюдается, то для правильной ориентировки исследования в области аддитивности электропроводности ионов применение уравнения (4) более удовлетворительно, чем уравнения (1).



Фиг. 4.

Таблица 2

Удельные электропроводности смесей NaOH+KOH при 25°C

C_{NaOH}	C_{KOH}	C'	$\% NaOH$	$\% KOH$	$\%_{\text{изм.}}$	$\%_{\text{теор.}}$	$\% (I)$
3,22	3,47	6,79	0,344	0,588	0,465	0,464	0,850
2,90	3,12	6,11	0,366	0,580	0,477	0,480	0,832
2,66	2,78	5,44	0,382	0,584	0,485	0,485	0,801
2,32	2,43	4,75	0,390	0,560	0,480	0,47	0,740
1,93	2,03	4,07	0,386	0,548	0,465	0,463	0,695
1,66	1,74	3,40	0,383	0,494	0,440	0,33	0,621
0,996	1,04	2,03	0,295	0,352	0,333	0,333	0,410

Выводы

1. Изучены электропроводности различных растворов NaOH, KOH, Na_2CO_3 и K_2CO_3 до состояния насыщения при 25°C.

2. Изучены электропроводности смесей NaOH+KOH и показано, что явление аддитивности электропроводности компонентов можно выразить уравнением

$$\Lambda^{\circ}_{NaOH} C_{NaOH} + \Lambda^{\circ}_{KOH} C_{KOH} = \Sigma 1000,$$

где Λ° — эквивалентная электропроводность каждого компонента, вычисленная при суммарной концентрации смеси.

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 12 V 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. International Criticale Tables 6, 254.
2. Hetha, Kabad, Sheth. Chem. Abstr. 40, 5321 (1946).
3. Строчков, Мусяков, Меламед, Прокофьева. О химических процессах при получении окиси алюминия по методу спекания. Г. И. Прикладной химии, 32, 95 (1940).
4. Darken, Meer. J. Am. Chem. Soc. 64, 621 (1942).
5. Monk. J. Chem. Soc. 429 (1949).
6. Rifson, Hasfed. J. Chem. Phys. 16, 11 (1948).
7. Усанович. ЖФХ, 7, № 6, 871 (1936).
8. Campbell, Gray, Kartzmark. Can. J. Chem. 31, 617 (1953).
9. Финкельштейн. ЖФХ, 7, № 6, 742 (1936).
10. Усанович. ДАН СССР, № 7—8, 518 (1935).
11. Семенченко. ЖПФХО, 56, 541 (1925).
12. Bjerrum. Dansk. Vid. Selsk. Mat.-fys. Medd. 7, № 9 (1926).
13. Наумова. ЖОХ, 9, 1435 (1949).
14. Глестон. Введение в электрохимию. Москва, 1951, стр. 82.

Մ. Գ. Մանվելյան, Տ. Վ. Բրմոյան, Ս. Գ. Եզանյան, Ս. Մ. Բոչարյան

ԽԻՏ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՅՆԵՐԻ ԵՎ $\text{NaOH} + \text{KOH}$ ԽԱՈՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶՆՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ 25°C -ՈՒՄ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Որոշվել է NaOH -ի, KOH -ի, Na_2CO_3 -ի, K_2CO_3 -ի լուծույթների, ինչպես նաև $\text{NaOH} + \text{KOH}$ խառնուրդների էլեկտրահաղորդականությունը 25°C -ում: Ցույց է տրվել, որ NaOH -ի λ -ը C կորն ունի բարդ բնիշագրանցման չորս կետերով, ընդ որում Գյուրա — Հյուբերի թեորեմից չեզուր խիտ լուծույթների դեպքում չի կարելի վերացնել ուղղումներով: Հեղինակների կարծիքով, λ — C կորերում գոյություն ունեցող մաքուրում կետերի նիմնական պատճառ էլեկտրատառիկ ուժերի փոփոխությունն է իոնների միջև, համանարար խոնական զույգերի տաճացումը:

Տրվել է $\text{NaOH} - \text{KOH}$ խառնուրդ լուծույթների էլեկտրահաղորդականությունն (λ°) արտահայտող հետևյալ նոր հավասարումը

$$\lambda_1 C_1 + \lambda_2 C_2 = \lambda \cdot 1000,$$

որը տարբերվում է սովորական զամառային հավասարումից նրանով, որ λ_1 և λ_2 միևնույն չափերից են ոչ թե C_1 և C_2 կոնցենտրացիա ունեցող կոմպոնենտների էլեկտրահաղորդականությունը, այլ յուրաքանչյուր կոմպոնենտի էլեկտրահաղորդականությունը խառնուրդի ընդհանուր $C_1 + C_2$ կոնցենտրացիայի համար: Փորձական տվյալները համընկնում են նոր հավասարումից հաշվված արժեքների հետ և, բնդանկատակր, խիտ տարբերվում են սովորական հավասարումից հաշվված արժեքներից: Նոր հավասարումն ունի բնդաներական բնույթ, իսկ սովորական հավասարումը դրա մտանավոր զեղքն է: