

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОДНЫХ РАСТВОРОВ

Сообщение II

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

Институт химии Украинск. Академии Наук

1. Вступление

Эта работа является продолжением нашей предыдущей работы¹ по электрохимическому исследованию жидкого иода как растворителя. Данные, полученные в предыдущей работе, были недостаточны для более точного определения характера электропроводности иодидов в жидком иоде. Поэтому необходимо было произвести дальнейшее исследование иодных растворов; во-первых, для того, чтобы установить связь между ассоциацией иодидов и электропроводностью их в жидком иоде, и, во-вторых, для выяснения существования полииодидов в жидком иоде при высоких температурах в исследованных нами системах.

Для выяснения первого вопроса мы исследовали электропроводность иодных растворов HgJ_2 , SnJ_4 и SbJ_5 , которые по криоскопическим данным² имеют нормальный молекулярный вес в иоде. По данным термического анализа ртуть,³ олово⁴ и сурьма⁵ полииодидов не образуют. Мы также исследовали электропроводность иодного раствора AlJ_3 , имеющего в иоде двойной молекулярный вес. Интересно было исследовать еще электропроводность в жидком иоде какого-либо иодида неметалла, и поэтому мы остановились, пока что, на PJ_3 .

Второму вопросу посвящена работа Я. А. Фиалкова и А. А. Кузьменко⁶ по термическому анализу систем: $\text{J}_2 - \text{LiJ}$, $\text{J}_2 - \text{KJ}$, $\text{J}_2 - \text{RbJ}$ и $\text{J}_2 - \text{TlJ}$.

2. Исходные вещества и метод исследования

Иод. Для работы применяли иод, очищенный по способу, описанному в нашей предыдущей работе.

HgJ_2 . Применяли готовый препарат „Kahlbaum“. Перед опытами HgJ_2 высушивали при температуре 120° в продолжение двух часов до постоянного веса.

SnJ_4 и SbJ_5 . Навески металлического олова или металлической сурьмы „Kahlbaum“ непосредственно вносились в сосуд для измерения электропроводности. Реакция между металлическим оловом или металлической сурьмой и жидким иодом проходила спокойно без выделения пламени и сильного разогревания. Исходя из литературных данных,² мы принимали, что в результате реакции образуются SnJ_4 и SbJ_5 .

AlJ_3 . Препарат получали по методу Густавсона⁷ из металлического алюминия „Kahlbaum“ и очищенного иода. Готовый препарат сохранялся в запаянных пробирках в присутствии алюминиевой проволоки. Препарат был совсем белый, а при плавлении переходил в прозрачную жидкость.

PJ_3 . Для работы применяли готовый препарат „Kahlbaum“. Навески PJ_3 и AlJ_3 вводили в сосуд в атмосфере сухого CO_2 . Ампулку с препаратами сохраняли над

CaCl_2 в эксикаторе, наполненном сухим CO_2 . Многократный анализ по Фольгарду показывал 99,94—100% PJ_3 . Электропроводность самого PJ_3 при 130—140° на нашей установке не удалось обнаружить.

Метод исследования был тот же, что и в нашей предыдущей работе.

3. Результаты исследований

Величины удельной электропроводности иодных растворов HgJ_2 , SnJ_4 , SbJ_5 , AlJ_3 и PJ_3 приведены в табл. 1, 2, 3, 4 и 5.

Кривые удельной электропроводности иодных растворов AlJ_3 и PJ_3 для температуры 140° приведены на рис. 1 и 2.

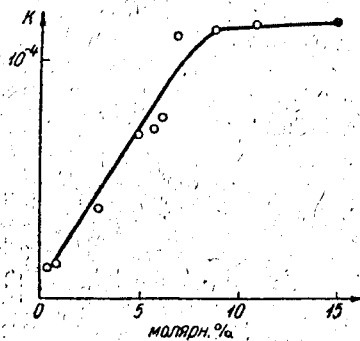


Рис. 1.

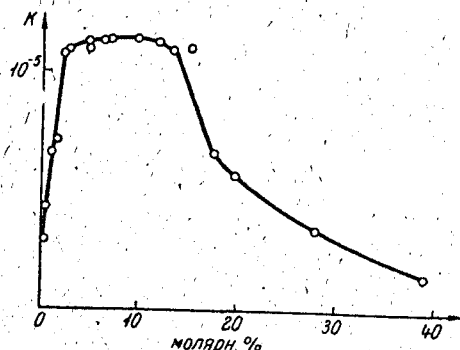


Рис. 2.

Величины удельной электропроводности приведены без вычитания электропроводности самого жидкого иода. Такие величины более точно характеризуют электропроводность раствора, в образовании которого принимает участие и растворитель. Поэтому было бы неправильно вычитать электропроводность самого растворителя из суммарной электропроводности раствора, как это принято для водных

ТАБЛИЦА 1

HgJ_2 *

Колич. г иода	Колич. г HgJ_2	Концентрация		Уд. электро- проводность 140°
		вес. про- центов	молярных процентов	
9,67	—	—	—	$7,73 \cdot 10^{-5}$
	0,0224	0,23	0,12	$7,81 \cdot 10^{-5}$
	0,0714	0,73	0,29	$8,15 \cdot 10^{-5}$
	0,1664	1,69	0,49	$8,11 \cdot 10^{-5}$
	0,3870	3,85	0,69	$8,11 \cdot 10^{-5}$

* Электропроводность этой системы исследовал также и Хевеши (Hevesy) для концентраций 10 и 50 мол. процентов HgJ_2 при температуре 165—233°. Удельная электропроводность при 165° для концентрации 50 мол. процентов HgJ_2 равна $1,4 \cdot 10^{-4}$ т. е. почти совпадает с нашими данными при 140° С.

Оригинала или реферата работы Хевеши мы в своем распоряжении не имели и поэтому приводим данные, взятые из „Технической Энциклопедии“, „Справ. физ., хим. и технол. величин“, т. IV, стр. 346.

ТАБЛИЦА 2

SnJ_4

Колич. г иода	Колич. г SnJ_4	Концентрация		Удельная электропроводность	
		вес. проц.	молярных проц.	130°	140°
11,40	—	—	—	$3,19 \cdot 10^{-5}$	$3,03 \cdot 10^{-5}$
11,29	0,1436	1,26	0,51	$2,97 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-5}$
11,14	0,3230	2,82	1,16	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$
10,37	1,2750	10,95	4,75	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$
9,58	2,2450	18,97	8,67	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$

ТАБЛИЦА 3

SbJ_5

Колич. г иода	Колич. г SbJ_5	Концентрация		Удельная электропроводность	
		вес. проц.	молярных проц.	130°	140°
9,98	—	—	—	$0,78 \cdot 10^{-5}$	$0,76 \cdot 10^{-5}$
9,90	0,0969	0,97	0,33	$0,86 \cdot 10^{-5}$	$0,82 \cdot 10^{-5}$
9,57	0,4893	4,87	1,69	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$
8,61	1,6350	15,99	5,99	$1,88 \cdot 10^{-5}$	$1,88 \cdot 10^{-5}$
7,19	3,3220	31,58	13,41	$3,24 \cdot 10^{-5}$	$3,29 \cdot 10^{-5}$

ТАБЛИЦА 4

AlJ_3

№ серии спытов	Колич. г иода	Колич. г AlJ_3	Концентрация		Удельная электропроводность	
			вес. проц.	молярных проц.	130°	140°
1	8,34	—	—	—	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$
		0,1172	1,39	0,87	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$
		0,8786	9,53	6,15	$9,34 \cdot 10^{-4}$	$7,62 \cdot 10^{-4}$
		1,6190	16,26	10,78	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$
		2,3572	22,04	14,96	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$
2	8,46	—	—	—	$1,81 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$
		0,0500	0,59	0,37	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$
		0,8246	8,88	5,72	$7,93 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^{-4}$
		0,9872	10,45	6,77	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$0,99 \cdot 10^{-3}$
		1,3038	13,35	8,75	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$
3	9,18	—	—	—	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$
		0,4530	4,70	2,98	$3,76 \cdot 10^{-4}$	$3,84 \cdot 10^{-4}$
		0,7828	7,86	5,04	$7,20 \cdot 10^{-4}$	$6,98 \cdot 10^{-4}$

ТАБЛИЦА 5

PJ₃

№ серии опытов	Колич. г иода	Колич. г PJ ₃	Концентрация		Удельная электропроводность	
			вес. проц.	молярных проц.	130°	140°
1	10,33	—	—	—	$0,82 \cdot 10^{-5}$	$0,80 \cdot 10^{-5}$
		0,0498	0,48	0,30	$3,87 \cdot 10^{-5}$	$3,08 \cdot 10^{-5}$
		0,1970	1,87	1,16	$8,02 \cdot 10^{-5}$	$6,57 \cdot 10^{-5}$
		0,4258	3,96	2,48	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$0,93 \cdot 10^{-4}$
		0,8236	7,39	4,69	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$
		1,1152	9,74	6,24	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$
		2,5354	19,71	13,15	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$0,97 \cdot 10^{-4}$
2	11,60	—	—	—	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$
		0,0956	0,82	0,51	$5,16 \cdot 10^{-5}$	$4,34 \cdot 10^{-5}$
		0,3014	2,53	1,58	$8,74 \cdot 10^{-5}$	$7,10 \cdot 10^{-5}$
		0,5160	4,26	2,67	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$0,93 \cdot 10^{-4}$
		0,9252	7,38	4,69	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$
		1,3920	10,71	6,89	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$
		2,5128	17,81	11,75	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$0,98 \cdot 10^{-4}$
		3,9464	25,38	17,34	$8,37 \cdot 10^{-5}$	$6,60 \cdot 10^{-5}$
3	10,58	—	—	—	$3,86 \cdot 10^{-5}$	$3,71 \cdot 10^{-5}$
		1,8400	14,81	9,69	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$
		3,0064	22,12	14,91	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$0,96 \cdot 10^{-4}$
		6,7282	38,88	28,16	$3,84 \cdot 10^{-5}$	$3,43 \cdot 10^{-5}$
		10,9550	50,91	38,99	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$

растворов, а полученные в результате данные считать электропроводностью растворенного вещества. Особенно недопустимо это в тех случаях, когда электропроводность растворителя больше электропроводности растворенного вещества (например при PJ₃) или всего раствора (напр. при SnJ₄).

Результаты исследования показали, что удельная электропроводность иодного раствора SnJ₄ уменьшается с концентрацией и по абсолютной величине меньше электропроводности самого жидкого иода.

Удельная электропроводность иодных растворов HgS₂ и SbJ₅ незначительно растет с концентрацией.

Удельная электропроводность иодных растворов AlJ₃ и PJ₃ растет с концентрацией и достигает для AlJ₃ наибольшей величины порядка 10^{-3} , а для PJ₃, достигнув максимума $1,24 \cdot 10^{-4}$ при концентрации 9,69 мол. процентов PJ₃, дальше падает.

HgJ₂ растворяется в жидком иоде, образуя при затвердевании сплав серо-металлического цвета. SnJ₄, SbJ₅, AlJ₃ и PJ₃ хорошо растворяются в жидком иоде. Окраска затвердевших сплавов при больших концентрациях этих иодидов отличается от цвета сплавленного иода. Для SnJ₄ окраска серо-металлического цвета с серебристым оттенком, для SbJ₅ — красновато-коричневого, для AlJ₃ — красноватого, для PJ₃ — серебристого с коричневым оттенком.

PJ₃ плавится при температуре 61°. Мы, пользуясь этим, провели несколько измерений электропроводности, для чего растворяли иод в жидком PJ₃, имея в виду исследовать удельную электропроводность до концентраций 100% PJ₃. Результаты

этих измерений показывают, что иод в жидком PJ_3 при изученных нами концентрациях (от 4 до 20 мол. процента иода) образует проводящий раствор, электропроводность которого несколько меньше электропроводности самого жидкого иода, но одного с ней порядка — 10^{-5} .

Температурные коэффициенты удельной электропроводности иодного раствора AlJ_3 для температуры 135° приведены в табл. 6. Эти температурные коэффициенты при малых концентрациях AlJ_3 положительны, с увеличением концентрации AlJ_3 уменьшаются до нуля и, наконец, становятся отрицательными.

Температурный коэффициент удельной электропроводности иодного раствора PJ_3 при всех концентрациях PJ_3 остается отрицательным.

Температурный коэффициент удельной электропроводности вычислялся из следующего уравнения:

$$C_t = \frac{1}{k} \frac{(k_2 - k_1) \cdot 100}{(t_2 - t_1)},$$

при чем

$$k = \frac{1}{2} (k_2 + k_1),$$

где

$$\begin{aligned} k_1 & \text{— удельная электропроводность при } 130^\circ, \\ k_2 & \text{— } 140^\circ, \\ t_1 & \text{— температура } 130^\circ, \\ t_2 & \text{— } 140^\circ. \end{aligned}$$

Температурный коэффициент отнесен к средней температуре 135° .

ТАБЛИЦА 6

Температурный коэффициент электропроводности иодного раствора AlJ_3

Концентр. в мол. проц.	Темп. коэффициент в проц.
0,37	+2,18
0,87	+0,93
2,98	+0,21
5,04	-0,31
5,72	-0,91
6,15	-2,03

4. Обсуждение результатов

С образованием проводящих иодных растворов могут быть связаны такие процессы: сольватация (образование полииодидов) или автосольватация (ассоциация молекул самих иодиодов). Возможно одновременно и образование полимеров полииодидов. Такое допущение и было сделано нами в предыдущей работе.

Наши исследования, описанные в этой и предыдущей работе,¹ доказали, что иодиды HgJ_2 , SnJ_4 , SbJ_5 , имеющие нормальный молекулярный вес в иоде, образуют с ним непроводящие системы, а иодиды щелочных металлов и AlJ_3 , ассоциированные в иоде, образуют с ним проводящие системы.

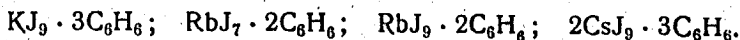
Аналогичную связь между ассоциацией молекул и их электропроводностью показали В. А. Плотников и В. А. Избеков, проведя измерение электропроводности,⁸ криоскопию⁹ и термический анализ¹⁰ в $AlBr_3$ как растворителе таких электролитов: KBr , $ZnBr_2$, $HgBr_2$, $SbBr_3$, $BiBr_3$ и неэлектролитов: $AsBr_3$, $CSBr_4$, $AlCl_3$ и нашли, что в $AlBr_3$ электролиты полимеризованы, образуют с $AlBr_3$ химические соединения и проводят электрический ток; неэлектролиты в $AlBr_3$ не полимеризованы, с $AlBr_3$ соединений не образуют и электрического тока не проводят.

Я. А. Фиалков и А. А. Кузьменко показали, что в системах иодиды исследованных нами щелочных металлов полииодиды не образуются. В растворах же полииодиды образуются при участии третьего компонента-растворителя.

Так, Банкрофт, Шерер и Гуд¹¹ показали, что полученный Джонсоном¹² KJ_3 состоит из KJ , J_2 и H_2O .

Райхштейн, Эвентов и Казарновский¹³ показали, что вода входит в состав комплексного иона полииодидов.

Грейс¹⁴ показал, что при 25° существуют лишь такие полииодиды щелочных металлов: RbJ_9 , CsJ_8 и CsJ_4 . Все же иные полииодиды щелочных металлов, по мнению автора, стойки лишь тогда, когда они имеют в своем составе молекулы растворителя (воду или бензол). Грейс, исследовав полииодиды, которые можно получить по методу Абега и Гамбургера¹⁵ из бензольного раствора иода взбалтыванием с иодидами, придает им следующую формулу:



Грейс¹⁶ повторил опыты Абега и Гамбургера с раствором иода в $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, и еще раз подтвердил, что без добавления хотя бы небольшого количества воды полииодиды в этом растворителе не образуются.

Таким образом на основании наших исследований и литературных данных можно прийти к выводу, что электропроводность иодидов в жидком иоде обусловлена электролитической диссоциацией ассоциированных молекул иодидов, но не образованием полииодидов. Процесс диссоциации, возможно, проходит по такой наиболее простой схеме:



ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. О. Х. 5, 392 (1935). — 2. J. Timmermans, J. chim. phys. 4, 170 (1906); E. Beckmann, Z. f. anorg. Ch. 77, 200 (1912). F. Olivari, Atti dei Lincei 18, II, 384 (1909); 22, II, 697 (1913). — 3. F. Olivari, Atti dei Lincei 17, II, 717 (1908). — 4. Цитировано по „Техн. энцикл. Справ. физ., хим. и технол. вел.“, том VI, стр. 125. — 5. То же. — 6. Работа в печати. — 7. Ж. Р. Х. О. 6 109 (1874). — 8. В. А. Плотников и В. А. Избеков, Ж. Р. Х. О. 43, 18 (1911). — 9. В. А. Избеков, Ж. Р. Х. О. 45, 1792 (1913). — 10. В. А. Избеков, Z. anorg. Ch. 143, 80 (1925). — 11. J. Phys. Ch. 35, 764 (1931). — 12. J. Chem. Soc. 31, 249 (1877). — 13. Ж. Ф. Х. 4, 674 (1933). — 14. J. Phys. Ch. 37, 347 (1933). — 15. Z. anorg. Ch. 50, 403 (1906). — 16. J. Chem. Soc. 594 (1931).

Поступило в Редакцию
12 июля 1935 г.