

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ LiJ, NaJ, RbJ В ЖИДКОМ ИОДЕ

В. А. Плотников, Я. А. Фиалков и В. П. Чалый

Научно-исследовательский институт Химии Всеукраинской Академии Наук

Введение

Из галогенов, как растворителей в электрохимии исследованы жидкий хлор ¹ и еще более бром, электропроводящие растворы в котором впервые исследовал В. А. Плотников ². В то же время иод как растворитель почти не изучен. В этом отношении известна лишь одна работа Льюиса и Веллера ³ об электропроводности KJ в жидком иоде. Поэтому представляло несомненный интерес электрохимическое изучение также и иодных растворов. Настоящая работа является одной из работ, посвященных электрохимии иодных растворов.

Материалы и метод исследования

Препараты LiJ и NaJ для исследования применялись „Kahlbaum chem. pur. z. Ap.“, а RbJ — препарат Мерка.

Препараты тщательно обезвоживались, после чего они анализировались. LiJ обезвоживался в атмосфере сухого водорода ⁴, который пропускался через промывалки с растворами KOH, HgCl₂, KMnO₄ и концентрированной H₂SO₄. LiJ насыпали в большую фарфоровую лодочку, которую помещали в широкую стеклянную трубку, закрытую с обоих концов корковыми пробками, обернутыми асбестом. Трубку обсыпали песком и подогревали на электрической плитке. Обезвоживание производили при 200—220° в течение 4—5 часов. LiJ сперва плавился в своей кристаллизационной воде, ⁵ а потом превращался в сухую массу. Анализ после обезвоживания давал 100% LiJ (титрование по Фольгарду). Растворы такого LiJ были вполне нейтральны.

NaJ и RbJ сушили в сушильном шкафу при 180—200°. Обезвоживание NaJ и RbJ мы производили по тому методу, который часто применяют многие исследователи для высушивания KJ ⁶. Анализ после обезвоживания давал величины, весьма близкие к 100% (титрование по Фольгарду).

Иод — препарат „Kahlbaum resublim. puriss.“ (далее иод получали переработкой наших иодных остатков с H₂SO₄ и MnO₂) — возгоняли раза 4 с кальбаумовским KJ и BaO — с каждым в отдельности, а затем раза 2 со смесью KJ и BaO. Пересублимированный иод сушили над едким калием в течение 3—4 суток.

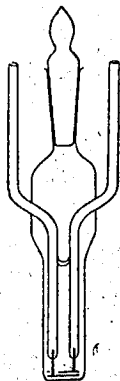
Для измерения электропроводности пользовались обычной установкой Колярауша - Оствальда с переменным током (4 V), телефоном и точным магазином сопротивления от 0,1 до 10 000 ом. Сосуд для электропроводности изготовлен из иенского стекла, а электроды из сплава платины + 15% иридия, так как жидкий иод разъедает чистые платиновые электроды, особенно при большой концентрации иодидов, как это показали Льюис и Веллер. Электроды были неплатинированные.

Форма сосуда показана на рис. 1. Размер сосуда приблизительно такой: длина 17 см, диаметр около электродов 2,5 см. Сосуд закрывался шлифованной стеклянной пробкой; длина шлифа 4 см, диаметр от 1,3 до 1,7 см (пробка была слегка коническая, что значительно облегчало открывание сосуда даже при „заедании“ шлифа иодом). Сосуд закрепляли в держалке непосредственно в термостате с вазелиновым маслом на таком уровне, чтобы шейка сосуда была приблизительно на 2 см погружена в масло. Погружат сосуд в масло до такого уровня было необходимо потому, что иод очень легко сублимировался на нижней поверхности пробки, если последняя хотя бы немного выступала над уровнем масла. Для того чтобы масло не попало в сосуд, благодаря поверхностному смачиванию, снаружи на шейку сосуда наматывали плотное и тугое кольцо из асбестового шнура, которое периодически менялось, как только оно впитывало немного масла.

Емкость сосуда определяли при 18° с помощью 0,01 н. раствора KCl , так как минимум звука при неплатинированных электродах для более концентрированных растворов KCl весьма размытый.

Электропроводность измеряли при 120, 130, 140 и 150° для LiI и лишь при 130 и 140° для NaI и RbI . Температуру регулировали маленькой бунзеновской газовой горелкой. Колебания температуры во время опытов в пределах 0,2—0,3°. Минимум звука был слышен весьма ясно (интервал 1—1,5 мм) для чистого иода и небольших концентраций иодида и был более размытым и глухим при больших концентрациях иодидов.

Для того чтобы убедиться в полноте растворения иодида, сосуд несколько раз вынимали из термостата, расплавленную массу тщательно пробалтывали и снова определяли электропроводность. Получали, таким образом, постоянную величину электропроводности.



Результаты измерений

Для каждой серии опытов взвешивали 10—15 г иода (с точностью до 2-го знака).

Навеску иодида взвешивали с точностью до 4-го знака по разности в весе стеклянной ампулки, в которой сохраняли иодид, и вносили в сосуд для электропроводности возможно быстрее, чтобы избежать увлажнения иодида. После 5—6 навесок иодид снова тщательно сушили, так как во время повторных взвешиваний иодид мог частично увлажняться. Концентрацию иодида увеличивали до тех пор, пока с введением значительной навески электропроводность уже почти не изменялась.

Для того чтобы убедиться в том, что материал сосуда и условия сохранения сплава от одного измерения до другого не влияют на величины электропроводности, мы в нескольких случаях определяли электропроводность через сутки и более, а также после нагревания в течение 3—4 часов при 150—180° при постоянной концентрации иодида. Электропроводность при этом не менялась.

Так как одна серия опытов требовала нескольких дней работы, то сосуд со сплавом иода и иодида сохраняли в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Шейка сосуда и пробка при этом тщательно закрывалась резиновой трубкой с зажимом.

При увеличении концентрации иодидов меняется и цвет сплава от серо-металлического для чистого иода до буроватого для LiI , красновато-бурого для RbI —при больших концентрациях иодида. Для NaI цвет сплава оставался тем же, как и для чистого иода, так как NaI незначительно растворяется в жидком иоде.

Величина электропроводности для иода в наших опытах при 140° была: наибольшая $1,682 \cdot 10^{-4}$, наименьшая $0,902 \cdot 10^{-5}$, в то время как Льюис и Веллер имели иод с наименьшей электропроводностью при 140°— $2,16 \cdot 10^{-5}$, а М. Рабинович⁷ при 138,2°— $4,48 \cdot 10^{-5}$.

Рис. 1.

Величины удельной и молярной электропроводности LiJ, NaJ и RbJ в жидком иоде для различных концентраций и при различных температурах приведены в табл. 1, 2 и 3, а для сравнения в табл. 4 приведены данные Льюиса и Веллера для электропроводности KJ в жидком иоде. Данные этих авторов мы в отношении обозначения концентраций перечислили на весовые и молярные проценты, так как указанные авторы определяли концентрацию в граммах KJ на 100 г иода, а отношение удельной электропроводности к указанной концентрации они принимали пропорциональным молярной электропроводности.

ТАБЛИЦА 1

Удельная и молекулярная электропроводность LiJ в жидком иоде

Иода г	LiJ г	Концентрация		Удельная электропроводность				Разведение	Молек. электропр. при 130°
		весов. %	молек. %	120°	130°	140°	150°		
16,37	0,1798	1,09	2,04	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
	0,4546	2,70	5,0	—	—	$2,65 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
	0,5834	3,44	6,33	$9,57 \cdot 10^{-4}$	$9,03 \cdot 10^{-4}$	$8,54 \cdot 10^{-4}$	—	1263,0	1,141
	0,8966	5,19	9,41	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	—	991,3	1,408
	1,5508	8,65	15,22	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	—	656,6	1,723
	2,4978	13,24	22,46	$3,96 \cdot 10^{-3}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$3,77 \cdot 10^{-3}$	—	393,1	1,516
	3,9908	19,60	31,62	$5,44 \cdot 10^{-3}$	$3,41 \cdot 10^{-3}$	$5,38 \cdot 10^{-3}$	—	256,1	1,386
	5,2128	24,16	37,64	$3,83 \cdot 10^{-2}$	$3,92 \cdot 10^{-2}$	$4,02 \cdot 10^{-2}$	—	173,2	6,788
	6,5736	28,66	43,23	$9,28 \cdot 10^{-2}$	$9,72 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-1}$	—	140,5	13,66
				$1,09 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$	—	118,0	13,27

С е р и я № 1

С е р и я № 2

13,13	—	—	—	—	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0,0862	0,65	1,23	—	$1,99 \cdot 10^{-4}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	5240,0	1,045
	1,1982	1,49	2,78	—	$4,56 \cdot 10^{-4}$	$4,52 \cdot 10^{-4}$	$4,32 \cdot 10^{-4}$	2298,0	1,046
	0,4896	3,59	6,60	—	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	931,5	1,028
	0,9026	0,43	11,54	—	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$2,74 \cdot 10^{-3}$	530,3	1,464
	1,4520	9,96	17,34	—	$5,56 \cdot 10^{-3}$	$5,52 \cdot 10^{-3}$	$5,57 \cdot 10^{-3}$	342,0	1,899
	2,3496	15,18	25,33	—	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	224,0	2,265

Так как определение удельного веса иодных растворов при температурах опытов связано с большими экспериментальными трудностями, то мы решили вычислить молекулярную электропроводность таким образом: навеску иода для каждой серии опытов делили на удельный вес иода ($d_{133,5} = 3,918$), взятый из литературных данных *, и получили объем жидкого иода. Таким же образом, навеску иодидов при каждой концентрации делили на удельный вес соответствующего иодида (также по литературным данным): LiJ $d_{25} = 4,061$; NaJ $d_{50} = 3,653$; RbJ $d_{50} = 3,542$; KJ $d_{50} = 3,114$ и получили приблизительный объем иодида, а потом, делая предположение, что объем нашего раствора есть сумма объемов иода и иодидов, складывали эти объемы и получали общий объем иодного раствора.

* Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen.

ТАБЛИЦА 2

Удельная и молекулярная электропроводность NaJ в жидком иоде

Иода г	NaJ г	Концентрация		Удельная электропроводность		Разведение	Молек. электро- водн. при 130°
		весов. %	мол. %	130°	140°		

С е р и я № 1

10,68	—	—	—	$0,97 \cdot 10^{-5}$	$0,92 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0,1106	1,10	1,72	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	3739,0	0,479
	0,2440	2,23	3,83	$2,64 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-4}$	1714,0	0,451
	1,1162	9,46	15,04	$3,61 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$	407,3	0,147
	3,2096	24,89	33,71	$2,61 \cdot 10^{-4}$	—	168,4	0,061

С е р и я № 2

9,96	—	—	—	$0,94 \cdot 10^{-5}$	$0,90 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0,0302	0,30	0,51	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	12660,0	2,202
	0,0596	0,59	1,00	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$	6438,0	1,525
	0,1184	1,18	1,97	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^{-4}$	3261,0	0,934
	0,2076	2,04	3,41	$3,14 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^{-4}$	1878,0	0,590
	0,5560	5,29	8,64	$3,44 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	726,9	0,250
	1,7162	14,70	22,59	$3,76 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$	263,3	0,099
	2,8128	22,02	32,36	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$3,06 \cdot 10^{-4}$	176,6	0,059

ТАБЛИЦА 3

Удельная и молекулярная электропроводность RbJ в жидком иоде

Иода г	RbJ г	Концентрация		Удельная электропроводность		Разведение	Молекул. электропров. при 130°
		весов. %	молек. %	130°	140°		

С е р и я № 1

9,94	—	—	—	$1,41 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0,0146	0,15	0,18	$6,09 \cdot 10^{-4}$	$5,80 \cdot 10^{-4}$	36980,0	22,50
	0,0422	0,42	0,51	$2,84 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$	12810,0	36,42
	0,1036	1,03	1,23	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	5257,0	71,82
	0,2548	2,50	2,97	$5,70 \cdot 10^{-2}$	$5,48 \cdot 10^{-2}$	2175,0	124,10
	0,4906	4,70	5,57	$1,14 \cdot 10^{-1}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$	1159,0	132,50
	0,8218	7,63	9,01	$1,77 \cdot 10^{-1}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$	716,7	126,50
	2,1456	17,75	20,55	$2,40 \cdot 10^{-1}$	$2,55 \cdot 10^{-1}$	315,2	75,70
	3,4340	25,68	26,23	$2,13 \cdot 10^{-1}$	$2,37 \cdot 10^{-1}$	218,7	46,50
	4,9460	33,22	37,29	$2,05 \cdot 10^{-1}$	$2,29 \cdot 10^{-1}$	169,7	34,80

С е р и я № 2

10,58	—	—	—	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$3,20 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0,0546	0,51	0,61	$4,37 \cdot 10^{-3}$	$4,24 \cdot 10^{-3}$	11100,0	48,56
	0,1750	1,63	1,94	$3,14 \cdot 10^{-2}$	$3,17 \cdot 10^{-2}$	3342,0	104,90
	0,4826	4,36	5,17	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$1,11 \cdot 10^{-1}$	1279,0	139,30
	0,6226	5,56	6,57	$1,37 \cdot 10^{-1}$	$1,41 \cdot 10^{-1}$	985,5	134,70
	2,6546	20,11	23,09	$2,41 \cdot 10^{-1}$	$2,52 \cdot 10^{-1}$	276,9	66,76
	4,0310	27,59	31,30	$2,31 \cdot 10^{-1}$	$2,46 \cdot 10^{-1}$	200,9	46,48

Подобный способ подсчитывать молекулярную электропроводность дает только приближенные величины последней, но так как ошибка подсчета для всех наших систем одинакового порядка, то высчитанные нами величины молекулярной электропроводности дают возможность сравнивать их для различных иодидов.

Для получения величин электропроводности иодидов мы от общей электропроводности растворов отнимали электропроводность иода для данной серии и при данной температуре.

Ход кривых удельной электропроводности LiJ, NaJ, RbJ и KJ при 140° приведен на рис. 2. На оси абсцисс отложена концентрация иодида в мол. %, а на оси ординат — величины удельной электропроводности.

Так как разница между величинами удельной электропроводности для каждого иодида при температурах наших опытов ($130, 140^\circ$) была невелика, то было весьма

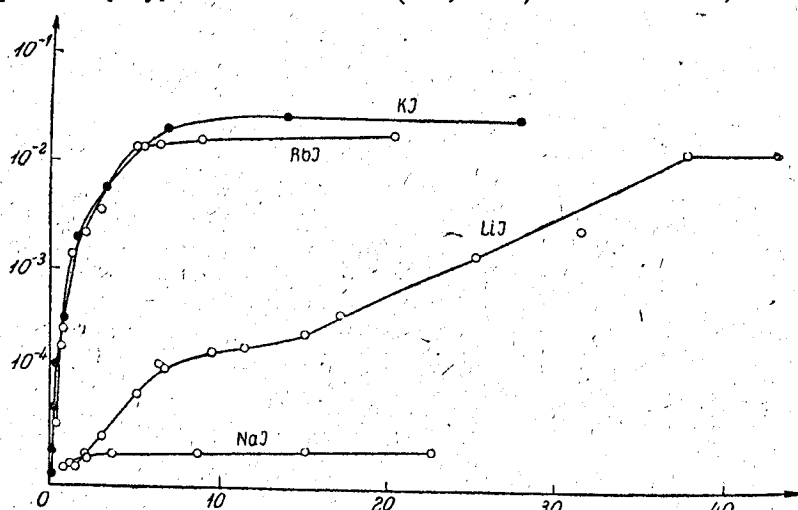


Рис. 2.

трудно указать ход кривых для всех температур, так как эти кривые при масштабе рисунка почти полностью сливаются.

Из данных опытов следует, что при увеличении концентрации иодида удельная электропроводность для LiJ, NaJ и RbJ увеличивается: для LiJ она сперва растет быстро, а потом медленнее (при 130° для 37,64 % мол. — $9,72 \cdot 10^{-2}$; 43,23 % мол. — $1,124 \cdot 10^{-1}$); для NaJ — незначительно растет и быстро достигает постоянной величины (при 130° для 15,04 % — $3,607 \cdot 10^{-4}$; 22,59 % — $3,758 \cdot 10^{-4}$); для RbJ сперва растет быстрее, нежели для LiJ, а далее растет необычайно медленно (при 130° для 20,55 % — $2,401 \cdot 10^{-1}$; при 23,08 % — $2,411 \cdot 10^{-1}$).

Кривые молекулярной электропроводности для LiJ, NaJ, RbJ и KJ приведены на рис. 3, 4, 5 и 6. Данные табл. 1, 2, 3, 4 и этих рисунков показывают, что молекулярная электропроводность для LiJ с увеличением концентрации сперва растет быстро, потом медленнее и в конце достигает определенного значения (при 130° для 37,64 % — 13,66; 43,23 % — 13,27); для NaJ с увеличением концентрации молекулярная электропроводность уменьшается, кривая молекулярной электропроводности напоминает гиперболу (наибольшая величина молекулярной электропроводности при 130° для 0,51 % — 2,202, и наименьшая для 32,36 % — 0,059); для RbJ молекулярная электропроводность с увеличением концентрации растет весьма быстро, при 5,17 % достигает максимума — 139,3 и далее быстро падает.

Интересно заметить, что RbJ и KJ в жидком иоде имеют весьма большую электропроводность, близкую к электропроводности водных растворов для кислот и солей.

В табл. 5 приведен температурный коэффициент удельной электропроводности в процентах электропроводности, отнесенный к средней (между 130° и 140°) температуре 135° для LiJ, NaJ и RbJ, а для KJ приведен температурный коэффициент, вычисленный Льюисом и Веллером для 150° . Из этой таблицы видно, что для LiJ, RbJ и KJ температурный коэффициент удельной электропроводности для малых концентраций иодида отрицательный. С увеличением концентрации температурный коэффициент

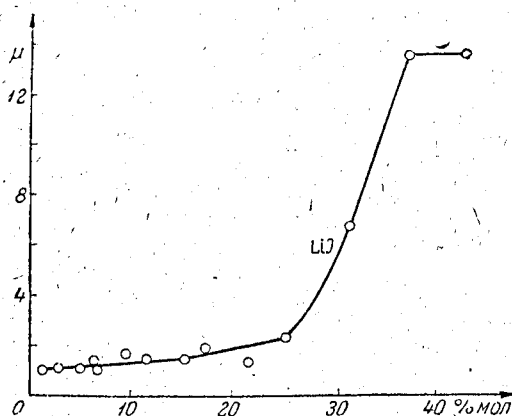


Рис. 3.

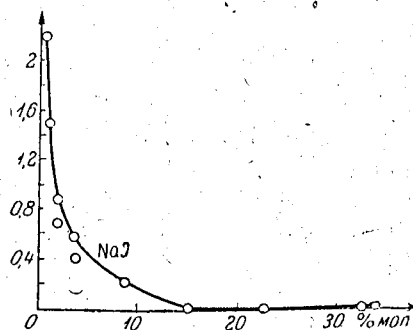


Рис. 4.

переходит через 0, и для больших концентраций становится положительным, кроме NaJ, для которого с увеличением концентрации наблюдается рост отрицательного температурного коэффициента. Температурный коэффициент становится положительным для разных иодидов при разных концентрациях: для RbJ при наименьших — 1,03 вес. %, для KJ при больших — 2,72% и для LiJ при наибольших концентрациях — 13,24%. Этот ряд совпадает с рядом электропроводности. С увеличением concentra-

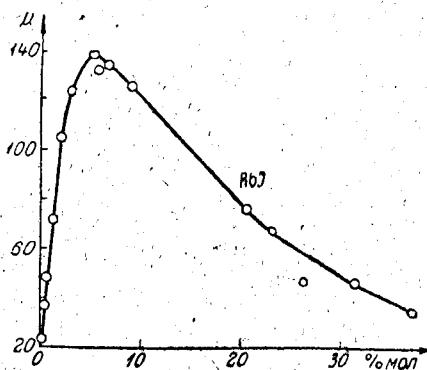


Рис. 5.

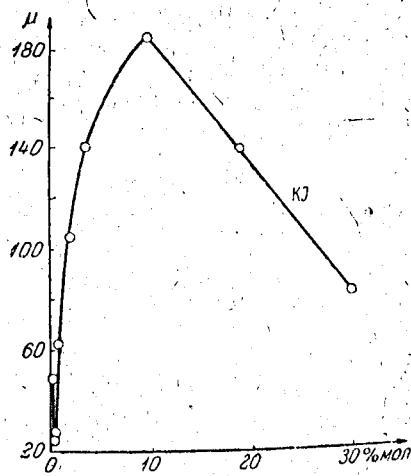


Рис. 6.

ции уменьшается влияние иода, температурный коэффициент электропроводности которого отрицателен, и электропроводность иодных растворов по своему характеру все более приближается к электропроводности расплавленных солей.

Ответить на вопрос, какие именно ионы проводят ток в каждом из исследованных нами растворов, еще затруднительно без проведения опытов над числами переноса. Наиболее простым было бы допустить, что электропроводность обусловлена продуктами электролитической диссоциации полииодидов. Но при этом необхо-

ТАБЛИЦА 4

Удельная и молекулярная электропроводность KJ в жидком иоде

Иода г	KJ г	Концентрация		Удельная электро- проводность		Разведение	Молекул. электропров. при 140°
		весов. %	молек. %	140°	180°		

Серия № 2

100	—	—	—	$6,80 \cdot 10^{-5}$	$6,60 \cdot 10^{-5}$	—	—
	0,0099	0,01	0,02	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	427600,0	48,75
	0,0512	0,05	0,08	$2,98 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^{-4}$	82800,0	24,68
	0,123	0,12	0,19	$7,06 \cdot 10^{-4}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$	34500,0	24,36
	0,183	0,18	0,28	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	22840,0	27,60
	0,461	0,46	0,70	$5,41 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-3}$	9233,0	62,94
	1,12	1,11	1,68	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$	3837,0	105,30

Серия № 3

100	2,28	2,33	3,37	$7,30 \cdot 10^{-2}$		1913,0	139,60
-----	------	------	------	----------------------	--	--------	--------

Серия № 4

100	14,25	12,47	17,86	$3,91 \cdot 10^{-1}$		351,5	138,50
-----	-------	-------	-------	----------------------	--	-------	--------

Серия № 5

100	6,89	6,44	9,53	$2,73 \cdot 10^{-1}$		668,3	182,50
-----	------	------	------	----------------------	--	-------	--------

Серия № 8

100	28,1	21,94	30,06	$3,96 \cdot 10^{-1}$		204,4	80,82
-----	------	-------	-------	----------------------	--	-------	-------

ТАБЛИЦА 5

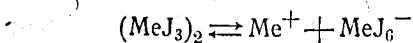
Температурный коэффициент удельной электропроводности

LiJ		NaJ		RbJ		KJ.*	
Концентр. в весов. %	Темпер. коэфф.	Концентр. в весов. %	Темпер. коэфф.	Концентр. в весов. %	Темпер. коэфф.	Концентр. в весов. %	Темпер. коэфф.
2,70	-0,57	0,30	-0,23	0,15	-0,48	0,10	-0,46
3,44	-0,56	1,18	-0,70	0,42	-0,31	0,10	-0,38
8,65	-0,23	2,04	-0,73	1,03	+0,02	2,72	+0,00
13,24	+0,05	14,70	-0,79	4,70	+0,24	7,66	+0,30
19,60	+0,25	22,02	-0,95	17,75	+0,60	16,66	+0,55
24,16	+0,34			25,68	+1,10	21,94	+0,67
				33,22	+1,13		

* По данным Льюиса и Веллера, после пересчета на весовые проценты.

димо принять во внимание также и результаты, полученные Бекманом⁸ при криоскопическом и эбуллиоскопическом определении молекулярного веса иодидов в жидком иоде. Бекман нашел для всех исследованных нами иодидов значительную полимеризацию. В своей работе Бекман из найденного молекулярного веса и теоретического вычисляет коэффициент полимеризации для иодидов в жидком иоде (см. табл. 6). Между тем, необычайно большая электропроводность бесусловно свидетельствует о наличии электролитической диссоциации, а потому, величины молекулярного веса, указанные Бекманом, являются лишь средним для неионизированных молекул иодидов.

Наиболее вероятным было бы допустить, что природа электропроводности растворов иодидов в иоде обусловлена тем, что образовавшиеся полииодиды полимеризуются, и эти полимеры далее электролитически диссоциируют, возможно, по такой простейшей схеме, как например:



или

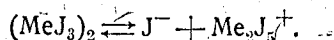


ТАБЛИЦА 6
Коэффициент полимеризации
иодидов по Бекману

	Криоскоп.	Эбуллиоскоп.
LiJ	3,10—5,07	—
NaJ	2,97—5,85	—
KJ	1,60—1,80	1,24—1,33
RbJ	1,43—1,48	1,15—1,44
CsJ	1,41—1,46	0,97—1,29

Чтобы подтвердить эту схему, необходимо окончательно доказать существование полииодидов в расплавленном иоде при 120—150°.

О существовании полииодидов в водных и неводных растворах, а также в твердом состоянии при 25° имеется много опытных данных: Джонсон⁹ получил KJ₃, Уэльс и Веллер получили RbJ₃, CsJ₃ и CsJ₅ и описали их свойства; Абергг и Гамбургер¹¹ допускают существование при 25° также и KJ₇, RbJ₇, RbJ₉ и не подтверждают существования полииодидов лития и натрия. Существование же полииодидов K, Rb и Cs при высоких температурах (80—90°) подтверждают результаты термического анализа, полученные Аберггом и Гамбургер, а также Креманном и Шульцем¹².

Как видим, природа иодных растворов, в частности, природа электропроводности иодидов в жидком иоде еще не достаточно изучена. Электрохимическое исследование указанных растворов: определение чисел переноса, потенциалов разложения, дальнейшее исследование электропроводности в жидком иоде, а также термический анализ должны иметь очень большое значение для выяснения поставленных выше вопросов.

Исследования в этом направлении проводятся в Институте химии ВУАН.

Выводы

1. Исследована электропроводность в жидком иоде иодида лития при 120, 130, 140 и 150° и концентрациях от 1,23 до 43,23% мол.; иодида натрия при 130 и 140° и конц. от 0,51 до 22,59% и иодида рубидия при 130 и 140° и конц. от 0,18 до 23,08%.

2. Удельная электропроводность LiJ, NaJ и RbJ растет с увеличением концентраций иодидов сперва быстро*, а потом весьма медленно и достигает наибольшей величины для LiJ— $1,1 \cdot 10^{-1}$; NaJ— $3,4—3,7 \cdot 10^{-4}$; RbJ— $2,4—2,5 \cdot 10^{-1}$.

3. Молекулярная электропроводность для LiJ с увеличением концентрации растет от 1,045 для 1,23% до 13,66 для 37,64%; для NaJ с увеличением концентрации уменьшается от 2,202 для 0,51% до 0,059 для 32,36%; для RbJ с увели-

* Для LiJ и RbJ.

чением концентрации сперва растет от 22,5 до 0,18%, достигает максимума 139,3 для 5,17% и потом снова падает до величины 34,8 для 37,29%.

В порядке увеличения молекулярной и удельной электропроводности в жидком иоде исследованные нами иодиды можно разместить в такой ряд:

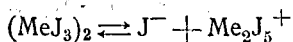


Температурный коэффициент удельной электропроводности для LiJ отрицательный при малых концентрациях, почти равен 0 (+0,05) при 13,24% вес. и переходит в положительный при больших концентрациях; для NaJ — все время отрицательный и с увеличением концентрации по абсолютной величине становится еще более отрицательным; для RbJ — при малых концентрациях отрицательный, почти равен 0 (+0,02) при 1,03% и переходит в положительный при больших концентрациях.

5. Электропроводность иодидов в жидком иоде можно объяснить диссоциацией полимеров полииодидов, например, по такой простейшей схеме:



или



6. Получена наименьшая из известных до настоящего времени данных величина электропроводности для расплавленного иода при 140°, а именно $0,9 \cdot 10^{-5}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Amer. Chem. Soc. 31.1138 (1902). — 2. Z. phys. Ch. 48, 220 (1904). — 3. Z. phys. Ch. 56, 179 (1906). — 4. Beckmann, Z. anorg. Ch. 77, 200, 275 (1912); Wartenberg u. Schulz, Z. Elektroch. 27, 568 (1921); Biltz u. Nansen, Z. anorg. Ch. 127, 7 (1923). — 5. Богородский, Ж. Р. Х. О. 29, 179 (1897). — 6. Плотников, В. А., Ж. Р. Х. О. 57, 135 (1925); Рейхенштейн, С., Евентов, Л. и Казарновский, И., Ж. Ф. Х. О. 4, 674 (1933). — 7. Z. phys. Ch. 119, 81 (1921). — 8. Z. phys. Ch. 77, 200, 275 (1912). — 9. J. Chem. Soc. 31, 249 (1877). — 10. Z. anorg. Ch. 1, 83, 442 (1892); Z. anorg. Ch. 2, 225 (1892). — 11. Zts. anorg. Ch. 50, 403 (1906). — 12. Monatsh. 33, 1081 (1912).

Поступило в Редакцию
13 июня 1934 г.