

КИНЕТИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ
В СВЯЗИ С ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ. II¹

Е. Я. Горенбейн

Институт химии Академии Наук УССР

При электрохимическом исследовании неводных растворов мы часто встречаемся с изменением электропроводности во времени. При изучении влияния вводимой галогидной соли на электрохимические свойства бромистого алюминия в органических растворителях было установлено, что системы $\text{AlBr}_3 - \text{AsBr}_3^2$ и $\text{AlBr}_3 - \text{HgBr}_2$ в бензоле, $\text{AlBr}_3 - \text{HgBr}_2$ в бромэтиле³ меняют электропроводность во времени.

Такого рода явления объясняются постепенным взаимодействием между составными частями системы.

При измерении электропроводности систем $\text{AlBr}_3 - \text{AsBr}_3$ в бензоле¹ и $\text{AlBr}_3 - \text{HgBr}_2$ в бромэтиле³ во времени были установлены константы скорости реакций комплексобразования.

Электропроводность системы $\text{AlBr}_3 - \text{SbBr}_3$ в бензоле⁴ была изучена В. А. Плотниковым и И. А. Шека, которые установили, что с ростом концентрации SbBr_3 удельная электропроводность растет, проходя через максимум. Авторы не отметили изменения электропроводности указанной системы во времени.

При изучении вязкости и электропроводности растворов комплексных соединений бромистого алюминия в органических растворителях мы обратили внимание на то, что электропроводность раствора комплекса $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$ в бензоле меняется во времени. Повидимому, изменение электропроводности во времени является следствием взаимодействия комплекса $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$ с растворителем.

С целью установления порядка реакции мы исследовали изменение электропроводности во времени для системы $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3 - \text{C}_6\text{H}_6$.

Исходные вещества и метод работы

Бензол очищали крепкой серной кислотой, промывали водой, раствором соды, сушили и перегоняли над натрием. Собранный бензол сохраняли в запаянных ампулах.

Трехбромистую сурьму (SbBr_3) готовили из мелко раздробленной сурьмы и брома. К очищенному бромю постепенно небольшими порциями добавляли сурьму. Полученное таким образом вещество перегоняли несколько раз до получения чистого белого препарата. Трехбромистую сурьму сохраняли в запаянных ампулах, аналогично бензолу.

Бромистый алюминий готовили обычным способом и сохраняли так же, как сообщалось в предыдущих наших работах.⁵

Комплекс $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$ готовили в сосуде конусообразной формы, снабженном припильфонованной пробкой и боковым тубусом. Тубус закрывался при помощи резиновой трубки и стеклянной палочки.

Вначале в сосуд вливали расплавленный бромистый алюминий, затем добавляли необходимое количество трехбромистой сурьмы, исходя из расчета на получение комплекса состава — $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$.

Необходимое количество SbBr_3 регулировалось добавкой измельченной трехбромистой сурьмы, полученной возгонкой. Затем оба вещества сплавлялись и тщательно несколько раз взбалтывались. Образование комплекса проверялось

определением точки плавления (85°), что совпадает с литературными данными. К остывшему сплаву добавляли бензол.

Раствор через боковой тубус переливали в сосуд Аррениуса с притертой пробкой и платинированными электродами.

Пробку сосуда Аррениуса тщательно заливали парафином, и на все время исследования прибор помещали в сосуд Дьюара. Температура, при которой производились измерения электропроводности, колебалась в пределах от 20 до 24° .

Электропроводность измеряли обычным способом — мостиком Уитстона, телефоном и ламповым генератором вместо катушки Румкорфа.

Определение константы скорости

Электропроводность бензольного раствора, содержащего 9.62 молекулярных процента комплекса $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$, измеряли через определенные промежутки времени.

Цвет раствора с течением времени постепенно менялся, переходя из соломенно-желтого в темнокрасный. Раствор все время оставался прозрачным, никаких осадков не наблюдалось.

Измерение мы прекратили через 631.5 часа, когда в течение суток изменение на мостике не превышало 2—3 мм.

Расчет константы мы вели, исходя из формулы:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{X_\infty - X_0}{X_\infty - X_t},$$

где X_0 — удельная электропроводность при первом измерении, X_t — удельная электропроводность через t часов после первого измерения, X_∞ — удельная электропроводность для последнего измерения, когда электропроводность почти не изменялась.

ТАБЛИЦА 1

Время в часах t	$\chi \cdot 10^4$	Константа скорости $K \cdot 10^4$	Время в часах t	$\chi \cdot 10^4$	Константа скорости $K \cdot 10^4$
—	1.555	—	243.50	4.78	51.7
42.00	2.67	67.6	251.84	4.85	52.2
44.75	2.73	67.2	271.85	4.86	48.2
48.00	2.76	67.4	291.18	4.96	48.8
66.00	2.85	51.1	297.93	4.99	48.2
69.00	2.90	51.1	314.94	5.08	48.2
72.50	2.93	50.2	320.27	5.15	49.9
90.00	3.08	45.7	391.84	5.51	53.2
92.80	3.13	46.3	410.59	5.54	52.4
95.50	3.17	46.5	416.59	5.59	54.0
113.00	3.33	44.3	435.84	5.65	54.9
119.60	3.46	45.9	537.72	5.80	53.2
138.65	3.65	45.1	554.73	5.82	52.1
141.10	3.74	46.9	559.89	5.92	61.5
144.40	3.77	46.8	579.89	5.93	60.8
171.00	4.05	46.1	583.64	5.935	60.5
179.85	4.18	48.5	601.61	5.94	59.1
220.01	4.54	49.2	607.97	6.04	—
222.76	4.61	50.8	631.46	6.06	—
225.50	4.63	50.8			
Среднее $K = 52.4$					

В табл. 1 приведены результаты измерений удельной электропроводности во времени и константы скорости реакции, рассчитанной по приведенной выше

формуле для мономолекулярной реакции. Расчет для бимолекулярной реакции не дал сходимых результатов.

Расхождения между константами скорости можно объяснить тем, что температурный режим не был постоянен, колебания достигали 4°.

Хотя полученные данные для константы скорости носят приближенный характер, все же они дают основание для заключения, что взаимодействие между составными частями раствора протекает по мономолекулярной реакции.

Среднее значение константы $K = 52.4 \cdot 10^{-4}$.

Природа электролита

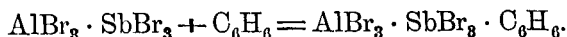
Исследование электропроводности бромидов металлов в бромистом алюминии, как растворителе,⁶ В. А. Избеков и В. А. Плотниковым показало, что система $\text{SbBr}_3 - \text{AlBr}_3$ хорошо проводит ток. По данным авторов при процентной концентрации $\text{SbBr}_3 = 55.23$ или молекулярном соотношении SbBr_3 к $\text{AlBr}_3 = 0.91$ удельная электропроводность этой системы в расплаве при температуре 99.5° равна $9.89 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \text{ ом}^{-1}$.

В своих дальнейших работах В. А. Избеков термическим анализом установил наличие комплексного соединения между бромистым алюминием и трехбромистой сурьмой состава: $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$.⁷ Наличие такого соединения было также установлено Кендалем, Критенденом и Миллером.⁸

Б. Н. Меншуткин, изучая соединения треххлористой и трехбромистой сурьмы с бензолом, установил термическим анализом наличие соединения между SbBr_3 и бензолом состава: $2 \text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.⁹

Наше исследование комплекса $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$ в бензоле показало, что с течением времени электропроводность увеличивается.

Выше было указано, что термическим анализом установлены комплексные соединения между трехбромистой сурьмой и бромистым алюминием ($\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$) и трехбромистой сурьмой и бензолом ($2 \text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$). Естественно допустить, что причиной изменения электропроводности во времени является реакция между комплексом $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$ и бензолом, протекающая по следующей простейшей схеме:



По мере накопления тройного комплекса электропроводность увеличивается. Принимая, что увеличение электропроводности во времени пропорционально концентрации образовавшегося тройного комплекса, а количество грамм-молекул этого комплекса пропорционально количеству грамм-молекул введенного в раствор $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$, увеличение электропроводности ($X_\infty - X_0$) будет пропорционально начальной концентрации $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$. С течением времени концентрация $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$ уменьшается вследствие образования тройного комплекса, $\text{AlBr}_3 \cdot \text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Поэтому в каждый момент ($X_\infty - X_t$) пропорционально концентрации $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$.

Если принять во внимание, что растворитель (бензол) берется в большом избытке по сравнению с количеством $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$, то приходим к выводу о применимости уравнения для реакции первого порядка:

$$-\frac{dc}{dt} = KC \text{ или } K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

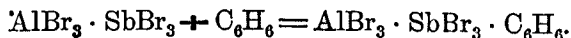
Заменив концентрацию соответствующей ей электропроводностью, мы приходим к формуле:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{X_\infty - X_0}{X_\infty - X_t}$$

Полученные данные дают достаточно удовлетворительную сходимость результатов.

Выводы

1. Исследована во времени электропроводность комплекса $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$ в бензоле.
2. Удельная электропроводность в начале опыта равна $1.555 \cdot 10^{-4}$, а через 631.5 часа $= 6.06 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \text{ ом}^{-1}$.
3. Сделано допущение, что причиной изменения электропроводности во времени является реакция взаимодействия между комплексом $\text{SbBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3$ и бензолом, протекающая по следующей простейшей схеме:



Расчет константы скорости указывает, что эта реакция является мономолекулярной и среднее значение $K = 52.4 \cdot 10^{-4}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. О. Х., 6, 1230 (1936); Научн. Зап. КДУ, II, 109 (1936). — 2. В. А. Плотников, С. И. Якубов. Зап. Инст. хим. АН УССР, II, 99 (1935). — 3. Е. Я. Горенбейн. Ж. О. Х., 6, 1230 (1936); Научн. Зап. КДУ, II, 109 (1936). — 4. В. А. Плотников и И. А. Шека. Ж. О. Х., 3, 214 (1933). — 5. Научн. Зап. КДУ, II, 109 (1936). — 6. В. А. Избеков и В. А. Плотников. Ж. Р. Ф. - Х. О., 43, 18 (1911). — 7. В. А. Избеков. Z. f. anorg. allg. Ch., 143, 80 (1925). — 8. Kendall, Crittenden, Miller. J. Am. Soc., 45, 963 (1923). — 9. Б. Н. Меншуткин, Ж. Р. Ф. - Х. О., 43, 393 (1911).

Поступило в Редакцию
25 января 1939 г.