

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОДНЫХ РАСТВОРОВ III. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ: ИОД — ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЙ-ИОДИД

Я. А. Фиалков и Н. В. Аксельруд

Иодные растворы иодидов щелочных металлов и иодистого таллия обладают значительной электропроводностью порядка 10^{-1} обр. ом уже при сравнительно малых концентрациях иодидов^{1,2}. Электролитами в этих системах могут быть полииодиды или ассоциированные молекулы самих иодидов.

Экспериментальные данные показывают, что электропроводность иодных растворов связана с ассоциацией иодидов, растворенных в расплавленном иоде: иодиды (HgJ_2 , SnJ_4 , PJ_3 , SbJ_3), имеющие нормальный молекулярный вес в иоде³, не влияют значительно на электропроводность жидкого иода; иодиды же щелочных металлов³, а также AlJ_3 и TlJ_4 , ассоциированные в иоде, образуют с ним проводящие ток системы.

В то же время термический анализ систем: иод — иодиды щелочных металлов^{5*}, J_2 — TlJ ⁵, J_2 — AlJ_3 ⁷, а также ряда иных систем, составленных из иода и иодидов олова⁸, мышьяка, сурьмы⁹, висмута¹⁰, ртути¹¹, селена и некоторых других¹², не обнаружил образования полииодидов.

Принимая во внимание все эти экспериментальные данные, было сделано заключение¹, что электропроводность иодидов в жидком иоде обусловлена электролитической диссоциацией ассоциированных молекул иодидов, но не образованием полииодидов.

То обстоятельство, что многие из указанных выше иодидов легко образуют полииодиды лишь в водных и неводных растворах (причем эти полииодиды обычно выделяются из растворов в виде кристаллогидратов или сольватов), может быть объяснено следующим образом: молекулы растворителя, сольватируя катион галоидной соли, увеличивают его объем и тем самым уменьшают его поляризующее действие; вследствие этого увеличивается прочность комплексного иона $[\text{J}(\text{J}_2)_n]'$, в котором координационная связь между анионом иода и молекулами иода осуществляется односторонней поляризацией полем центрального отрицательно заряженного иона иода координированных молекул иода^{**}.

Этим можно объяснить то, что образование прочных полииодидов в отсутствии растворителя^{***} хорошо доказано для солей, катион которых обладает большим ионным радиусом, например, для иодидов четырехзамещенных аммониевых оснований. Так, Оливари¹¹ термическим анализом систем $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NJ} - \text{J}_2$ и $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$ доказал образование в этих системах нескольких (три, пента, гепта и эннеа) полииодидов.

* Лишь в системе $\text{CsJ} - \text{J}_2$, по данным Бриггса⁶, имеется основание предполагать образование соединений CsJ_3 и CsJ_4 . Однако этот вывод сделан на основании весьма малого количества и недостаточно определенных экспериментальных данных.

** Можно иначе сказать, что увеличение объема катиона ослабляет явление контрополяризации, которое испытывает комплексный ион со стороны катиона.

*** Или образование полииодидов, не содержащих молекул растворителя.

Большое число полииодидов этого рода было получено Гейтером¹³ и Штрюмгольмом¹⁴ кристаллизацией из спиртовых растворов.

Принимая во внимание указанные здесь факты, мы считали интересным изучить электропроводность иодных растворов тетраметиламмоний-иодида и сравнить ее с электропроводностью иодных растворов иодидов щелочных металлов, чтобы определить, каким образом сказывается образование полииодидов в иодных растворах на величине электропроводности и на характере ее изотермы.

Материалы, метод исследования и полученные результаты

Иод — препарат *resublimatum purissimum* — возгоняли несколько раз с KJ и BaO и один раз без них. Пересублимированный иод сушили над сухим едким кали в течение 5—6 суток.

Электропроводность полученного таким образом иода при 140° была $1,43 \cdot 10^{-5}$ и $3,02 \cdot 10^{-5}$ обр. ом. Наименьшая электропроводность иода, по данным Льюиса и Веллера², при 140° — $2,10 \cdot 10^{-5}$; по измерениям М. Рабиновича¹⁵, при $138,2^\circ$ — $4,48 \cdot 10^{-5}$ обр. ом., а по нашим данным¹, при 140° — $0,75 \cdot 10^{-5}$ — $3,03 \cdot 10^{-5}$ обр. ом.

Тетраметиламмоний-иодид применялся в виде препарата Кальбаума.

Электропроводность измеряли по методу Кольрауша — Оствальда с генератором различной емкости. Сосуд для электропроводности имел форму, указанную в первом сообщении. Электроды не платинировались. При малых концентрациях иодидов брали сосуд с обычными плоскими электродами; при больших концентрациях иодида, вследствие значительного уменьшения сопротивления (1 ом и менее), мы были принуждены, во избежание ошибок, связанных с измерением, значительно уменьшить площадь электродов и с этой целью применяли сосуд с электродами из платиновой проволоки.

Электропроводность измеряли при 130 , 140 и 150° в термостате с вазелиновым маслом с наружным обогревом. Колебания температуры не превышали $0,2$ — $0,3^\circ$. Минимум звука был слышен очень ясно в интервале $0,5$ — 1 мм, что характерно для бромных и иодных растворов.

Сначала измеряли электропроводность иода, затем в охлажденный сосуд вносили навеску $(CH_3)_4NJ$ (из взвешенной стеклянной ампулки), сосуд помещали в нагретый до 150° термостат, расплавленную массу тщательно перебалтывали, чтобы ускорить растворение иодида, снова помещали сосуд в термостат и выдерживали при 150° в течение $0,5$ — 1 часа, после чего измеряли электропроводность. Затем термостат охлаждали до 140° и после выдерживания при этой температуре снова производили измерения. Далее, поступая таким же образом, измеряли электропроводность при 130° . Потом вторично определяли электропроводность при 130 , 140 и 150° , уже при повышении температуры.

Полученные таким образом результаты измерений для каждой температуры были весьма близкими. Помещенные в табл. 1 данные представляют собой средние величины.

Для вычисления молекулярной электропроводности при разных концентрациях $(CH_3)_4NJ$ были определены удельные веса растворов тетраметиламмоний-иодида в расплавленном иоде. Удельные веса определяли в пикнометре с градуированной шейкой. Пикнометр, содержащий определенную навеску иода или сплава иода с $(CH_3)_4NJ$, помещали в термостат — большой стеклянный стакан (с мешалкой), наполненный вазелиновым маслом, и выдерживали в течение 30 — 40 ми-

нут при 130°, затем при 140 и 150°. Далее, в том же пикнометре мы определяли вес соответствующих объемов воды при 20° и вычисляли таким образом удельные веса: d_{20}^{130} , d_{20}^{140} , d_{20}^{150} . Коэффициент расширения стекла во внимание не принимали.

Таблица 1
Электропроводность системы $(CH_3)_4NJ - J_2$

Концентрация		Удельная электропроводность			Разведе- ние	Молекуляр- ная электро- проводность при 140°
вес. %	мол. %	130°	140°	150°		
0	0	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	—	—
0,05	0,06	$4,32 \cdot 10^{-4}$	$4,29 \cdot 10^{-4}$	$4,25 \cdot 10^{-4}$	102 150	4,24
0,10	0,13	$8,82 \cdot 10^{-4}$	$8,56 \cdot 10^{-4}$	$8,44 \cdot 10^{-4}$	51 560	43,41
0,20	0,25	$2,19 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-3}$	25 860	56,12
0,30	0,38	$3,84 \cdot 10^{-3}$	$3,84 \cdot 10^{-3}$	$3,84 \cdot 10^{-3}$	18 940	72,54
0,40	0,50	$5,85 \cdot 10^{-3}$	$5,69 \cdot 10^{-3}$	$5,85 \cdot 10^{-3}$	12 970	73,67
0,50	0,62	$8,12 \cdot 10^{-3}$	$8,17 \cdot 10^{-3}$	$8,19 \cdot 10^{-3}$	10 426	85,08
0,79	1,00	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$	6528	107,06
0,99	1,24	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$	5249	118,10
1,48	1,86	$2,86 \cdot 10^{-2}$	$3,76 \cdot 10^{-2}$	$3,79 \cdot 10^{-2}$	3547	133,37
1,96	2,47	$5,13 \cdot 10^{-2}$	$5,30 \cdot 10^{-2}$	$5,39 \cdot 10^{-2}$	2672	141,62
2,43	3,06	$6,59 \cdot 10^{-2}$	$6,69 \cdot 10^{-2}$	$6,89 \cdot 10^{-2}$	2157	144,30
2,91	3,65	$7,89 \cdot 10^{-2}$	$8,20 \cdot 10^{-2}$	$8,46 \cdot 10^{-2}$	1815	148,83
3,38	4,24	$9,25 \cdot 10^{-2}$	$9,43 \cdot 10^{-2}$	$9,64 \cdot 10^{-2}$	1569	147,96
3,85	4,81	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	1394	146,37
4,31	5,38	$1,11 \cdot 10^{-1}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$	$1,21 \cdot 10^{-1}$	1243,5	145,49
4,76	5,94	$1,28 \cdot 10^{-1}$	$1,34 \cdot 10^{-1}$	$1,38 \cdot 10^{-1}$	1128	151,15
5,21	6,50	$1,41 \cdot 10^{-1}$	$1,49 \cdot 10^{-1}$	$1,54 \cdot 10^{-1}$	1035,5	154,29
5,66	7,05	$1,47 \cdot 10^{-1}$	$1,54 \cdot 10^{-1}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$	958	147,53
6,54	8,13	$1,60 \cdot 10^{-1}$	$1,66 \cdot 10^{-1}$	$1,72 \cdot 10^{-1}$	836	137,78
7,41	9,19	$1,71 \cdot 10^{-1}$	$1,83 \cdot 10^{-1}$	$1,89 \cdot 10^{-1}$	744	136,15

Величины удельных весов показаны в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2
Удельные веса системы $(CH_3)_4NJ - J_2$
при температурах 130, 140 и 150°

% $(CH_3)_4NJ$	d_{20}^{130}	d_{20}^{140}	d_{20}^{150}
0	3,9190	3,9049	3,9314
1,0	3,8766	3,8679	3,8009
3,0	3,7936	3,8023	3,8109
5,0	3,7218	3,7420	3,7608

Молекулярную электропроводность вычисляли, рассчитывая на $(CH_3)_4NJ$, как электролит.

Величины удельной и молекулярной электропроводности при 140° приведены в табл. 1 и на рис 2 и 3.

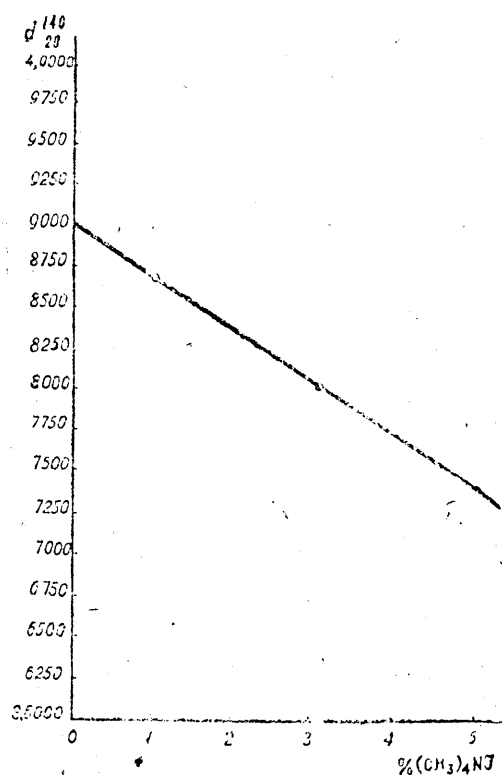


Рис. 1

цией и уже при 5% мол. $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ превышает 10^{-1} обр. ом. Далее рост удельной электропроводности замедляется и при 9,19% мол. $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ достигает значения лишь $1,7 \cdot 10^{-1}$ обр. ом.

Сравнение величин электропроводности системы $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$ и иодных растворов KJ или RbJ показывает, что при малых концентрациях иодидов электропроводность системы $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$ немного превышает электропроводность систем с KJ или RbJ. Так, например, χ_{140° при 0,25% мол. $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} = 2,18 \cdot 10^{-3}$, а при 0,5% мол. — $5,69 \cdot 10^{-3}$. В то же время χ_{140° для 0,28% мол. раствора KJ = $1,19 \cdot 10^{-3}$, а для 0,51% мол. раствора RbJ = $2,76 \cdot 10^{-3}$. При увеличении концентрации электропроводности выравниваются.

Характер изотерм электропроводности всех указанных трех систем тождественен.

Аналогичное заключение можно сделать и по отношению моле-

На рис. 2 для сравнения показана также удельная электропроводность иодных растворов иодистого калия, по данным Льюиса и Веллера², и электропроводность RbJ, по данным Плотникова, Фялкова и Чалого¹.

На рис. 3 показаны также кривые молекулярной электропроводности для иодидов щелочных металлов, взятые из работы указанных выше авторов¹. Хотя в этой работе удельные веса были вычислены из суммы объемов расплавленного иода и твердой соли, однако, в данном случае это не могло привести к значительной ошибке, ибо, как показало сравнение величин удельных весов системы $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$, определенных экспериментально и вычисленных из суммы объемов $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ и иода, удельные веса почти совпали.

Удельная электропроводность системы $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$ быстро растет с концентра-

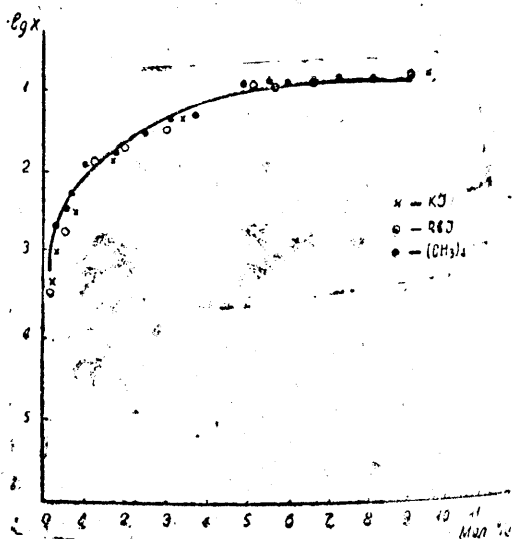


Рис. 2

кулярной электропроводности этих систем: изотермы электропроводности имеют максимум в области малых концентраций иодидов, причем максимум электропроводности несколько сдвигается (в сторону больших концентраций) в ряду RbJ , $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ и KJ . В таком же ряду изменяются и величины молекулярной электропроводности в точках максимумов.

Температурный коэффициент удельной электропроводности системы $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$ (см. табл. 3) изменяется так же, как и в случае иодных растворов KJ и RbJ : при малых концентрациях $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, до 0,2%, температурный коэффициент имеет отрицательное, постепенно уменьшающееся значение. При 0,3—0,4% температурный коэффициент равен нулю, а затем при дальнейшем возрастании концентрации становится положительным*, причем положительное значение сперва увеличивается, а потом остается почти без изменения.

Следует отметить, что в системе $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$ изменение знака температурного коэффициента происходит при значительно меньших концентрациях, нежели в системах с KJ (при 2,75%) и с RbJ (при концентрации, большей 1,03%).

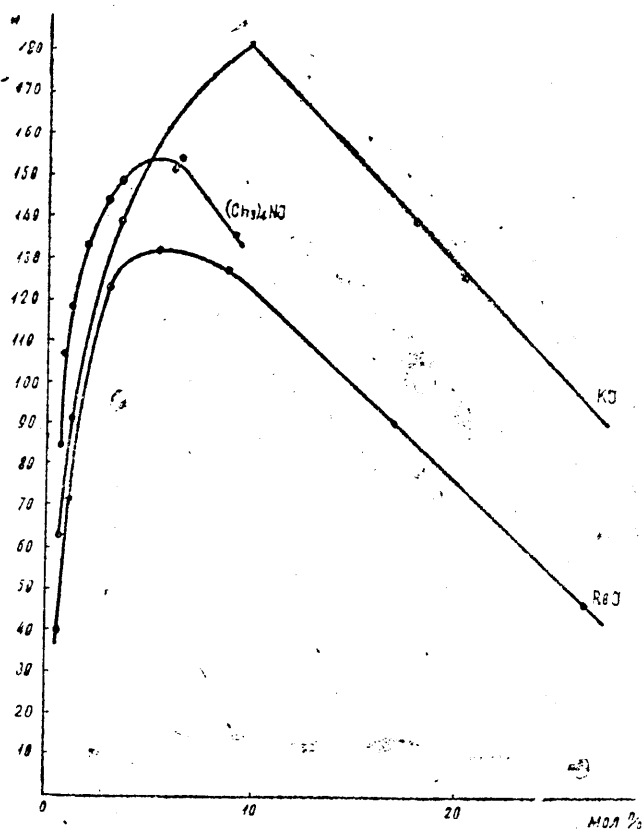


Рис. 3

Природа электролита

При решении этого вопроса необходимо прежде всего принять во внимание, что при взаимодействии иода $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ образуются полииодиды. Это было доказано термическим анализом, произведенным Оливари¹¹ и препаративными работами** Гейтера¹³ и Штромгольма¹⁴. Согласно диаграмме плавления, в системе $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$ могут образоваться несколько полииодидов, начиная от высшего из них — эннаиодида $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}_9$ с т. пл. 106,4°, по данным Оливари; 108°, по данным Штромгольма; 110°, по данным Гейтера. Измерения электро-

* Этот факт указывает, что в иодных растворах иодидов при малых концентрациях последний проявляется отрицательный температурный коэффициент, свойственный расплавленному иоду. При увеличении концентрации иодидов начинает сказываться их влияние на характер изменения электропроводности с температурой.

** Получение $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} \cdot 4\text{J}_2$ из спиртовых растворов.

проводности мы вели в той области концентраций (до 9% мол.), которая соответствует образованию энеаполинодида.

Таблица 3

Температурный коэффициент электропроводности системы
(CH₃)₄NJ — J₂

Концентрация вес. %	C ₁ ·10 ²	C ₂ ·10 ²	Примечание
0,10	—0,30	—0,22	Температурный коэффициент вычисляли по формуле: $C_t = \frac{(I_2 - I_1) 100}{I_1(t_2 - t_1)}$ C ₁ — температурный коэффициент в пределах 140° и 130°, отнесенный к средней величине электропроводности; C ₂ — температурный коэффициент в пределах 150 и 130°, отнесенный к электропроводности при 140°
0,20	—0,05	—0,02	
0,30	0	0	
0,50	+0,06	+0,04	
0,79	+0,12	+0,09	
0,99	+0,13	+0,13	
1,96	+0,33	+0,24	
2,43	+0,15	+0,22	
2,91	+0,38	+0,37	
3,38	+0,19	+0,21	
3,85	+0,30	+0,33	
4,31	+0,52	+0,43	
4,76	+0,46	+0,37	
5,21	+0,55	+0,44	
5,66	+0,47	+0,42	
6,54	+0,37	+0,36	
7,41	+0,73	+0,52	

Необходимо было выяснить устойчивость этого полинодида при температуре измерений (130—150°), определить, не разлагается ли он при этом с отщеплением иода. Для этой цели полинодид (CH₃)₄NJ, был получен следующим методом, еще не описанным в литературе. К водному раствору (приблизительно 0,5%) (CH₃)₄NJ, помещенному в колбу, приливали избыточное количество раствора иода в бензоле (считая на образование (CH₃)₄NJ₉) и взбалтывали. При этом происходит быстрое поглощение иода водным раствором (CH₃)₄NJ, причем окраска бензольного раствора заметно светлеет, на дне колбы собираются крупные, тяжелые, темного цвета капли, быстро закристаллизовывающиеся. Жидкость сливали с кристаллов и отфильтровывали их на стеклянном фильтре, промывали водой и высушивали при 100°. Получался тяжелый мелкокристаллический порошок темнозелено-буроватого цвета, не гигроскопичный, устойчивый на воздухе. При взбалтывании с водой не разлагается: отделенная водная жидкость не образует осадка от прибавления раствора AgNO₃. Температура плавления (в открытом капилляре) равна 108°, та же, что указывает Штрюмгольм для полученного им препарата.

Анализ кристаллов: суммарное количество иода определяли по Фольдгарду после восстановления раствором сульфита натрия; количество азота определяли по методу Кьельдаля.

0,2236 г вещ.: 0,2437 г J.
 0,2772 г вещ.: 0,2539 г J.
 Найдено %: J 91,75; 91,61.
 (CH₃)₄NJ₉. Вычислено %: J 93,90.
 4,9368 г вещ.: 0,0566 г N₂.
 Найдено %: N 1,14.
 (CH₃)₄NJ₉. Вычислено %: N 1,15.

Таким образом, можно считать доказанным, что в исследованной нами системе содержится полинодид (CH₃)₄NJ₉, не разлагающийся при температуре измерений электропроводности.

Для решения вопроса о природе электролита в системе $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$ большой интерес должны представить результаты определения молекулярного состояния $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ в иодном растворе.

Согласно криоскопическим измерениям, произведенным Оливари¹⁶, молекулярный вес $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ — в пределах концентраций до 3,79% мол. — изменяется от 216,1 (при 0,11%) до 261,5 (при 0,71%), затем уменьшается до 171 (при 3,79%).

Мы решили повторить криоскопические измерения системы $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$, применив для этой цели прибор Бекмана, сконструированный таким образом, чтобы предотвратить улетучивание паров иода и попадание влаги.

При расчетах молекулярного веса мы пользовались величиной криоскопической константы для иода, установленной Бекманом³ и равной 204 (из расчета на 100 г иода)*.

Результаты измерений показаны в табл. 4.

Таблица 4

Криоскопия системы $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$; $M(\text{CH}_3)_4\text{NJ} = 201,06$; $M(\text{CH}_3)_4\text{NJ}_2 = 1216,34$

Навеска иода г	Навеска $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ г	Вес. %	Δt	M_1	M_2
77,25	—	—	—	—	—
"	0,0773	0,10	0,12	170,1	1035,0
"	0,3865	0,43	0,47	217,1	1348,8
"	0,7725	0,99	0,875	232,3	1486,7
"	1,1588	1,48	1,35	326,6	1485,0
"	1,5451	1,96	1,96	222,8	1402,0

Величину молекулярного веса мы вычисляли по обычной формуле $M = \frac{g \cdot 100k}{G \cdot \Delta t}$, в которой g — навеска растворенного вещества, а G — навеска растворителя.

Молекулярный вес мы вычисляли, во-первых, из расчета на $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, как растворенное вещество. Полученные при этом значения, показанные в таблице в графе M_1 , близки к тем, которые были получены Оливари¹⁶, хотя и несколько меньше их (примерно на 10—12%) в области средних измеренных нами концентраций. Так же, как и у Оливари, молекулярный вес с увеличением концентрации сперва увеличивается, затем начинает уменьшаться.

Такого рода изменение молекулярного веса с концентрацией уже отмечалось в литературе по отношению к некоторым электролитным системам; оно указывает на наличие в этих системах процессов комплексообразования — соединение с растворителем или полимеризацию растворенного вещества — и на то, что электролитами в таких системах являются молекулы образовавшегося вещества, причем с увеличением концентраций этого вещества увеличивается и число диссоциирующих на ионы молекул, что приводит к уменьшению кажущейся величины молекулярного веса.

Следует указать, что и при криоскопических измерениях иодных растворов иодидов щелочных металлов³ и иодистого таллия⁴ наблю-

* По данным Оливари, криоскопическая константа для иода равна 213¹⁷.

далось уменьшение кажущегося фактора ассоциации при увеличении концентрации иодидов.

Если принять во внимание наличие в исследованной системе полииодида тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, с формульным молекулярным весом, равным 1216,34, не разлагающегося при температуре измерений, то полученные значения молекулярного веса представляются слишком низкими, хотя они и превышают* формульный молекулярный вес для $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, равный 201,06.

Мы считали поэтому необходимым вычислить молекулярный вес из результатов криоскопических измерений, рассчитав его на энеаполиидид, как растворенное вещество. Для этого к навеске $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ мы добавляли такое количество иода, какое соответствует образованию $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}_9$, и полученное таким образом число подставляли в формулу для расчета молекулярного веса (вместо g). Количество растворителя соответственно уменьшалось. Полученные при этом значения приведены в табл. 4 в графе M_2 . Характер изменения молекулярного веса с концентрацией таков же, как для величин, вычисленных применительно к $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, как растворенному веществу.

Значения молекулярного веса полииодида, немного превышающие формульную величину (кажущийся фактор ассоциации $M_2/M_{\text{теор}}$ равен 1,11—1,22), указывают на образование в исследуемой системе ассоциированных молекул полииодида с общей формулой $[(\text{CH}_3)_4\text{NJ}_9]_n$.

Небольшая величина кажущегося фактора ассоциации и вместе с тем значительная электропроводность системы $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$, свидетельствующая о большой величине степени электролитической диссоциации, позволяют считать, что действительный фактор ассоциации полииодида тетраметиламмоний-иодида равен 2.

Общий вывод, который можно сделать из анализа полученных нами результатов и сопоставления их с литературными данными, таков, что электролитом в системе $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$ в интервале исследованных нами концентраций являются ассоциированные молекулы энеаполииодида $[(\text{CH}_3)_4\text{NJ}_9]_2$. Весьма вероятно, что именно этим обстоятельством следует объяснить сходство изотерм электропроводности системы $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$ и систем иод—иодиды щелочных металлов (а также и системы иод— TlJ), в которых электролитической диссоциации подвергаются ассоциированные молекулы иодидов.

ВЫВОДЫ

1. Электропроводность системы иод—тетраметиламмоний-иодид, измеренная в пределах до 9,2% мол. $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ при 130, 140 и 150° быстро растет с концентрацией и уже при 5% мол. достигает величины 10^{-1} обр. ом. Далее рост удельной электропроводности замедляется и при 9,19% мол. $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ $\chi_{130^\circ} = 1,71 \cdot 10^{-1}$, а $\chi_{150^\circ} = 1,89 \cdot 10^{-1}$.
2. Сравнение величин удельной и молекулярной электропроводности системы $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$ и иодных растворов KJ и RbJ показывает большое сходство изотерм электропроводности этих систем по величине и характеру изменения с концентрацией и температурой.
3. Результаты термического анализа системы $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$ (по данным Оливари) и криоскопических измерений, а также изучение свойств энеаполииодида тетраметиламмония позволяют считать, что электролитом в системе $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} - \text{J}_2$ в пределах изученных концентраций являются ассоциированные молекулы полииодида с такой вероятной формулой $[(\text{CH}_3)_4\text{NJ}_9]_2$.

* При концентрации, близкой к 0,3% $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$.

ELECTROCONDUCTIVITY OF IODINE SOLUTIONS.

III. ELECTROCONDUCTIVITY OF THE SYSTEM IODINE — TETRAMETHYLAMMONIUM JODIDE

Ja. P. Fialkov and N. V. Axelrud

Summary

1. The electroconductivity of the system iodine—tetramethylammonium iodide, measured within the limits to 9,2 mol. % of $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ at 130, 140 and 150°, increases very rapidly with the concentration and already at 5 mol. % reaches the value 10^{-1} , ohm. Further the increase of specific electroconductivity slows down and at 9,19 mol. % $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, $\kappa_{130^\circ} = 1,71 \cdot 10^{-1}$ and $\kappa_{150^\circ} = 1,89 \cdot 10^{-1}$.

2. Comparison of the values for specific and molar electroconductivity of the system $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}-\text{J}_2$ with those for iodine solutions of KJ and RbJ shows considerable similarity of the isotherms of electroconductivity of these systems by their magnitude and by the character of the changes with concentration and temperature.

3. Results of thermal analysis of the system $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}-\text{J}_2$ (according to Olivari) and of cryoscopical measurements as well as the study of the properties of enneapolyiodide of tetramethylammonium iodide make it possible to consider as electrolyte in the system $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}-\text{J}_2$ within the investigated concentration, the associated molecules of the polyiodide, having probably the formula $[(\text{CH}_3)_4\text{NJ}_2]_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плотников, Фялков и Чалый. ЖОХ, 5, 392 (1935); 6, 273 (1936). — 2. Lewis u. Wheeler. Z. phys. Ch., 48, 220 (1904). — 3. E. Beckmann. Z. anorg. Ch., 77, 200 (1912). — 4. Плотников и Чалый. Зап. Ин-ту химии АН УССР, 3, 167 (1936). — 5. Фялков и сотр. ЖОХ, 6, 6, 265 (1936); Зап. Ин-ту химии АН УССР, 2, 127 (1935). — 6. Briggs. J. Phys. Ch., 34, 2260 (1930). — 7. Избеков и Нинжик. Зап. Ин-ту химии АН УССР, 3, 189 (1936). — 8. Reinders u. De-Longe. Z. anorg. Ch., 79, 230 (1913). — 9. Jaeger u. H. Doornbosch. Z. anorg. Ch., 75, 261 (1912). — 10. H. Klooster. Z. anorg. Ch., 80, 104 (1913). — 11. F. Olivari. Atti della reale academia dei Lincei, 17, II, 717 (1908). — 12. Biltz u. Jesp. Z. anorg. Ch., 162, 32 (1927). — 13. A. Geuther. Lieb. Ann., 240, 66 (1887). — 14. D. Strömholm. J. pr. Ch., 67, 345 (1903). — 15. М. Рабинович. ЖРХО, 48, 229 (1926). — 16. F. Olivari. Atti della reale academia dei Lincei, 23, 41 (1914). — 17. F. Olivari. Atti della reale academia dei Lincei, 22, 697 (1913).

Поступило в Редакцию
24 марта 1943 г.