

ИОДИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ КАК РАСТВОРИТЕЛЬ

В. Избеков и А. Нижник

Хлорид и бромид алюминия весьма обстоятельно изучены как в индивидуальном состоянии, так и в системах с другими галогенидами.¹ Для них установлены и сходство во многих отношениях и принципиальные различия. Однако соответствующие данные для иодида алюминия почти совершенно отсутствуют. Между тем свойства соединений и входящих в них элементов наилучшим образом выясняются путем сравнения аналогичных соединений и систем. Настоящая работа и имеет целью выяснить некоторые свойства иодида алюминия в системах с другими иодидами.

I. Исходные вещества

Иодистый алюминий готовился в основном по способу Густавсона² из химически чистого сухого иода и алюминиевой проволоки. Аппаратурой для получения препарата служили четыре последовательно соединенных тубулированных реторты, изготовленных из тугоплавкого стекла. Реакция происходила преимущественно в первой реторте, в которую постепенно вводились новые порции иода. Через реторты пропусклся ток сухого углекислого газа. Сырой препарат из первой реторты перегонялся над металлическим алюминием через следующие три реторты и уже из последней разгонялся в пробирки также в атмосфере углекислоты. Так как препарат содержал еще свободный иод, то запаянные пробирки с иодистым алюминием и кусочком алюминиевой проволоки нагревались на песчаной бане в течение 4—5 часов, до исчезновения иода, при температуре, несколько высшей температуры плавления препарата. При этом получалась совершенно прозрачная с еле заметным желтоватым оттенком жидкость. В застывшем состоянии AlI_3 представлял собой белую кристаллическую массу. Для него нами были найдены следующие физико-химические константы:

Т. пл. 191°

Уд. вес 200°/4° 3,25
(пикнометр 5 мл)Уд. электропроводность (200°) $2,34 \cdot 10^{-6}$ Соотв. данные по Вилтз'у³

Т. пл. 191°

Уд. вес 200°/4° 3,20

Уд. электропроводность (200°) $2,6 \cdot 10^{-6}$

KJ, NaJ. „Химически чистые“ препараты несколько раз перекристаллизовывались из спирта и воды и сушились до постоянного веса при температуре около 250°⁴.

HgJ₂, CdJ₂. Употреблялись готовые препараты Кальбаума, предварительно высушенные при t-ре 200° до постоянного веса.

SbJ₃. Иодистую сурьму получали действием иода на химически чистую порошкообразную сурьму в атмосфере сухого CO₂. Полученную темнокрасную SbJ₃ перегоняли 2—3 раза над металлической Sb. Затем сублимированием в горизонтальной стеклянной трубке (в атмосфере CO₂) получали прозрачные светлокрасные кристаллы, физико-химические константы для которых были найдены следующие:

Т. пл. 170° С

Уд. электропроводность $2,099 \cdot 10^{-4}$ Найденные Hevesy⁵

Т. пл. 169° С

Уд. электропроводность $3,82 \cdot 10^{-4}$

AgJ. Получали пропусканием HJ в раствор AgNO₃; выпавший осадок многократно промывался, отфильтровывался и сушился до постоянного веса, сначала в эксикаторе, затем — в сушильном шкафу при температуре 200—250° С. Все операции производились в темном помещении.

CuJ. Иодистую медь получали по способу Duflos⁶ из раствора перекристаллизованного CuSO₄ и химически чистого KJ. Выпавший серый порошок промывался водой до совершенно белого цвета, сушился в вакуум-эксикаторе над CaCl₂, а затем в сушильном шкафу до постоянного веса.

Остальные иодиды тоже тщательно очищались, главным образом, перекристаллизацией и возгонкой. Все препараты сохранялись или в запаянных пробирках (AlJ₃, SbJ₃, BiJ₃, AsJ₃), или в ампулках с притертыми пробками над фосфорным ангидридом (KJ, CdJ₂, HgJ₂, NaJ). Иодиды серебра и меди, кроме того, сохранялись в темноте.

II. Растворение.

Растворение производилось в маленьких закрытых пробирочках в большинстве случаев при температуре 200° С. Результаты наблюдений следующие:

1. KJ, NaJ, NH₄J растворяются в AlJ₃ в количестве до 50% молекулярных, растворение происходит быстро. Растворы обладают значительной электропроводностью. При максимальной концентрации $x = 1,2 \cdot 10^{-1}$.

2. AgJ, CuJ, CdJ₂ растворяются максимально до 30% молекулярных. Растворение происходит довольно медленно. Полученные растворы малоподвижны и при охлаждении кристаллизуются не сразу, а превращаются сперва в довольно вязкую, однородную массу, постепенно затвердевающую.

Удельная электропроводность растворов порядка 10^{-2} при максимальной концентрации.

3. HgJ₂ растворяется до 75% мол. максимальное значение x -растворов $= 2,10 \cdot 10^{-2}$.

4. PbJ₂, BiJ₃, NiJ₂ растворяются до 20% весовых, порядок электропроводности 10^{-3} .

5. SbJ₃, SnJ₄, AsJ₃, J₂ смешиваются во всех отношениях. Из них SnJ₄ подобно раствору SnBr₄ в AlBr₃ не проводит тока совершенно, даже при 40% весовых. Раствор AsJ₃ проводит ток слабо. Для раствора J₂ при 38% весовых удельная электропроводность равна $2 \cdot 10^{-4}$. Тот же порядок электропроводности и для мышьяка при такой же (весовой) концентрации. Максимальное значение уд. электр. для растворов SbJ₃ в AlJ₃ равно $2 \cdot 10^{-3}$.

Действительную окраску получаемых растворов трудно было установить вследствие выделения иода. В заключение следует отметить, что помимо сходства, имеющего место при растворении бромидов в AlBr₃ и иодидов в AlJ₃, выражающегося как для тех, так и для других в:

1) незначительной растворимости солей щелочно-земельных металлов;
2) полной смешиваемости соответствующих галогенидов Sb, As, Sn, наблюдаются также и различия:

а) В AlJ₃ растворяются CuJ, PbJ₂, NiJ₂, тогда как в AlBr₃ соответствующие бромиды не растворяются.

б) При нагревании Al₂O₃ в AlJ₃ происходит набухание последней. Раствор приобретает желатинообразный вид и заметно проводит ток.

с) При растворении KBr, NaBr, AgBr, NH₄Br, в AlBr₃ для определенных концентраций получаются два слоя, которые не смешиваются даже при сильном нагревании. Такого расслоения для соответствующих иодидов в AlJ₃ при исследованных концентрациях в температурном интервале 200—210° не наблюдается.

Согласно Бильцу ⁷ легче растворяются в одном и том же растворителе вещества, имеющие молекулярную решетку, чем вещества, у которых решетка ионная. Повидимому, молекулярная решетка поддается деформации легче, чем ионная. Эта легкость деформации, по мнению Бильца, растет с ростом аниона. Эти теоретические соображения хорошо подтверждаются и нашими экспериментальными данными. Растворимость растет от бромидов в AlBr_3 к иодидам в AlI_3 .

Подтверждается это также большой растворимостью таких мало диссоциированных веществ, как SnJ_4 , SbJ_3 , AsJ_3 , J_2 в AlI_3 , в которых, судя по величине электропроводности и изменению объема при растворении (ср. табл. 4 для SbJ_3) преобладают молекулы. Относительно SnJ_4 имеется рентгеноскопическое исследование, ⁸ устанавливающее для него молекулярную решетку.

III. Электропроводность

Определение электропроводности производилось обычным методом Колярауша—Оствальда. Магазин сопротивления от 0,1—100000 Ω был прокалброван по точному магазину фирмы „Hartmann-Braun“. Сосуды для электропроводности применялись с удлиненными шейками, с хорошо шлифованными также удлиненными пробками. Такая конструкция сосуда позволяет держать его в ванне полностью. Электроды были платиновые. При наличии небольших количеств свободного иода, как показал специально проведенный опыт, поверхность платины в расплавах совершенно не изменяется даже при высоких температурах 300—350°.

В качестве ванны применялся термостат емкостью в 5 л, с хорошей тепловой изоляцией, наполненный прокипяченным вискозином. Термостат плотно закрывался. Внутри термостата непрерывно работала механическая мешалка. Максимальные колебания температуры на протяжении всего опыта составляли не больше $\pm 0,5^\circ \text{C}$. Средняя навеска AlI_3 для каждой отдельной серии опытов равнялась в среднем 8—10 г, причем таких серий для каждой системы было 3—4.

Взвешивание AlI_3 производилось в сосуде для электропроводности, наполненном сухим CO_2 . Для уменьшения разложения, которое могло быть при переливании расплавленного AlI_3 из пробирки в сосуд, препарат переводился в него в сухом виде. Измерение начинали только после полного растворения соли, а для выравнивания температуры перед каждым измерением сосуд с раствором выдерживался в ванне при 200°С 30—40 мин. Величина χ для самого AlI_3 перед каждой серией была измерена и колебалась в таких пределах: максимум $3,52 \cdot 10^{-6}$, минимум $2,34 \cdot 10^{-6}$.

Электропроводность во времени для чистого AlI_3 колебалась незначительно, а для растворов на протяжении 20 часов совершенно не изменялась. Полученные данные удельной электропроводности для KJ , AgJ , CuJ , CdJ_2 , HgJ_2 , SbJ_3 при разных концентрациях сведены в табл. 1.

Для сравнения полученных результатов в системах с AlI_3 мы приводим соответственные данные для бромидов в AlBr_3 .

Из табл. 1 видно, что исследованные системы обладают значительной электропроводностью. Удельная электропроводность KJ , HgJ_2 , SbJ_3 в AlI_3 почти в 3 раза больше таковой для соответствующих бромидов в AlBr_3 при равных весовых концентрациях (ср. табл. 1 и 1а). Однако характер кривых при этом для иодидов и бромидов остается аналогичным, что видно из рис. 1, 2 и 1а. Кривая удельной электропроводности SbJ_3 образует максимум при концентрации около 50% молекулярных, что соответствует соединению SbJ_3 — AlI_3 . Следует еще отметить, что кривые удельной электропроводности KJ , AgJ , HgJ_2 образуют с осью абсцисс более тупой угол, чем кривые CdJ_2 , CuJ , SbJ_3 (рис. 1 и 2), т. е. удельная электропроводность первых растет с увеличением концентрации более быстро, чем электропроводность последних. Молекулярная электропроводность KJ , HgJ_2 , SbJ_3 в AlI_3

ТАБЛИЦА 1

Изменение удельной электропроводности с концентрацией

Концентр. (‰)		$x \cdot 10^5$	Концентр. (‰)		$x \cdot 10^5$
вес. ‰	мол. ‰		вес. ‰	мол. ‰	
KJ			AgJ		
0,34	0,83	22,05	1,24	2,14	35,72
0,65	1,58	55,16	3,62	6,13	228,6
1,28	3,11	202,4	6,60	10,92	651,3
1,53	3,68	267,7	10,72	17,26	1454
2,15	5,12	459,2	14,01	22,04	1906
3,32	7,78	842,1	17,81	27,31	2749
6,59	14,78	2223	18,68	28,51	2825
10,18	21,78	3907	18,87	28,78	2870
11,34	23,91	4303			
12,22	25,47	4767			
13,10	27,01	5161			
16,00	31,88	6546			
19,32	37,03	7945			
22,29	41,33	9847			
24,34	44,17	11160			
26,15	46,50	12110			
CuJ			CdJ ₂		
0,85	1,80	12,70	2,23	2,48	3,36
2,17	3,22	66,57	3,06	3,39	7,15
3,31	6,83	200,4	3,97	4,41	20,48
6,00	12,03	270,7	6,34	7,01	98,80
7,38	14,57	477,9	8,48	9,35	164,6
14,11	26,03	556,7	9,52	10,49	273,6
			14,93	16,34	614,1
			16,20	17,71	678,6
			19,29	20,97	811,9
			20,94	22,77	885,4
			24,24	25,05	943,5
			25,17	27,24	999,4
HgJ ₂			SbJ ₃		
0,79	0,66	0,558	2,89	2,35	2,95
2,92	2,63	3,133	4,56	2,99	99,87
5,91	5,34	22,98	13,53	11,27	221,2
8,04	7,27	65,92	14,39	12,01	247,7
14,16	12,90	400,4	17,69	14,86	409,4
17,64	16,12	729,9	22,93	19,45	660,4
24,23	22,32	1485	26,52	22,66	828,7
30,62	28,37	2366	29,04	24,94	934,0
33,05	30,69	2731	31,91	27,55	1027
33,73	31,35	2812	47,02	41,83	1837
37,20	34,69	3351	52,57	47,34	2047
40,31	37,74	3988	60,83	55,71	2427
50,33	47,64	6346	64,45	59,50	2483
51,48	48,77	6606	76,78	72,81	2631
56,37	53,70	8452	94,23	92,95	752,4
68,67	62,25	14900			
77,15	75,20	29900			
			SbJ ₃	чистый	20,99

ТАБЛИЦА 1а

Изменение удельной электропроводности с концентрацией для бромидов в AlBr_3

KBr		HgBr_2		SbBr_3	
вес. %	$x \cdot 10^5$	вес. %	$x \cdot 10^5$	вес. %	$x \cdot 10^5$
11,02	1633	1,38	0,0121	1,09	0,006
		3,06	0,0430	3,60	0,531
12,65	1853	5,52	0,8851	5,68	854,3
		8,14	14,894	7,31	267,4
16,84	2362	10,48	60,174	9,85	714,8
		14,26	197,85	22,31	360,1
18,46	2546	18,34	416,83	29,91	534,8
		21,11	583,80	35,10	633,1
		27,15	979,88	40,00	730,3
				45,59	824,8
				49,52	898,2

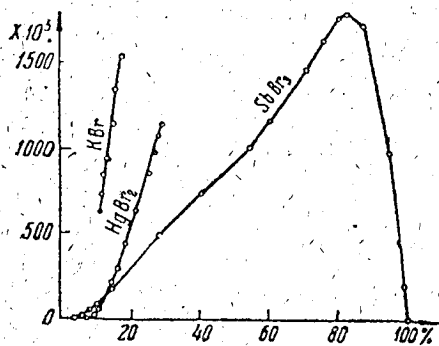


Рис. 1.

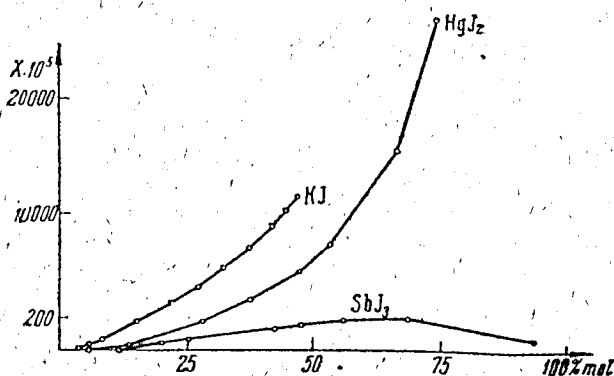


Рис. 1а. Кривая для KBr сдвинута вниз на 1000 делений.

рассчитывалась из величин удельных весов растворов. Удельные веса растворов определялись в стеклянных запаянных пикнометрах емкостью 3 — 5 мл при температуре $200 \pm 4^\circ \text{C}$. На узких шейках последних были нанесены мелкие деления. Коэффициент расширения стекла не принимался во внимание. В табл. 3 помещены результаты этих определений. С целью выяснить разницу в величине μ , рассчитанной из определений удельных весов растворов и просто из суммы объемов: расплавленный AlJ_3 + сухая соль, был сделан пересчет μ по второму способу. Результаты этих определений помещены в табл. 4.

Для этого пересчета применялись следующие удельные веса:

d_4^{20}	$\text{SbJ}_3 = 4,758.$
d_4^{20}	$\text{HgJ}_2 = 6,354.$
d_4^{20}	$\text{KJ} = 3,123.$
d_4^{20}	$\text{AlJ}_3 = 3,256.$

ТАБЛИЦА 2

Изменение молекулярной электропроводности с разведением

φ	μ	φ	μ	φ	μ
KJ		AgJ		CuJ	
182,2	22,06	354,4	10,90	927,0	4,430
201,3	22,46	355,3	10,40	1418	3,840
221,0	21,76	374,8	10,30	1731	3,470
256,5	20,38	484,2	9,329	2665	1,775
312,7	20,47	641,6	9,228	6844	0,869
385,3	19,89	1062	6,919	—	—
414,1	19,74	1959	6,477	—	—
447,4	19,53	5770	2,061	—	—
499,9	19,25	—	—	—	—
779,6	17,33	—	—	—	—
1561	13,14	—	—	—	—
2420	11,11	—	—	—	—
3396	9,090	—	—	—	—
4044	8,185	—	—	—	—
8053	4,442	—	—	—	—
15470	3,410	—	—	—	—
CdJ ₂		HgJ ₂		SbJ ₃	
398,9	3,989	112,6	32,900	130,4	0,981
442,2	4,172	146,2	21,790	166,6	4,382
489,0	4,330	188,3	15,92	199,9	4,965
536,6	4,357	216,9	13,76	219,5	5,328
646,0	4,384	284,2	11,34	259,4	5,381
705,6	4,333	313,1	10,26	293,9	5,400
1107	3,029	351,3	9,878	452,5	4,670
1724	1,703	359,6	9,820	500,0	4,647
2779	0,569	393,2	9,304	551,5	4,560
4990	0,167	514,9	7,664	644,3	4,255
—	—	731,7	5,340	847,0	3,468
—	—	930,1	3,758	1119	2,475
—	—	1697	1,119	1051	2,603
—	—	2391	0,549	4292	0,428
—	—	4819	0,151	5498	0,159
—	—	15650	0,087	—	—

ТАБЛИЦА 3

Удельный вес растворов

KJ		HgJ ₂		SbJ ₃	
‰ вес.	d_4^{200}	‰ вес.	d_4^{200}	‰ вес.	d_4^{200}
4,36	3,213	13,43	3,436	11,42	3,286
10,32	3,267	33,35	3,820	27,58	3,440
18,45	3,335	47,51	4,194	63,00	3,785
d_4^{200} чист. $AlJ_3 = 3,256$					

ТАБЛИЦА 4

Разница в объеме и молекулярной электропроводности, рассчитанных из уд. веса растворов (V_1, μ_1) и сухих иодидов (V_2, μ_2)

% мол.	V_1	V_2	Отклонения	μ_1	μ_2	Отклонения
KJ						
3,11	4,521	4,428	0,093	8,185	8,016	0,169
5,12	4,553	4,465	0,088	11,11	10,90	0,021
7,78	4,591	4,521	0,070	13,14	12,95	0,019
14,78	4,711	4,686	0,025	17,33	17,27	0,006
21,78	4,848	4,880	-0,032	19,25	19,33	-0,008
23,91	4,899	4,947	-0,048	19,46	19,53	-0,007
HgJ ₂						
2,62	4,102	4,031	0,071	0,151	0,148	0,003
5,33	4,155	4,119	0,036	0,549	0,532	0,017
7,27	4,198	4,185	0,013	1,119	1,118	0,001
12,90	4,345	4,394	-0,049	3,758	3,769	-0,011
16,12	4,435	4,527	-0,092	5,340	5,452	-0,112
31,35	5,565	5,851	-0,286	9,878	10,390	-0,512
SbJ ₃						
2,35	4,286	4,178	0,108	0,159	0,155	0,004
11,27	4,670	4,446	0,224	2,475	2,357	0,118
14,86	4,860	4,569	0,291	3,468	3,260	0,208
22,66	5,310	4,877	0,433	4,560	4,296	0,264
24,94	5,460	4,979	0,481	4,647	4,250	0,397
41,83	4,556	3,923	0,633	5,400	4,650	0,750
55,71	3,402	2,767	0,635	5,328	4,333	0,995
72,81	2,581	1,949	0,632	4,382	3,393	0,989
92,95	2,021	1,392	0,629	0,980	0,675	0,305

Табл. 4 показывает, что эти два определения μ , сделанные по двум разным способам, имеют, вследствие происходящей, повидимому, значительной контракции, совсем незначительные расхождения, в особенности для растворов KJ, HgJ₂ и только для SbJ₃ отклонения эти несколько больше, что однако характера кривой несколько не изменяет. Определения μ для остальных растворов AgJ, CuJ и CdJ₂ производились по второму методу, так как определение удельных весов растворов этих иодидов в виду большой вязкости их сопряжено с экспериментальными трудностями и неточностями. В таблице для лучшего сравнения результатов введена графа „отклонения“ $V_1\mu_1$ от $V_2\mu_2$.

Небезинтересно отметить тот факт, что эти отклонения имеют некоторую закономерность: так, для KJ эти отклонения, начиная с концентрации 3,10% молекулярных и до 23,91% мол., все время уменьшаются, т. е. объем расплава при 200° меньше объема расплавленного AlJ₃ при 200° + сухой KJ. Точно то же мы наблюдаем для HgJ₂ с той разницей, что здесь V_2 превосходит V_1 уже при 12,90% мол.

Для SbJ_3 эта величина отклонений иная. Она остается везде положительной и начинает слегка уменьшаться лишь после концентрации 50% молекулярных. Клемм⁹ нашел, что неорганические соли в молекулярном состоянии занимают значительно больший объем, чем в ионном состоянии. О переходе вещества из молекулярного состояния в ионное и наоборот можно судить, как показал Бильц, из коэффициентов расширения. В качестве примера можно привести галогениды Al. Известно, что в кристаллическом виде $AlCl_3$ проводит ток значительно лучше, чем в расплавленном. Детальное исследование этих процессов Бильцем показало, что при переходе $AlCl_3$ из твердого в жидкое состояние объем его увеличивается почти в 2 раза, при этом электропроводность падает в 10 раз.

Бильц дает следующие коэффициенты расширения и изменения молекулярных объемов для галогенидов алюминия.¹⁰

Коэффициент расширения. Изменение мол. объемов

Тверд.	Расплав.	Разница	Тверд.	Распл.
$AlCl_3$ $6 \cdot 10^{-5}$	$190 \cdot 10^{-5}$	184	54,7	100
$AlBr_3$ $28 \cdot 10^{-5}$	$90 \cdot 10^{-5}$	62	—	—
AlI_3 $18 \cdot 10^{-5}$	$80 \cdot 10^{-5}$	62	102,5	147

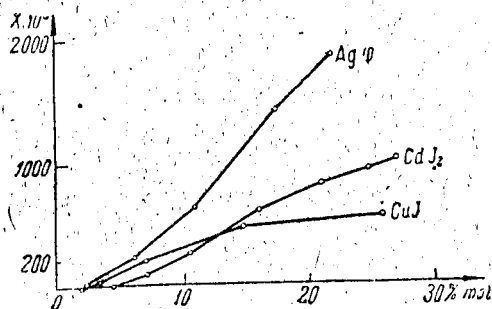


Рис. 2.

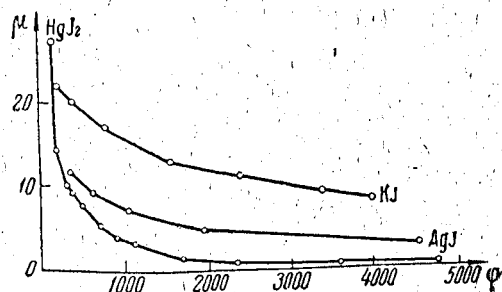


Рис. 3.

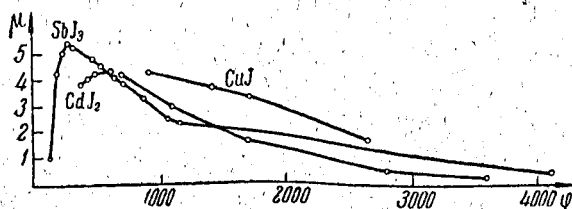


Рис. 4.

Отсюда видно, что $AlCl_3$ при плавлении переходит из ионного в молекулярное состояние.

Отсутствие электропроводности и приведенные данные о коэффициентах расширения и изменениях молекулярных объемов свидетельствуют о том, что в расплавленном виде эти соединения находятся в молекулярном состоянии и обладают молекулярной решеткой. Прибавление же иодидов, как мы видели (табл. 4), вызывает контракцию расплава, что в связи с изложенным свидетельствует о происходящей в расплаве диссоциации.

ТАБЛИЦА 5

Изменение коэф. уд. электропроводности с изменением концентрации

KJ				HgJ ₂				CuJ			
Концентр. (%)		Коэфф.		Концентр. (%)		Коэфф.		Концентр. (%)		Коэфф.	
вес	мол.	x · 10 ⁵	Коэфф.	вес	мол.	x · 10 ⁵	Коэфф.	вес	мол.	x · 10 ⁵	Коэфф.
0,6	1,58	200°—55,16 190°—49,52	} 0,00114	2,92	2,63	210°—3,487 200°—3,133	} 0,01130	0,85	1,80	210°—13,41 200°—12,70	} 0,00529
1,53	3,68	200°—267,7 190°—227,8	} 0,01752	5,91	5,34	210°—24,33 200°—22,98	} 0,00587	2,16	4,51	210°—103,9 200°—94,13	} 0,00940
5,51	12,27	200°—1774 190°—1156	} 0,05347	8,04	7,27	210°—68,40 200°—65,92	} 0,0039	3,31	6,84	210°—221,0 200°—200,4	} 0,00950
10,77	23,04	200°—3940 190°—2504	} 0,05734	11,52	10,46	210°—217,1 200°—209,0	} 0,00387	7,38	21,03	210°—544,3 200°—477,9	} 0,01232
CdJ ₂				SbJ ₃							
2,19	2,43	210°—3,876 200°—3,480	} 0,0113	17,64	16,12	210°—770,9 200°—720,9	} 0,00562	13,53	11,27	210°—225,8 200°—221,1	} 0,00208
7,29	8,05	210°—158,8 200°—147,6	} 0,00758	24,23	22,32	210°—1595 200°—1489	} 0,00741	17,69	14,86	210°—431,1 200°—409,4	} 0,00208
16,20	17,71	210°—764,7 200°—678,6	} 0,01269	30,62	28,37	210°—2575 200°—2366	} 0,00883	22,93	19,45	210°—694,0 200°—660,4	} 0,00509
20,94	22,77	210°—1001 200°—885,4	} 0,02425	33,73	31,35	210°—3108 200°—2812	} 0,0105	26,52	22,66	210°—888,1 200°—828,7	} 0,00717
				37,26	34,69	210°—3739 200°—3351	} 0,01158	29,04	24,94	210°—100,8 200°—934,0	} 0,01786

При этом обращает на себя внимание то, что контракция расплава увеличивается параллельно возрастанию электропроводности. Уменьшение объема и увеличение электропроводности для разных иодидов разное, в зависимости от степени диссоциации.

Числовые величины молекулярной электропроводности и зависимость их от разведения даны в табл. 2. Рис. 3 и 4, где нанесены кривые молекулярной электропроводности, показывают резкое отличие кривых KJ, AgJ, HgJ₂ от соответствующих кривых CuJ, CdJ₂, SbJ₃.

В то время как кривые первых с разведением падают, напоминая типичные аномальные кривые, вторые образуют сперва максимум и затем уже спадают. Максимум, как уже указывалось, для SbJ₃ лежит при 50% молекулярных. Подобный же максимум наблюдался для SbBr₃ в AlBr₃. Позже, при помощи термического анализа, В. А. Избеков¹¹ доказал образование комплекса AlBr₃·SbBr₃. Диссоциацией этого комплекса объясняется электропроводность SbBr₃ в AlBr₃. Исходя из полной аналогии растворимости и кривых удельной и молекулярной электропроводности SbBr₃ в AlBr₃ и SbJ₃ в AlJ₃, можно полагать, что в данном случае в расплаве существуют те же отношения между компонентами, что и для соответствующих бромидов.

IV. Влияние температуры на электропроводность

Для выяснения влияния температуры на величину электропроводности нами были исследованы изменения электропроводности в интервале 190—310° при постоянной концентрации и зависимость χ от температуры в интервале 200—210° при различных концентрациях. Числовые данные этих определений сведены в табл. 5 и 6, а кривые зависимости χ от температуры и температурных коэффициентов от концентрации показаны на рис. 5 и 6*. В то время как χ для KJ, AgJ, CuJ в ука-

ТАБЛИЦА 6

Зависимость уд. электропроводности от температуры

t (°C)	KJ		AgJ		CuJ		CdJ ₂		HgJ ₂		SbJ ₃	
	% вес	% мол.	% вес	% мол.	% вес	% мол.	% вес	% мол.	% вес	% мол.	% вес	% мол.
	9,34	20,01	5,29	8,88	14,12	26,03	7,28	8,04	11,52	10,46	13,53	11,27
	$\chi \cdot 10^5$		$\chi \cdot 10^5$		$\chi \cdot 10^5$		$\chi \cdot 10^5$		$\chi \cdot 10^5$		$\chi \cdot 10^5$	
190	3373		417,2		324,7		132,9		203,0		215,1	
200	3821		462,1		—		147,4		214,9		221,2	
210	4232		514,9		—		161,1		224,4		230,4	
220	4662		561,4		754,9		174,6		231,0		231,9	
230	5074		610,4		946,8		184,3		237,1		234,2	
240	5584		657,0		1164		204,8		250,9		235,6	
250	5920		707,7		1404		217,4		250,9		235,6	
260	6472		762,7		1696		229,7		250,9		234,2	
270	6880		810,5		1985		241,2		250,9		231,9	
280	7453		866,7		2237		257,6		250,9		229,2	
290	7835		916,7		2565		270,7		250,9		227,2	
300	8431		977,7		2943		282,3		250,9		223,5	
310	8784		1023		—		294,5		250,9		219,9	

* На рис. 6 значения χ для KJ уменьшены в 10 раз.

занном температурном интервале с повышением температуры сильно увеличивается, χ для CdJ_2 , HgJ_2 и SbJ_3 с температурой мало изменяется. Для HgJ_2 при небольших концентрациях совсем не изменяется, а для SbJ_3 даже немного уменьшается. Увеличение температуры при наличии в расплавах токопроводящих экзотермических соединений (комплексных ионов) может вызвать два процесса: 1) увеличение удельной электропроводности вследствие уменьшения вязкости; 2) уменьшение удельной электропроводности, как результат распада этих соединений.

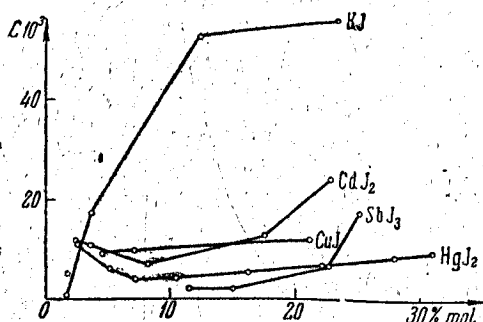


Рис. 5.

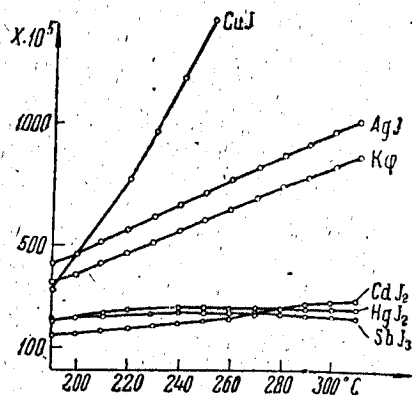


Рис. 6.

При известном соотношении эти процессы могут компенсироваться или перекрываться. Как правило, чаще всего наблюдается первый процесс, так как он имеет место во всех случаях, а не только при образовании экзотермических соединений. Однако, в некоторых случаях, можно наблюдать и преобладание второго процесса. Для HgJ_2 , при определенных малых концентрациях, до 10% молекулярных, с повышением температуры, удельная электропроводность, в широком интервале температур, остается постоянной, однако происходит увеличение объема (ср. табл. 4 и 6). Такое явление можно объяснить исключительно наличием в расплаве экзотермических комплексных соединений, которые с увеличением температуры распадаются, и потому значение χ не возрастает, несмотря даже на уменьшение вязкости (увеличение объема). Но при больших концентрациях (30% молек.) соотношения начинают меняться.

Известно,¹² что при наличии химического взаимодействия между компонентами вязкость значительно возрастает (очевидно вследствие происходящей контракции), причем максимум вязкости совпадает с дистектикой.

Если для системы $\text{HgJ}_2 - \text{AlJ}_3$ предположить наличие дистектики, то из наших данных видно, что приближение к такой дистектике весьма сильно уменьшает объем раствора (ср. табл. 4), или увеличивает вязкость, что и обуславливает новое изменение удельной электропроводности с температурой.

В области дистектики разрушение комплекса, вызванное температурой, становится уже не так заметным, зато начинает преобладать первый процесс, и мы наблюдаем рост удельной электропроводности с температурой.

Подобные изменения температурных коэффициентов, как видно из рис. 5, наблюдаются только для CdJ_2 , HgJ_2 и SbJ_3 . Для KJ , CuJ кривые изменения температурных коэффициентов с концентрацией совершенно отличны, а именно: с увеличением температуры на протяжении всех исследованных концентраций закономерно возрастают.

Выводы

1. Исследована растворимость в расплавленном AlJ_3 иодидов KJ , NaJ , NH_4J , AgJ , CuJ , CdJ_2 , HgJ_2 , SbJ_3 , PbJ_2 , BiJ_3 , NiJ_2 , SnJ_4 , AsJ_3 , J_2 при температуре $\approx 200^\circ\text{C}$.

2. Найдено, что SnJ_4 , SbJ_3 , AsJ_3 , J_2 в AlJ_3 смешиваются во всех отношениях. HgJ_2 растворяется до 75% молекулярных. Остальные KJ , NaJ , NH_4J — до 50% молекулярных. PbJ_2 , NiJ_2 , BiJ_3 — до 20% молекулярных.

3. При растворении окиси алюминия последняя переходит в гелеобразное состояние, причем система заметно проводит ток.

4. Растворимость солей зависит от характера кристаллической решетки компонентов. Растворимость солей, обладающих молекулярной решеткой, значительно выше, чем растворимость солей, имеющих решетку ионную.

5. На основании данных определения удельных весов растворов KJ , HgJ_2 , SbJ_3 в AlJ_3 и электропроводности найдено, что KJ и HgJ_2 при растворении вызывают значительную контракцию, и полученные растворы обладают большей электропроводностью, чем раствор SbJ_3 , не дающий контракции.

6. Установлена связь между изменением объема растворов, электропроводностью и температурным коэффициентом электропроводности для KJ , HgJ_2 и SbJ_3 . С уменьшением объема (увеличением вязкости) для KJ и HgJ_2 электропроводность увеличивается. С увеличением же температуры (уменьшением вязкости) электропроводность растворов HgJ_2 и SbJ_3 в AlJ_3 уменьшается.

7. Исследована удельная электропроводность систем KJ , AgJ , CuJ , CdJ_2 , HgJ_2 , SbJ_3 в AlJ_3 . Максимальные величины удельной электропроводности (для этих систем) при 200° С составляют:

KJ $1,2 \cdot 10^{-1}$	CdJ_2 $9,99 \cdot 10^{-3}$
AgJ $2,87 \cdot 10^{-2}$	HgJ_2 $2,99 \cdot 10^{-1}$
CuJ $5,56 \cdot 10^{-3}$	SbJ_3 $2,63 \cdot 10^{-2}$

Растворы всех остальных исследованных иодидов также хорошо проводят за исключением AsJ_3 и J_2 — слабопроводящих и SnJ_4 , который тока совершенно не проводит.

8. Удельная электропроводность KJ , AgJ , HgJ_2 возрастает с концентрацией гораздо быстрее, чем удельная электропроводность CuJ , CdJ_2 и SbJ_3 .

9. Молекулярная электропроводность KJ , AgJ , HgJ_2 с разведением сильно уменьшается, а для SbJ_3 и CdJ_2 переходит через максимум.

10. Электропроводность исследованных растворов можно объяснить электролитической диссоциацией комплексных соединений.

11. Свойства растворов CdJ_2 , SbJ_3 , HgJ_2 дают основания предполагать образование экзотермических комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Плотников, О сложных соединениях хлористого и бромистого алюминия. Изв. Киев. политехн. ин-та, 1916; В. А. Плотников, Ж. Р. Х. О., 45, 1162 (1913); В. А. Избеков и В. А. Плотников, Ж. Р. Х. О. 43, 18 (1911); Z. anorg. Ch., 71, 328 (1911); В. А. Избеков, Ж. Р. Х. О. 45, 1792 (1913); Z. anorg. Ch., 84, 24 (1913); В. А. Избеков, Z. anorg. Ch., 158, 87 (1926); 116, 304 (1925); Kendal, Kriffenden and Miller, J. Am. Soc., 45, 963 (1923). — 2. Густавсон, Lieb. Ann., 172, 173 (1874), J. B., 317 (1874). — 3. Biltz, Z. anorg. Ch., 121, 257 (1922); 126, 39 (1923). — 4. В. А. Плотников, Ж. Р. Х. О., 57, 135 (1925). — 5. Hevesy, Kondellige Danske Videnskabernes и т. д., цит. из справочника „Техн. энцикл.“, т. IV, 346 (1927). — 6. Dyfflos, Ann., 39, 253 (1841). — 7. Biltz, Z. anorg. Ch., 147, 171 (1925); 181, 4 (1923). — 8. Roscoe and Diskinson, J. Am. Soc., 45, 958 (1923). — 9. Klemm, Z. anorg. Ch. 153, 295 (1926). — 10. Biltz Z. anorg. Ch., 136, 39 (1923). — 11. В. А. Избеков, Z. anorg. Ch., 143, 80 (1925). — 12. Курнаков и Ефремов, Ж. Р. Х. О., 45, 329 (1913); Курнаков и Жемчужный, Ж. Р. Х. О., 54, 1964 (1912); Курнаков, Z. anorg. Ch., 83, 85 (1913); Саханов и Ряховский, Ж. Р. Х. О., 47, (1915); Walden, Z. phys. Ch., 130, 495 (1927); 157, 394 (1931); 160, 394 (1932). — 13. В. А. Избеков и В. А. Плотников, Ж. Р. Х. О. 43, 18 (1911); Z. anorg. Ch., 71, 328 (1911).

Поступило в Редакцию
10 декабря 1936 г.