

КИНЕТИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ В СВЯЗИ
С ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ

Сообщение I

Е. Я. Горенбейн

Физико-химическая лаборатория Киевского гос. университета

При измерении, электропроводности в неводных растворах часто приходится сталкиваться с изменением электропроводности во времени.

В 1904 г. В. А. Плотников, изучая электропроводность бромных растворов,¹ констатировал, что электропроводность трехбромистой сурьмы в броне постепенно увеличивается с течением времени.

В. А. Избеков и В. А. Плотников, исследуя бромистый алюминий как растворитель,² указывают, что *p*-дибромбензол в растворе расплавленного AlBr_3 вначале тока почти не проводит, а с течением времени электропроводность значительно возрастает.

Вертипорох,³ измеряя электропроводность некоторых солей в неводных растворах, не учитывает изменения электропроводности во времени.

На наш взгляд, исследование электропроводности системы, которая меняется во времени, имеет смысл только лишь тогда, когда изучение ведется во времени. В. А. Плотников и С. И. Якубсон исследовали изменение электропроводности во времени для системы $\text{AlBr}_3 - \text{AsBr}_3$ в бензоле⁴ и нашли константу скорости, соответствующую мономолекулярной реакции.

Исследуя электрохимию галоидных солей в бромэтиловом растворе бромистого алюминия, мы столкнулись с случаем изменения электропроводности во времени для системы $\text{AlBr}_3 - \text{HgBr}_2$ в бромистом этиле.

Целью данной работы является исследование порядка реакции, которая очевидно происходит между компонентами и является причиной изменения электропроводности во времени.

Исходные вещества и метод работы

Бромистый этил готовился и сохранялся так же, как и для ранее опубликованной работы.⁵ Бромная ртуть от Кальбаума возгонялась и сохранялась в ампулах с притертыми пробками в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Бромистый алюминий готовился обыкновенным способом. Электропроводность измерялась при помощи мостика Уитсона и телефона. В сосуд Аррениуса с пришлифованной пробкой и платиновыми электродами, покрытыми платиновой чернью, вливался вначале расплавленный бромистый алюминий, затем бромистый этил и наконец всыпалась бромная ртуть. Пробку сосуда заливали парафином и в таком состоянии оставляли на все время исследования в термостате. Температуры, при которых велись измерения, колебались от 15,7 до 19,2°.

Определение константы скорости реакции

Раствор определенной концентрации AlBr_3 — 2,9844 г, HgBr_2 — 0,5265 г, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ — 5,8598 г готовился в сосуде для электропроводности. Время от времени производились измерения электропроводности: первый день через каждый час, а последующие измерения через каждые сутки. Раствор вначале был бесцветный, а с течением времени цвет менялся, переходя в слабокрасный.

Измерение мы прекратили, когда на мостике через сутки изменение не превышало 3—4 м.м. Расчет константы мы вели на мономолекулярную и бимолекулярную реакцию, применяя следующие формулы:

$$\text{Для реакции 1-го порядка } K = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty} - x_0}{x_{\infty} - x_t},$$

$$\text{а для реакции 2-го порядка } K = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty} - x_0}{x_{\infty} \cdot x_t},$$

где x_0 — удельная электропроводность при первом измерении (бинарной системы AlBr_3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$)

x_t — удельная электропроводность через t часов после первого измерения.

x_{∞} — конечная удельная электропроводность, которая уже незначительно изменялась во времени.

В табл. 1 приведены данные изменения удельной электропроводности во времени и константы скорости, полученные исходя из расчета на мономолекулярную реакцию. Для расчета мы брали первую x_t , наблюдаемую через сутки после смешения компонентов, с целью избежать случайностей в определениях.

ТАБЛИЦА 1

Время t в час.	$X \cdot 10^3$	Константа скорости $K \cdot 10^3$	Время t в час.	$X \cdot 10^3$	Константа скорости $K \cdot 10^3$
0	1,039	—	245,92	4,082	4,574
47,92	2,030	5,182	268,67	4,190	4,472
71,92	2,388	4,946	295,58	4,297	4,343
95,92	2,719	4,863	317,92	4,406	4,326
120,08	3,006	4,775	339,92	4,551	4,447
148,92	3,326	4,756	363,92	4,670	4,503
171,42	3,548	4,777	388,08	4,823	4,718
195,92	3,773	4,763	412,17	4,931	4,835
219,50	3,927	4,665	440,25	5,072	5,120
			508,92	5,545	—

Незначительное расхождение между константами скорости реакции объясняется трудностями сохранять круглые сутки постоянный температурный режим. Все же, несмотря на это обстоятельство, можно считать, что мы получили достаточно приемлемые результаты для расчета константы, характеризующей данную реакцию, как мономолекулярную. Наблюдения были повторены и привели к тем же результатам. Среднее значение $K = 4,7097 \cdot 10^{-3}$.

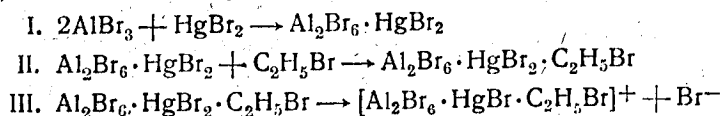
Расчет константы бимолекулярной реакции дал совершенно несовпадающие значения.

Природа электролита

Исследование тройных систем, в состав которых входят галоидные соли, бромистый алюминий и органический растворитель, приводят к выводу, что те соединения, которые с AlBr_3 могут образовать дистектику, являются хорошими проводниками тока в растворах бромистого алюминия в органическом раствори-

теле. ⁶ Кендаль, ⁷ а также и Избеков ⁸ термическим анализом установили, что AlBr_3 с HgBr_2 дают комплексное соединение состава $\text{Al}_2\text{Br}_6\cdot\text{HgBr}_2$. Этот комплекс в расплавленном состоянии хорошо проводит ток, причем, по данным Избекова ⁹ при молекулярном соотношении бромной ртути к бромистому алюминию $\cong 0,11$, в расплавленном состоянии $x = 1,9785 \cdot 10^{-3}$. При молекулярном соотношении этих же бромидов $\cong 0,13$ в бромистом этиле первое измерение дает $x = 1,039 \cdot 10^{-3}$, а через 21 сутки $x = 5,547 \cdot 10^{-3}$, т. е. почти в 6 раз больше.

Естественно, что в этой тройной системе ($\text{AlBr}_3\text{—HgBr}_2\text{—C}_2\text{H}_5\text{Br}$) мы сталкиваемся с явлениями иного порядка, чем в системах, ранее нами исследованных. ¹⁰ Возможно, что причиной изменения электропроводности во времени является постепенное взаимодействие растворенных веществ с растворителем. Выше было упомянуто, что Кендаль и независимо от него Избеков термическим анализом доказали существование соединения $\text{Al}_2\text{Br}_6\cdot\text{HgBr}_2$, поэтому есть основание допустить, что в нашем случае реакция протекает по следующей простейшей схеме:



Полученный, таким образом, тройной комплекс, очевидно, полностью диссоциирует, и, следовательно, по мере его накопления электропроводность должна расти.

Что касается порядка реакции, то из приведенной выше схемы ясно вытекает, что реакция образования тройного комплекса (уравнение II) является реакцией первого порядка вследствие того, что концентрация растворителя (бромистого этила), относительно, незначительно меняется. Это совпадает со сравнительно хорошей сходимостью результатов при расчете константы скорости по уравнению:

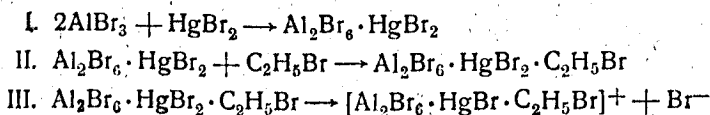
$$-\frac{dc}{dt} = KC \quad \text{или} \quad \ln \frac{C_0}{C_0 - x} = kt.$$

При расчете мы приняли, что удельная электропроводность прямо пропорциональна концентрации образовавшегося тройного комплекса. А так как молекуле соединения $\text{Al}_2\text{Br}_6\cdot\text{HgBr}_2$ соответствует молекула полностью диссоциированного тройного комплекса, то удельная электропроводность прямо пропорциональна концентрации соединения $\text{Al}_2\text{Br}_6\cdot\text{HgBr}_2$, а разница между максимальной удельной электропроводностью и электропроводностью в первый момент (для бинарной системы $\text{AlBr}_3\text{—C}_2\text{H}_5\text{Br}$) ($x_\infty - x_t$) соответствует концентрации соединения $\text{Al}_2\text{Br}_6\cdot\text{HgBr}_2$ в данный момент. Рассуждая таким образом, мы пришли к формуле

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty - x_0}{x_\infty - x_t}.$$

Выводы

1. Исследована электропроводность системы $\text{AlBr}_3\text{—HgBr}_2\text{—C}_2\text{H}_5\text{Br}$ во времени.
2. Удельная электропроводность в начале опыта $1,039 \cdot 10^{-3}$, а через 21 сутки $x = 5,547 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega^{-1}/\text{см}^{-1}$.
3. Предполагается, что причиной изменения электропроводности во времени, является реакция образования тройного комплекса по схеме:



4. Установлено, что данная реакция является мономолекулярной и среднее значение $K = 4,7097 \cdot 10^{-3}$.

В заключение выражаю глубокую благодарность моему учителю академику Владимиру Александровичу Плотникову за советы и указания при выполнении этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Известия Киевского Политехнич. Института 1, (1904). — 2. Ж. Р. Ф.-Х. О. 43, 18 (1911). — 3. Wertuporoch, Ber. 64, 1369 (1931). — 4. Записки Института Химии УАН II, 93 (1935). — 5. Ж. О. Х. 5, 1434 (1935). — 6. Записки К. Г. У. Т. I, вып. IV, 101 (1935). — 7. J. Am. Soc. 45, 963 (1923). — 8. Z. anorg. Ch. 143, 80 (1925). — 9. Ж. Р. Х. О. 43, 18 (1911). — 10. Ж. О. Х. 4, 1042 (1934); 5, 1434 (1935).

Поступило в Редакцию
19 декабря 1935 г.
