

П. КРИП'ЯКЕВИЧ

Студент IV курсу хімічного ф-ту

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ПРОВІДНІСТЬ І МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ

Електролітичні системи, тобто суміші, провідність яких обумовлена переносом іонів, можна розглядати — як всякі інші хімічні системи — з двох точок зору: фізичної і хімічної.

У першому випадку нас цікавлять процеси, що відбуваються в системі (наприклад, електростатична взаємодія), **незалежно** від хімічної природи об'єктів, що беруть участь у цих процесах, в другому — наше завдання: визначити молекулярний стан системи та вплив хімічної природи компонентів на характер системи. Ясно, що повна теорія електролітичної провідності повинна бути синтетичною, тобто вона повинна враховувати як фізичну, так і хімічну точку зору; одночасно вона повинна бути універсальною — застосованою до всіх провідних систем. Однак при сучасному стані знань остання умова не виконується: створення повної теорії можливе тільки для сумішей, хімічна природа яких проста, наприклад для розведених водних розчинів іонних речовин; в системах цього типу походження іонів та їх природа нам відомі, а вплив розчинника на провідність має тільки другорядне значення.

Інша справа в випадку концентрованих і неводних розчинів, розтопів, багатокомпонентних систем. Внаслідок проявлення міжмолекулярної взаємодії хімічна природа цих систем надто складна, щоб можна було розглядати електростатичну взаємодію між іонами; тут необхідне попереднє вивчення молекулярного стану, тобто встановлення — які іони, молекули та комплекси знаходяться в суміші.

Міжмолекулярна взаємодія в електролітичних сумішах може здійснюватися як між однаковими, так і між різними молекулами. Взаємодія між однаковими молекулами (асоці-

ація) має вплив на провідність індивідуальних рідин і деяких бінарних систем, але її значення відносно невелике.

Значно більше поширеною і важливішою є взаємодія між різними молекулами. Вона проявляється особливо яскраво в провідних системах, компоненти яких в індивідуальному стані не дисоційовані на іони і не проводять, або проводять дуже погано (питома електропровідність $\kappa < 10^{-5}$ обернених омів). Класична теорія електролітичної дисоціації пояснювала виникнення провідності в сумішах цього типу розпадом молекул одного компонента (електроліта) на іони; другий компонент (розчинник) — згідно з цією теорією — не взаємодіє з електролітом, тільки грає роль діелектричного середовища. В протилежність цьому нові дослідження електролітичної провідності (зокрема молекулярної) показали (1), що провідність зв'язана з розпадом на іони не молекул одного компонента, а комплексів, які утворюються з молекул різних компонентів. Значить, необхідною умовою виникнення провідності в системах з непровідних компонентів є міжмолекулярна взаємодія.

Щоб між молекулами утворилася іоногенна сполука, взаємодія мусить бути досить інтенсивною. Одних тільки сил Ван-дер-Ваальса для цього не вистачає: крім них необхідна участь хімічних сил, як це має місце, наприклад, при утворенні молекулярних сполук з новими валентними станами $[(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3]$ або з наявністю водневого зв'язку $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$. В більшості випадків взаємодію цього типу можна розглядати також як кислотно-основну.

Сучасні погляди на суть кислотно-основної взаємодії відрізняються від класичних (2). Теорія Бренстеда вважає кислотами донори протонів (наприклад, CH_3COOH), а основами — їх акцептори (наприклад NH_3). Факт, що багато речовин мають кислотні властивості, хоч не містять протона, привів Льюїса до висновку, що кислотою може бути всякий акцептор електронної пари (наприклад BCl_3), а не тільки протонівмісна речовина. (Основою вважає Льюїс донор електронної пари; це поняття в порівнянні з термінологією Бренстеда не змінилося, бо донор електронної пари є акцептором протона). За Усановичем поняття кислоти ще ширше: це кожний донор катіона і акцептор аніона.

В порівнянні з класичними ці нові поняття кислоти та основи характеризуються відносністю: кислотні чи основні властивості не зв'язані з певними категоріями сполук; кожна сполу-

ка в індивідуальному стані амфотерна, — вона може проявляти свої кислотні властивості в присутності основи і основні в присутності кислоти. Так, приміром, слабка кислота може поводитися в присутності сильнішої як основа.

Взаємодія між кислотою та основою тим сильніша, чим більше відрізняються кислотно-основні властивості цих речовин. Про силу взаємодії можемо судити з тривкості утворених молекулярних сполук — солей, а тому, що солі іонізовані — по електропровідності систем кислота — основа.

В останні роки зв'язок електропровідності та інших властивостей з кислотно-основною взаємодією досліджено на багатьох системах з компонентами дуже різнорідної хімічної природи.

Для дослідження застосовується тепер, головним чином, метод фізико-хімічного аналізу: системи розглядаються по можливості в найширшому інтервалі концентрацій; числові значення різних властивостей зображуються як функції складу; на основі ходу функцій роблять висновки про характер взаємодії в системі (4, стор. 364—366). Якщо сполука між компонентами настільки тривка, що в рідкому стані не дисоціює на компоненти, криві «склад — властивість» характеризуються наявністю особливої точки, що відповідає складові сполуки (раціональна система). У випадку електропровідності ця особлива точка являє собою найчастіше або максимум (рис. 1а), або мінімум, розміщений між двома максимумами (рис. 1б). Якщо сполука в рідкому стані частково розпадається на компоненти, то абсциса особливої точки відхиляється від складу сполуки (ірраціональна система).

Розглянемо приклади провідних систем з міжмолекулярною взаємодією. Матеріал поділений на дві частини: в першій мова йде про системи з кислотно-основною взаємодією, в другій — про системи з складними типами взаємодії (комплексоутворен-

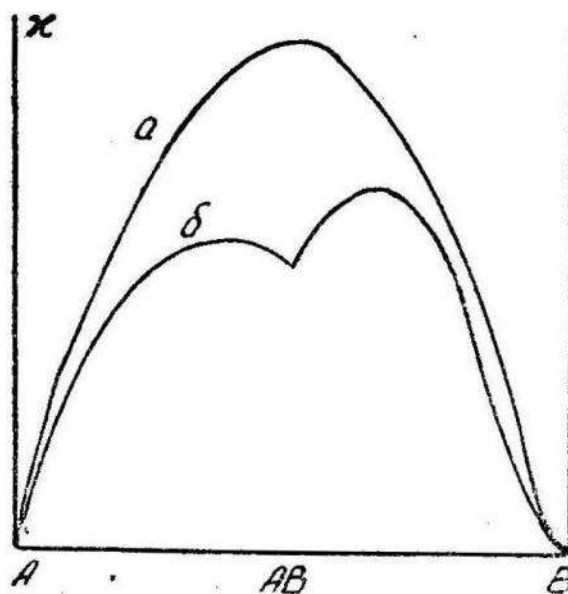


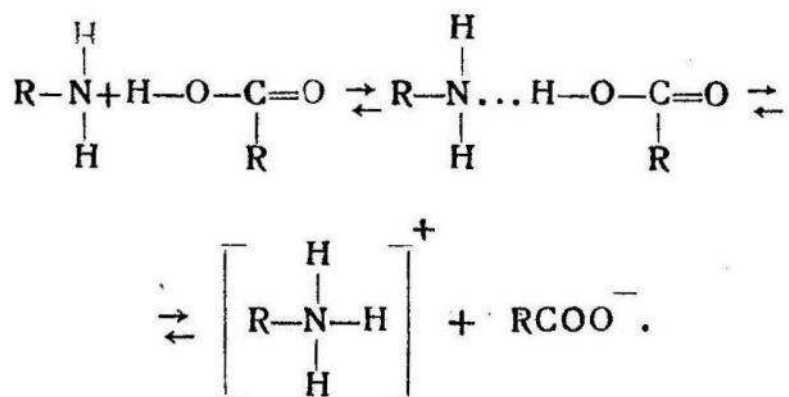
Рис. 1. Питома електропровідність раціональної системи [(4), стор. 391].

ня, асоціація, сольватація). Системи в першій частині упорядковані за хімічною природою кислот у такій послідовності: 1) органічні кислоти, 2) мінеральні кислоти, 3) вода як кислота, 4) галогеніди типу AlCl_3 , 5) апротонні похідні CH_3COOH , 6) галогени як кислоти.

І. СИСТЕМИ З ПРОЯВЛЕННЯМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

1. Системи з органічними кислотами

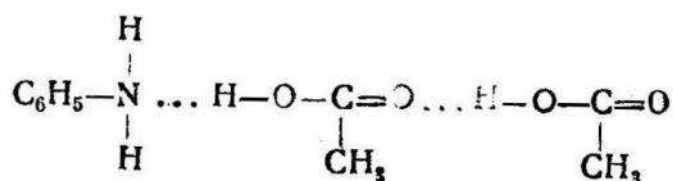
В системах органічна кислота—амін (4, стор.стор. 392—396) ізотерми питомої електропровідності являють собою криві з максимумом, який відповідає різним концентраціям. Провідність суміші досягає порядку 10^{-3} до 10^{-2} обернених омів, що вказує на сильну взаємодію, зв'язану з утворенням іоногенних сполук (провідності компонентів в індивідуальному стані — величини порядку 10^{-8} до 10^{-6} об. ом.). Взаємодію можна виразити рівнянням:



В цій реакції амін як донор електронної пари грає роль основи: його молекула прилучає протон і переходить в іон заміщеного амонію.

Максимум на ізотермі може відповідати складові утвореної молекулярної сполуки, як, наприклад, в системі бензойна кислота — анілін (відношення молярних концентрацій компонентів дорівнює 1, значить, склад сполуки $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$). Але це зустрічається не всюди: в багатьох системах маємо справу з частковим термічним розкладом сполуки при температурі дослідження. Ізотерма провідності системи оцтова кислота—анілін, визначена при кімнатній температурі, має ірраціональний максимум, так що виключно на її основі не можемо судити про склад сполуки. Однак, коли визначити провідність цієї

системи в ширшому інтервалі температур, виявляється (рис. 2), що при пониженні температури крива набирає вигляду, характерного для раціональних систем: на ній появляється злом, який коло 0° переходить у мінімум — при молярному відношенні $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = 2 : 1$. Значить, при $t < 0^\circ$ стійка сполука $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$. Цей результат підтверджується визначенням в'язкості системи: при 0° ізотерма η проходить через різкий максимум, що відповідає поданому складові. Сполука являє собою продукт прилучення молекули основи $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ до оцтової кислоти, яка знаходиться ймовірно в асоційованій (димерній) формі:



Невелика тривкість сполуки при вищих температурах обумовлена тим, що між аніліном і оцтовою кислотою діє порівняно слабкий водневий зв'язок (42): гідроксильний атом водню ще досить сильно зв'язаний з кислотою. В міру пониження температури зв'язок $\text{O}-\text{H}$ послаблюється, і водень переходить до молекули $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; сполука набуває іонного характеру та стабілізується.

Методами визначення електропровідності і в'язкості доведено, що, крім амінів, основні властивості можуть проявляти

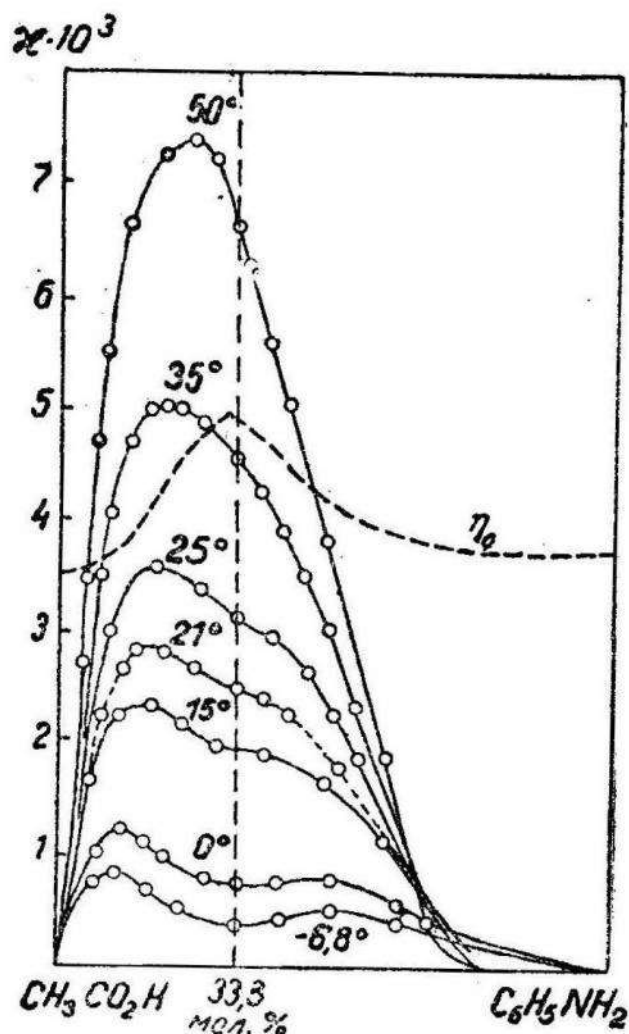


Рис. 2. Питома електропровідність системи оцтова кислота — анілін (4).

і інші речовини, молекули яких є донорами електронної пари, наприклад, нітробензол (33), естри (34), вода (35; 36).

2. Системи з мінеральними кислотами.

В останні роки вивчено ряд систем, що містять найсильнішу мінеральну кислоту перхлоратну, — а саме системи з H_2SO_4 , CCl_3COOH , CHCl_2COOH , CH_2ClCOOH , CH_3COOH і H_2O .

Обидва компоненти системи $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ є в індивідуальному стані досить добрими провідниками ($\kappa_{\text{HClO}_4} = 0,004$; $\kappa_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,010$ об. ом.). Ізотерма провідності (4, стор. 391) має вигляд кривої з максимумом (рис. 3а); такий хід ізо-

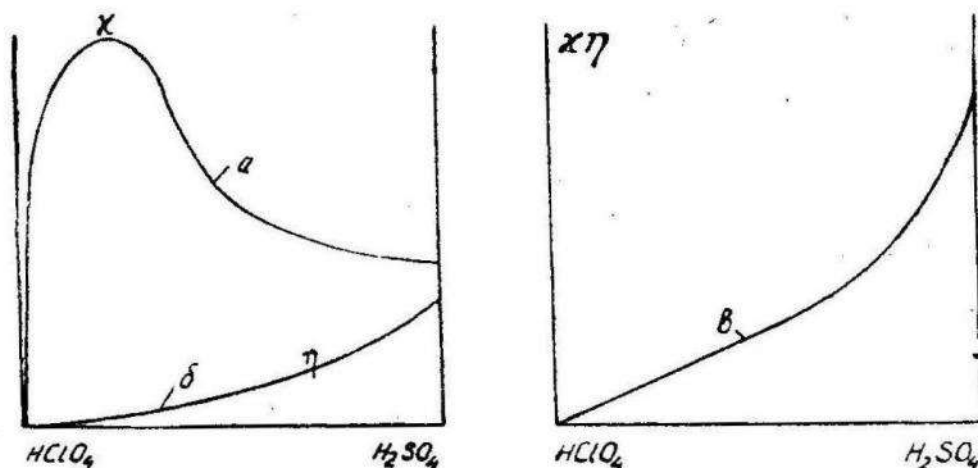


Рис. 3. Система без взаємодії [(4), стор. 391].

терми може бути обумовлений не тільки утворенням сполуки, але й певним співвідношенням в'язкостей окремих компонентів [в'язкість компонента з вищою провідністю вища (32)]. Щоб переконатися, яка причина виникнення максимуму, необхідно виправити ізотерму провідності системи на в'язкість, тобто побудувати криву для $\kappa\eta$: якщо максимум був обумовлений утворенням сполуки, він залишається і на кривій $\kappa\eta$; якщо його причиною є в'язкість, він при виправленні зникає. Виправлення ізотерми провідності системи $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ дає криву, що монотонно спадає від більшої величини $\kappa\eta$ до меншої (рис. 3 в). Це означає, що провідність системи залежить тільки від провідностей і в'язкостей окремих компонентів і що взаємодія відсутня. Такий висновок підтверджується також самим ходом ізотерми в'язкості (рис. 3 б):

крива, випукла до осі складу, характерна для систем з не-взаємодіючими асоційованими компонентами, які при змішанні розпадаються на прості молекули. Відсутність взаємодії в системі $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ можна пояснити тим, що ці речовини є кислотами, близькими по силі, а для утворення сполуки необхідна сильніше виражена протилежність кислотно-основних властивостей.

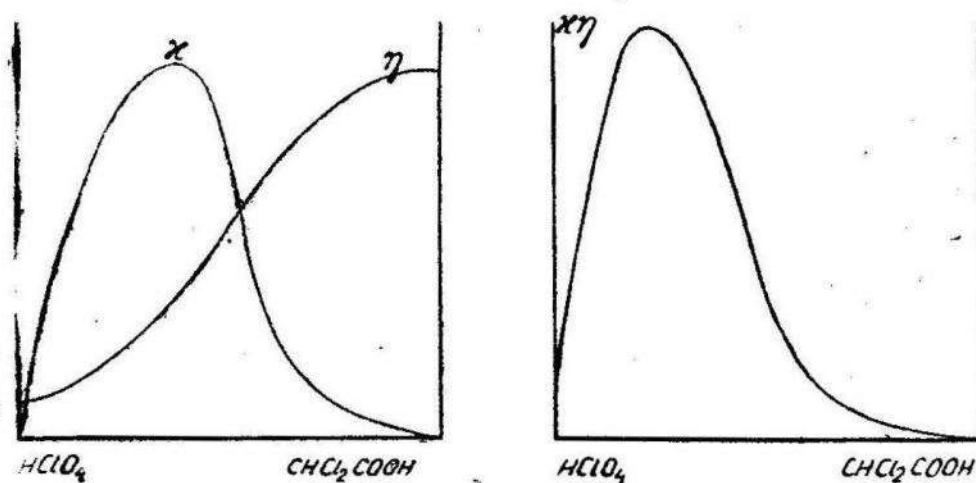


Рис. 4. Система з взаємодією між компонентами (6).

Система $\text{HClO}_4\text{—CCl}_3\text{COOH}$ (5) поводить ся аналогічно до попередньої, бо CCl_3COOH є, як і H_2SO_4 , сильною кислотою. Інший характер має взаємодія між HClO_4 і CHCl_2COOH (6). Хід ізотерми χ тут аналогічний як при H_2SO_4 , але в'язкість змінюється інакше: крива η не є випукла до осі складу, а лише перегинається (рис. 4). Це впливає на ізотеру виправленої електропровідності: крива $\chi\eta$ зберігає максимум, що вказує на наявність сполуки між компонентами. Також у системах із CH_2ClCOOH (7) та CH_3COOH (8) компоненти взаємодіють; це цілком зрозуміло, бо CH_2ClCOOH і CH_3COOH є кислотами, слабшими за CHCl_2COOH , і можуть легше грати роль основ відносно HClO_4 .

Ще сильніше проявляється взаємодія між HClO_4 і H_2O . Роль води при взаємодії з кислотами була виявлена Ганцшом і Вернером. Ганцш (2) показав, що в водних розчинах кислот електролітом служить не кислота, а продукт прилучення до неї основи (води), тобто гідрат:



аналогічно



Чим сильніші кислота і основа, тим стійкіша сіль; тому сполука HClO_4 з H_2O повинна бути більше стійкою від сполук HClO_4 з кислотами. Це підтверджується вже ходом самої ізотерми κ — без виправлення її на в'язкість (9): крива має мінімум (між двома максимумами), який відповідає сполуці $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

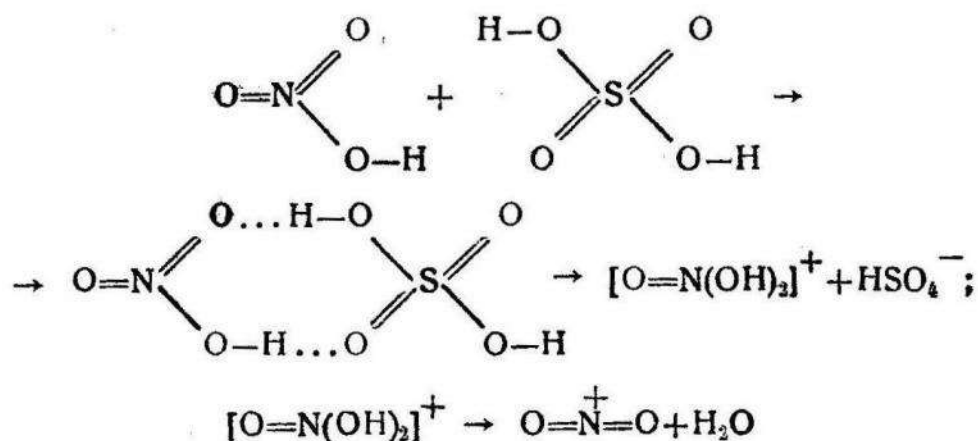
Сульфатна кислота близька по силі до HClO_4 і CCl_3COOH , тому в сумішах з ними вона не проявляє взаємодії, тільки розпад власних асоціатів (див. вище). H_2SO_4 утворює сполуки тільки з слабшими кислотами, які можуть відносно неї бути основами. Аналогічними методами, як для систем з HClO_4 доведено, що H_2SO_4 взаємодіє з CHCl_2COOH , HNO_3 (1, стор. 105), CH_2ClCOOH і CH_3COOH (10), а також з H_2O (17; 4), етиловим ефіром, анізолом, нітробензолом і піридином (1, стор. 98—105). На склад утворених сполук указують максимум η , мінімум κ та особливі точки (максимум, мінімум, перегин) кривої температурного коефіцієнта питомої провідності $\alpha = \frac{\kappa_2 - \kappa_1}{t_2 - t_1}$. [Застосування величини α

основується на тому, що ріст провідності з температурою неоднаковий для окремих компонентів і сполуки (12)].

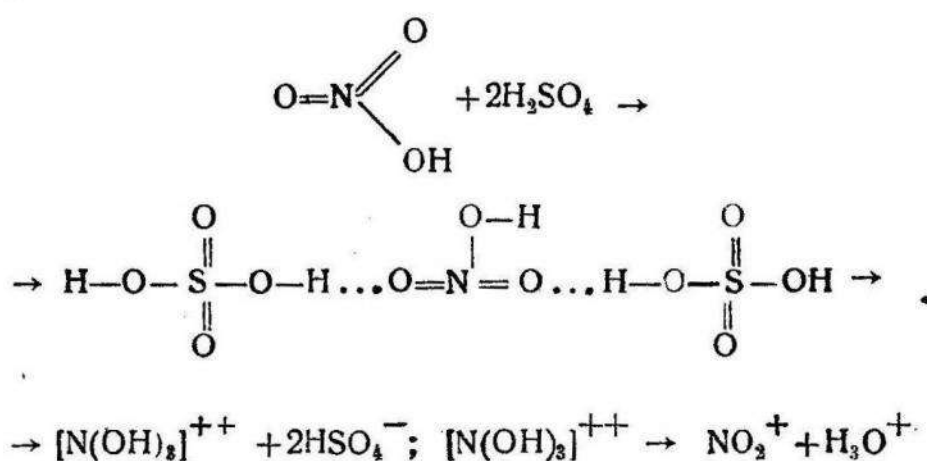
Нітратна кислота проявляє кислотні властивості відносно CH_3COOH (13), H_2O (14), ефіру та інших основ, і основні — відносно HClO_4 (15), H_2SO_4 , H_3PO_4 , CCl_3COOH (16). (З частково заміщеними оцтовими кислотами CHCl_2COOH і CH_2ClCOOH нітратна кислота не взаємодіє, бо ці кислоти близькі їй по силі).

Амфотерністю HNO_3 обумовлюється неоднакове поведіння її як нітруючого агента в різних середовищах. А саме, додання до HNO_3 речовин, відносно яких вона є основою, сприяє нітруванню ароматичних сполук у бензольному кільці, а додання до HNO_3 основ та слабших кислот — нітруванню бічного ланцюга та аліфатичних сполук (17). В першому випадку (HNO_3 як основа) маємо такі реакції (16; 17; 18; 19):

а) для молярного відношення $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$



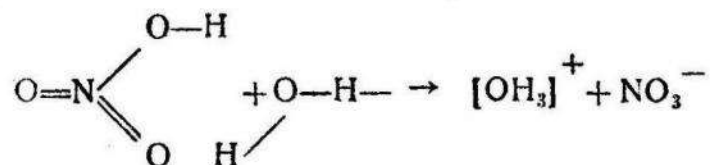
б) для відношення 1:2



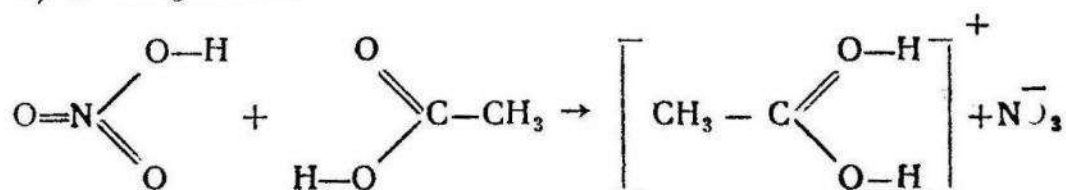
Можливість утворення сполук HNO_3 з H_2SO_4 в поданих відношеннях доведена на основі фізико-хімічного аналізу системи (1, стор. 105); на сполуку 1:2 вказують максимум в'язкості, мінімум електропровідності та максимум температурного коефіцієнта електропровідності (α), на сполуку 1:1 — перегин кривої α . Наявність поданих іонів доведена спектроскопічно.

В другому випадку (HNO_3 як кислота) реакції такі:

а) з H_2O



б) з CH_3COOH



(при пониженні температури) до складу з 66,6 мол. % води, якому відповідає бігідрат $(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В системі з піридином (41) вода ймовірно також проявляє кислотні властивості.

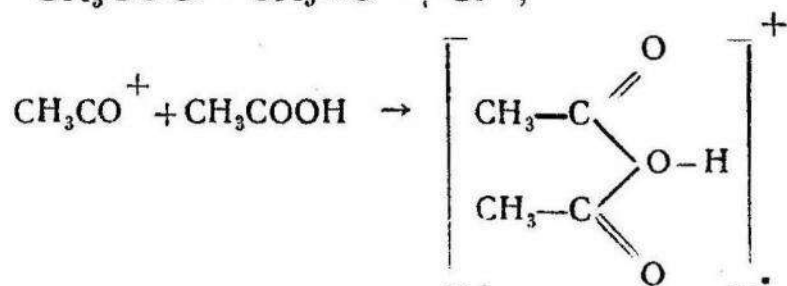
4. Система галогенід — основа

Роль кислоти — за теорією Льюїса — може грати всякий акцептор електронної пари; такими акцепторами є, між іншим, галогеніди елементів 3—5 груп періодичної системи (Al, Sn, As, Sb). Вони взаємодіють, утворюючи провідні сполуки, з такими основами як аліфатичні ефіри (39; 1, стор. 79—92) і естри (4, стор. 399), а також CH_2COOH (20). Роль донора електронної пари відносно галогенідів може грати кисень не тільки ефіру, але і нітрогрупи: провідні сполуки виявлено в сумішах нітробензолу з AsCl_3 (1), AsBr_3 (21) AlBr_3 (4, стор. 401).

Сполуки азоту, будучи основами, сильнішими за кисневі сполуки, взаємодіють з галогенідами особливо сильно: ізотерма провідності системи AsCl_3 — піридин (1, стор. 94) проходить (при 60°) через мінімум, що відповідає $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ця сполука тривкіша від деяких сполук основ з протонними кислотами — наприклад від $2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, яка проявляється на ізотермі $\propto$ тільки при $t < 0^\circ$.

5. Системи з апротонними похідними оцтової кислоти

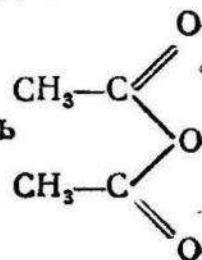
В системі оцтова кислота — ацетонітрил CH_3COCl крива питомої електропровідності, виправленої на в'язкість, вказує на наявність сполуки між компонентами (22). Який із компонентів є тут кислотою? Згідно з класичною теорією можна було б відповісти, що кислота — це CH_3COOH : вона як слабкий електроліт, поміщений у діелектрику CH_3COCl ($\epsilon = 15$), мала б частково дисоціювати на іони CH_3COO^- і H^+ . Всупереч цьому Усанович приймає іншу схему взаємодії: $\text{CH}_3\text{COCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{Cl}^-$;



CH_3COCl як донор катіона є кислотою, CH_3COOH — основою. Правильність цього погляду підтверджена експериментально. А саме:

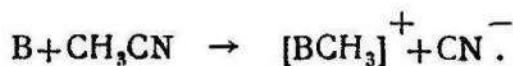
1) При електролізі еквімолекулярної суміші на аноді виділяється Cl_2 в кількості, згідній з законом Фарадея.

2) В дальшій стадії реакції компоненти утворюють

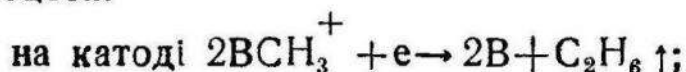


3) Індикатор метил-віолет дає з CH_3COCl зелене забарвлення, характерне для кислот, а з CH_3COOH — фіолетове, характерне для основ.

Цікава схема взаємодії в системі ацетонітрил (CH_3CN) — піколін (23); кислотна дія CH_3CN полягає у відщепленні катіона CH_3^+ і прилученні його до молекули основи В:



Така схема пояснює поведінку суміші під час електролізу, коли срібний анод розчиняється і срібло виділяється на платиновому катоді разом з газом. Тут відбуваються такі процеси:



на аноді $\text{Ag} + \text{CN}^- - e \rightarrow \text{AgCN}$; AgCN розчиняється в суміші і підлягає дальшому електролізу.

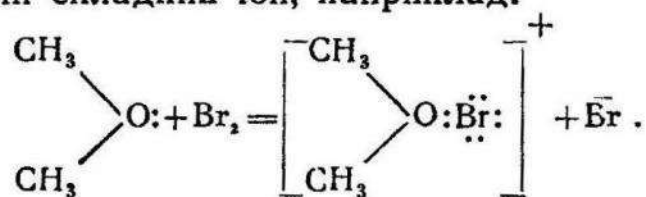
Будучи амфотерною речовиною CH_3CN проявляє також основні властивості з кислотами різної сили від CCl_3COOH до CH_3COOH (43).

З апротонних похідних CH_3COOH можна згадати ще оцтовий ангідрид, що проявляє кислотні властивості (відщеплення катіона CH_3CO^+) відносно піридину (24) та аніліну (40). Як доведено індикаторним методом (визначення умовного p_K), це кислота слабша від CH_3COCl .

6. Системи органічних речовин з галогенами

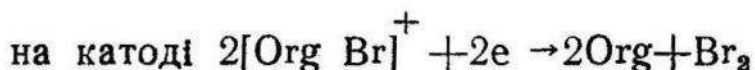
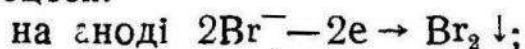
Кислотно-основною взаємодією в розумінні Льюїса та Усановича можна вважати також утворення провідних сполук ($\kappa = 10^{-3}$ до 10^{-2} об. ом.) вільних галогенів (Br_2) та

галогенідів йоду (JCl , JBr , JCl_3) з CH_3COOH , CH_3CONH_2 , ефірами, піридином (37; 38; 3, стор. 36). Існування цих сполук доведене виділенням з розчинів кристалічних продуктів, головним чином складу Org.Hd_2 чи Org.JHd_n (Org — молекула органічного компонента, Hd — галоген). Хімізм їх утворення такий: під впливом молекули органічної речовини молекула Hd_2 поляризується настільки сильно, що це приводить до іонізації $\text{Hd}_2 \rightarrow \text{Hd}^+ + \text{Hd}^-$. Катион (акцептор електронної пари) прилучається до органічної молекули (донора), утворюючи складний іон, наприклад:



У випадку галогенідів йоду взаємодія проходить легше, бо вони самі є полярними речовинами (дипольний момент $\mu = 0,5 - 1,2\text{D}$). Іоногенні продукти, утворені внаслідок такої взаємодії, можна вважати солями, органічні компоненти — основами, галогени і галогеніди йоду — кислотами.

Подана схема взаємодії пояснює поведінку систем при електролізі (виділення органічної речовини на катоді і галогена на аноді). А саме, на електродах відбуваються такі процеси:



Утворений на катоді бром не виділяється, а сполучається з органічною речовиною і знов підлягає електролізу. Таким ходом електролізу пояснюється факт, що в випадку JCl на аноді спочатку виділяється Cl_2 (із комплексу $\text{Org J}^+\text{Cl}^-$), а тільки потім J_2 (із $\text{Org J}^+\text{J}^-$).

II. СИСТЕМИ З КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯМ

Розглянуті вище системи з кислотно-основною взаємодією відзначаються тим, що їхні компоненти утворюють порівняно прості сполуки означеного складу. Крім них існує ще велика група систем, в яких взаємодія складніша: одним із компонентів є іонна сполука, що входить у комплекс типу подвійної солі; утворений комплекс підлягає асоціації та іонізації. Крім того, в потрійних системах велику роль відіграє взаємодія

з розчинником, яка приводить до утворення сольватів змінного складу. Вивчення молекулярного стану таких систем зустрічає більші труднощі та вимагає застосування більше різно-
рідних методів фізико-хімічного аналізу, ніж це було у випадку систем з кислотно-основною взаємодією.

1. Розтопи з двома галогенідами

Найпростіші системи з комплексоутворенням — це розтопи, що містять два галогеніди. Електропровідність була досліджена в системах $AlHCl_3$ (найчастіше $AlBr_3$) і галогенідами елементів 1, 2, 4 та 5 груп, а також в системі $MgCl_2-KCl$ (25; 4, стор. 373; 3, стор. 20). Провідними системами є ті, в яких наявна взаємодія між компонентами; це системи з галогенідами Li, Na, K, NH_4 , Cu, Ag, Zn, Hg, Sb, Bi. Утворення сполук виявлено термічним аналізом, а також препаративно; склад їх відповідає найчастіше молярному відношенню галогенідів рівному 1:1 або 1:2 (в системі $KCl-MgCl_2$ 1:1 і 2:1). Сполуки мають комплексний характер, і, крім того, як показало криоскопічне дослідження, підлягають асоціації.

Будову найпростішої з сполук цього типу можна представити формулою $Me^+[AlBr_4]^-$, (де Me — одновалентний метал); комплексний аніон має структуру тетраедра з атомом Al у центрі (26).

Така формула доведена електролізом розчину комплексу в нітробензолі (на катоді виділяється лужний метал, на аноді Br_2). Однак вона не є єдино можливою: при електролізі розчину $KAlBr_4$ в бензолі на катоді виділяється не K, а KBr і Al. На цій основі можна вважати можливою структуру $[Al(BrK)]Br_3$, де у внутрішню сферу входить як адденд молекула солі.

Для складніших комплексів можливі також структури, де $AlBr_3$ знаходиться в складі катіона, наприклад $[K(Al_2Br_6)]^+Hd^-$, або і катіона і аніона одночасно, наприклад $[K_2Br(AlBr_3)]^+[Al_2Br_7]^-$.

Недостатність експериментального матеріалу не дозволяє точно встановити молекулярний стан у системах з $AlBr_3$. Очевидно ми маємо в них справу не з структурними групами якогось одного типу, а з складними рівновагами.

В протилежність провідним системам $AlBr_3$ у непровідних системах з $AsBr_3$, CBr_4 і $SnBr_4$ ні сполук, ні асоціатів не виявлено.

2. Системи двох галогенідів з розчинником

Другий добре досліджений тип систем з складним комплексоутворенням, являють собою потрійні провідні системи $\text{MeHd} - \text{AlHd}_3 - \text{Org}$, де Me — метал 1 групи періодичної системи, а Org — бензол, толуол, нітробензол, етил-бромід, етилен-бромід і ін. (27, 28, 29, 30, 31; 3, стор. 8—20). Причину провідності — утворення сполук між компонентами — доведено такими методами: 1) Визначення розчинності. Галогеніди металів MeHd нерозчинні в згаданих органічних речовинах, але розчиняються в присутності AlHd_3 , причому максимальна розчинність відповідає раціональному молярному відношенню $\text{MeHd} : \text{AlHd}_3 = 0,5$ або 1, що вказує на склад сполук.

2) Визначення молекулярної ваги. При додаванні MeHd до розчину AlHd_3 в органічній речовині депресія не зростає (як це було б при відсутності взаємодії), тільки залишається без зміни або навіть зменшується. Це може вказувати не тільки на утворення комплексів, але і на їх асоціацію.

3) Дослідження теплоти утворення комплексів та зв'язаного з нею потенціалу розкладу.

4) Рефрактометрія.

5) Виділення комплексів типу $\text{MeHd} \cdot n\text{AlBr}_3$ з розчину.

Визначення електропровідності потрійних систем $\text{MeHd} - \text{AlHd}_3 - \text{Org}$ дало результати, згідні з цими дослідженнями. Ізотерми κ вказують на існування бінарних сполук $\text{MeHd} \cdot \text{AlHd}_3$, $\text{MeHd} \cdot 2\text{AlHd}_3$, $\text{AlHd}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Не виключене також утворення інших типів комплексів, в тому числі потрійних $\text{MeHd} \cdot n\text{AlHd}_3 \cdot m\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

Аналогічно до систем з галогенідами одновалентних металів поводяться системи з полярними галогенідами багатовалентних елементів: SbBr_3 , BiBr_3 (27). Додавання їх до непровідних розчинів (наприклад AlBr_3 в бензолі) обумовлює появу провідності.

В протилежність полярним галогенідам, малополярні (AsBr_3) або неполярні (SnBr_4 , SnCl_4 , CCl_4) не утворюють провідних сумішей з непровідними розчинами.

3. Асоціація і сольватація в системах з комплексоутворенням

Крім комплексоутворення в системах типу $\text{MeHd} - \text{AlHd}_3 - \text{розчинник}$ має місце асоціація, якій підлягають комплекси

$\text{MeHd} \cdot n\text{AlBr}_3$. Між величиною питомої провідності в цих системах та коефіцієнтом асоціації комплексів існує тісний зв'язок. А саме: при зростанні концентрації $\text{KBr} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ в бензолі κ зростає від величини порядку 10^{-8} до 10^{-4} об. ом., а коефіцієнт асоціації (відношення спостереженої молекулярної ваги до теоретичної) — від 1 до 3, не враховуючи поправки на іонізацію.

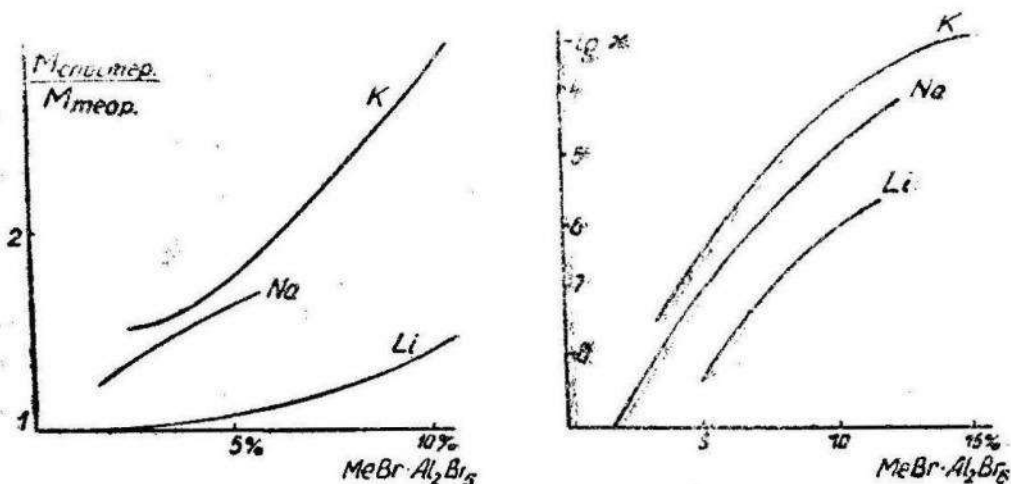


Рис. 5. Асоціація і електропровідність розчинів $\text{Me Br} \cdot \text{M}_2\text{Br}_6$ в бензолі [(3), стор. 23—24].

Паралелізм між величинами провідності та коефіцієнта асоціації має місце і у відповідних системах з LiBr і NaBr . З порівняння всіх трьох систем видно, що ці величини зменшуються від K через Na до Li (рис. 5). Це зв'язано з ростом поляризуючої дії в ряді $\text{K}—\text{Na}—\text{Li}$: чим більша поляризуюча дія катіона Me^+ , тим менша стійкість комплексу з цим катіоном.

Значну роль у згаданих потрійних системах відіграє розчинник. На основі факту зростання провідності деяких систем з часом (наприклад $\text{AsBr}_3—\text{AlBr}_3—\text{C}_6\text{H}_6$) (3, стор. 13 і 19) зроблено висновок, що для виникнення провідності тут не вистачає утворення комплексної сполуки між галогенідами: необхідна взаємодія з розчинником. Зміну провідності системи з AsBr_3 пояснено наявністю таких процесів: 1) Утворення не-провідної сполуки між галогенідами: $\text{AlBr}_3 + \text{AsBr}_3 \rightarrow \text{AlAsBr}_6$, 2) Сольватація цієї сполуки: $\text{AlAsBr}_6 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow [\text{AlAsBr}_6]\text{C}_6\text{H}_6$, 3) Перегрупування в сольваті: молекула бензолу входить у

внутрішню сферу комплексу і витискає звідси Br у зовнішню, внаслідок чого сольват іонізується:



Можливо, що в реакції комплексу AlBr_3 з розчинником бере участь більше молекул розчинника, які можуть входити в обидві сфери в різних кількостях; точні дані про структуру потрійних комплексів відсутні.

* * *

З поданого огляду робіт по дослідженню міжмолекулярної взаємодії в електролітичних сумішах видно, що існує велика область провідних систем, де не обов'язує класична схема електролітичної дисоціації, тобто де виникнення іонів обумовлюється попередньою взаємодією між молекулами. Дослідження цих систем являє собою значний теоретичний інтерес: воно зв'язує явища електролітичної провідності та іонізації з різними питаннями теорії хімічного зв'язку (міжмолекулярна взаємодія, теорія кислот і основ), з структурними уявленнями, з питаннями фізико-хімічного аналізу. Крім того дослідження систем з міжмолекулярною взаємодією має практичне значення, наприклад, в області нітруючих сумішей та електрохімічного одержання алюмінію з неводних розчинів.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії під керівництвом доцента
Є. Є. Черкашина.

ЛІТЕРАТУРА

1. У с а н о в и ч. — Збірник, присвячений XXXV-літтю діяльності акад. Плотнікова, стор. 69—132 (1936).
2. Ш а т е н ш т е й н. — Усп. Хим. 8, 813 (1939).
3. Ф і а л к о в. — Дослідження в галузі комплексних сполук галогенідів алюмінію (1947).
4. К л о ч к о - К у р н а к о в. — Введение в физ.-хим. анализ, гл. 16 (1940).
5. Сумарокова, Гришкун. — ЖОХ 16, 1991 (1946).
6. Сумарокова, Усанович. — ЖОХ 17, 157 (1947).
7. Усанович, Сумарокова. — ЖОХ 17, 163 (1947).
8. Усанович, Сумарокова. — ЖОХ 17, 1415 (1947).
9. Усанович, Сумарокова. — ЖОХ 17, 1422 (1947).
10. Усанович, Тартаковская. — ЖОХ 16, 1987 (1946).
11. Усть-Качкинцев, Жданов. — Известия Сектора Физ.-хим. анализа 14, 206 (1941).
12. Усанович. — ЖОХ 11, 773 (1941).
13. Мискиджьян, Трифонов. — ЖОХ, 17, 1033, 1231, 2216 (1947).

14. Чануквадзе. — ЖОХ 17, 411 (1947).
15. Goddard i н., цит. по Chem. Abstr. 41, 1944 (1947).
16. Chedin. — Chimie & Industrie 56, 7 (1946).
17. Усанович. — ЖОХ 10, 219 (1940).
18. Gillespie i н., цит. по Chem. Abstr, 41, 1912 (1947).
19. Westheimer, цит. по Chem. Abstr, 41, 642 (1947).
20. Усанович, Калабановская. ЖОХ 17, 1235 (1947).
21. Бернштейн. — ЖОХ 11, 901 (1941).
22. Усанович, Васильева. — ЖОХ 16, 1202 (1946).
23. Усанович, Дулова. — ЖОХ 17, 669, (1947).
24. Усанович, Яцимирский. — ЖОХ 11, 954 (1941).
25. Горенбейн. — ЖОХ 17, 873 (1947).
26. Крягова. — ЖОХ 17, 23, 421 (1947).
27. Горенбейн, Славутская. — ЖОХ 10, 1144 (1940).
28. Бигич. — ЖОХ 16, 1783 (1946).
29. Горенбейн. — Збірник присвячений XXXV-літтю діяльності акад. Плотнікова, стор. 173—208 (1936).
30. Горенбейн. — ЖОХ, 11. 925 (1941).
31. Горенбейн. — ЖФХ 20, 547 (1947).
32. Усанович. — ЖОХ 10, 959 (1940).
33. Удовенко, Айрапетова. — ЖОХ 17, 425 (1947).
34. Удовенко, Айрапетова. — ЖОХ 17, 665 (1947).
35. Глаголева. — ЖОХ 11, 768, 897 (1941).
36. Глаголева. — ЖОХ 18, 1005 (1948).
37. Фиалков, Музыка. — ЖОХ 18, 803 (1948).
38. Фиалков. — ЖОХ 18, 1205 (1948).
39. Плотников, Каплан. — Изв. АН СССР, Отд. Хим. Наук, 1948, 256. 256.
40. Клочко, Чануквадзе. — Изв. АН СССР, Отд. Хим. Наук, 1947, 585.
41. Трифонов. — Усть-Качкинцев. — ЖФХ 22, 747 (1948). 585.
42. Ярославский. — ЖФХ 22, 265 (1948).
43. Усанович, Дулова. — ЖОХ 16, 1978 (1946).