

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЭФИРНЫХ РАСТВОРОВ¹VI. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭФИРНЫХ РАСТВОРОВ В СВЯЗИ
С КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ

М. Усанович

Лаборатория физической химии Сибирского Физико-Технического Ин-та

По представлениям, господствующим в настоящее время в электрохимии, раствор проводит ток в том случае, когда гетерополярное соединение растворено в жидкости с достаточно большой диэлектрической постоянной. Эта электростатическая схема, согласно которой растворитель рассматривается лишь как среда, в которой проявляется действие кулоновых сил, вызывает ряд возражений.

С одной стороны, в растворителях с очень большой диэлектрической постоянной (напр. HCN) не наблюдается тех значительных величин электропроводности, которые должны были бы получаться на основании правила Нернста-Томсона; с другой стороны, известны случаи хорошо проводящих электролитов при растворителях с малой диэлектрической постоянной. Кроме того, для получения раствора, проводящего ток, вовсе не необходимо, чтобы один из компонентов был гетерополярным соединением. Известно немало случаев, когда при смешении двух диэлектриков образуются растворы, обладающие значительной электропроводностью. Изучению таких растворов, представляющих особенный интерес для понимания природы электролитической диссоциации, посвящено много исследований, среди которых выдающееся место принадлежит работам В. А. Плотникова (с 1902 г.).

Для объяснения возникновения электропроводности в смесях веществ, каждое из которых тока не проводит, неизбежно приходится принимать, что в этих случаях при смешении двух неэлектролитов образуется в результате взаимодействия между ними новое, более сложное вещество, распадающееся на ионы.

Для некоторых веществ это доказано экспериментально. Так В. А. Избеков,² сопоставив результаты термического анализа систем, образуемых $AlBr_3$ с целым рядом галогенидов, с результатами, полученными В. А. Плотниковым и В. А. Избековым³ относительно электропроводности тех же галогенидов в расплавленном $AlBr_3$, показал, что электропроводность обнаруживают только те системы, в которых образуются определенные химические соединения.

¹ I. Zts. phys. Chem. 124, 427 (1926); Ж.Р.Х.О. 59, 14 (1927).

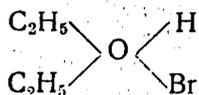
II. Zts. phys. Chem. A 140, 429 (1929), III и IV печатаются в Трудах СФТИ.

² Zts. anorg. Chem. 143, 80 (1925).

³ Zts. anorg. Chem. 71, 328 (1911).

Однако правило Нернста-Томсона оказывается и здесь неприменимым в тех случаях, когда оба компонента обладают малыми диэлектрическими постоянными, так как новое вещество (комплексное соединение между компонентами, являющееся электролитом) растворено в избытке одного из компонентов. Очевидно, что определяющим фактором является не диэлектрическая постоянная одного из компонентов, принимаемого за растворитель, а химическое взаимодействие между компонентами. Главенствующая роль химизма в возникновении электролитической диссоциации в последнее время была подчеркнута М. А. Рабиновичем¹ и К. Фреденгагеном.² С этой точки зрения особенный интерес представляет изучение таких систем, компоненты которых сами не проводят электричества и обладают оба (или хотя бы один) малыми диэлектрическими постоянными.

Из растворителей с малыми диэлектрическими постоянными мы избрали эфиры, как вещества, по строению своему аналогичные до известной степени воде; для одного из них — этилового — уже давно найдены вещества, образующие с ним проводящие растворы.³ Способность эфира давать со многими веществами молекулярные соединения (эфираты) также хорошо известна.⁴ Для некоторых эфирных растворов установлено, что образование комплексных соединений сопровождается появлением проводимости. Так например, галоидоводородные кислоты образуют с эфиром проводящие растворы как при растворении в эфире газообразных галоидоводородов,⁵ так и при смешении его с теми же веществами, находящимися в жидком состоянии; в то же время известно, что эфир с галоидоводородами образует так называемые оксониевые соединения типа



которые и являются в этих растворах электролитами, распадаясь на ион галоида и комплексный катион ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}^+$, аналогичный H_3O^+ иону в водных растворах кислот.⁶ Температурный коэффициент электропроводности в эфирных растворах часто бывает отрицательным; этот факт находит единственное объяснение в том, что комплексы, проводящие ток, распадаются с повышением температуры на непроводящие компоненты. Резко аномальный ход кривых молекулярной электропроводности также подтверждает, что в этих растворах электролитами являются комплексные соединения, существующие только в известных пределах концентраций.

Продолжая исследования, начатые еще в 1924 г., мы получили данные об электропроводности SbCl_3 и SbBr_3 с этиловым эфиром, а также AsBr_3 с $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$. Относительно этих растворов нет данных физико-химического анализа, позволяющих судить об образовании комплексов, за исключением работы Н. С. Курнакова,⁷ исследовавшего внутреннее трение в системе хлористая сурьма — этиловый эфир.

Эта система принадлежит к числу иррациональных; кривая изменения вязкости по концентрации проходит через максимум, указывающий на

¹ Zts. phys. Chem. 147, 345 (1930).

² Zts. phys. Chem. 152, 321 (1931).

³ P. Walden. Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 78 (1924).

⁴ Ibid., 9; Б. Н. Меншуткин. Об эфиратах и других молекулярных соединениях бромистого и иодистого магния, стр. 38—48 (1907).

⁵ Каблуков. Zts. phys. Chem. 4, 431 (1889).

⁶ Steele. Journ. amer. chem. Soc. 28, 588 (1906).

⁷ Zts. anorg. Chem. 135, 81 (1924).

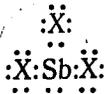
существование комплекса, состав которого, однако, нельзя однозначно установить из диаграммы.¹

В пользу возможности образования и в этих системах соединений оксониевого типа говорит то соображение, что $SbCl_3$ и ее аналоги являются галоидоангидридами; почему могут обнаруживать некоторое сходство с галоидоводородными кислотами.

Для более полного изучения вопроса мы сочли интересным проследить влияние радикалов ароматического ряда, для чего было предположено ввести в круг изучаемых объектов эфиры ароматические и жирноароматические. Опыты с анизолом, произведенные в нашей лаборатории студ. И. С. Нестеровым, показали, что $AsBr_3$, $SbCl_3$ и $SbBr_3$ образуют с этим эфиром непроводящие растворы. Различие между анизолом, дающим с галоидными соединениями мышьяка и сурьмы непроводящие растворы, и этиловым эфиром; в котором те же вещества хорошо проводят, не может быть отнесено на счет диэлектрической постоянной (для этилового эфира 4,3, для анизола и вообще ароматических эфиров, по Вальдену, 3—4). Несомненно, что причина этого различия — в химической природе этих эфиров, в частности в их различной способности к комплексообразованию. Относительно интересующих нас систем с анизолом в литературе находим следующие данные: две из них были весьма тщательно изучены по методу термического анализа Б. Н. Меншуткиным,² установленное существование соединений $SbCl_3 \cdot C_6H_5OCH_3$, $2SbCl_3 \cdot C_6H_5OCH_3$ и $SbBr_3 \cdot C_6H_5OCH_3$.

Таким образом на первый взгляд может показаться, что отсутствие электропроводности в этих системах говорит против предположения о проводящих комплексных соединениях, так как системы, для которых существование комплексных соединений установлено с полной несомненностью, оказались непроводящими. Однако, если сопоставить состав и свойства молекулярных соединений хлористой и бромистой сурьмы с анизолом с соединениями тех же веществ с толуолом, то можно увидеть, что соединения эти вполне аналогичны. Б. Н. Меншуткин подчеркивает то обстоятельство, что присоединение к бензольному кольцу радикала жирного ряда непосредственно или через кислород одинаково отражается на способности к образованию комплексов с хлористой и бромистой сурьмой.³ Следовательно можно считать несомненным, что комплексные соединения хлористой и бромистой сурьмы с анизолом образуются за счет бензольного ядра анизола, эфирный же кислород никакой роли в образовании этих комплексов не играет. Поэтому понятно, что электрохимические свойства этих комплексов отличны от соединений оксониевых, которые, как мы предполагаем, образуют эфиры жирного ряда с теми же свойствами.

Причину такого различия можно уяснить следующим образом: если представить себе строение молекулы трехгалоидной сурьмы в виде



то при присоединении Sb к эфирному кислороду, у которого электронный октет заполнен, связь между Sb и электронами, связующими ее с галогеном, должна ослабнуть, вследствие чего и произойдет отщепление ионов

¹ По предположению Н. С. Курнакова, состав соединения — $(C_6H_5)_2O \cdot 2SbCl_3$.

² Ж. Р. Х. О. 44, 1137 (1912).

³ Б. Н. Меншуткин. О влиянии заместителей на некоторые реакции бензола и его замещенных производных, стр. 32 (1912).

галоида. Наоборот, при присоединении Sb к бензольному кольцу по схеме, предложенной Б. В. Троновым,¹ Sb делит свои свободные электроны с одним из углеродов, дополняя его октет, вследствие чего связь Sb с остальными электронами усиливается и электролитической диссоциации не происходит. Следовательно мы должны ожидать, что бензол и его замещенные, дающие однопипные молекулярные соединения с $SbCl_3$ и ее аналогами, не будут давать с этими веществами проводящие комплексы. В действительности это так и есть; исключения составляют лишь нитрозамещенные, в которых $SbCl_3$ образует проводящие растворы.² Это исключаются не к углеродам нитробензола, а к кислороду нитрогруппы. В таком случае мы так же, как и в эфирных растворах, будем иметь оксониевые соединения с присущей им, по нашим соображениям, электропроводностью. В пользу этого представления³ говорит тот факт, что $SbCl_3$ и $SbBr_3$ дают проводящие растворы не только с нитробензолом, но и с нитрометаном.⁴

Таким образом мы приходим к выводу, что электропроводность в эфирных растворах возникает вследствие образования оксониевых соединений, которые и являются проводниками тока. Эфиры, содержащие ароматический радикал и образующие с трехгалогидной сурьмой молекулярные соединения иного типа (за счет углеродов бензольного кольца), дают непроводящие растворы. Остается пока невыясненным, к какой группе относятся фенил-замещенные эфиры жирного ряда (бензил-метилый, бензил-этиловый и др.).

Сопоставление электропроводности с образованием в данной системе комплексов и строением этих комплексов дает возможность предвидеть электрохимические свойства систем на основании результатов физикохимического анализа; наоборот, по наличию или отсутствию электропроводности можно судить, образуется ли в данной системе молекулярное соединение и каково строение этого соединения; наконец, при помощи некоторого рода экстраполяции можно предугадать и то и другое, например:

1. Бромистый мышьяк, не дающий проводящих растворов в анизоле, должен давать с последним соединения, аналогичные соединениям трехгалогидной сурьмы, полученным Б. Н. Меншуткиным.

2. Хлористая и бромистая сурьма должны давать молекулярные соединения с фениловым эфиром за счет его бензольных колец и, следовательно, не обнаруживать в этом эфире электропроводности.

3. Бромистый мышьяк, хлористая сурьма; бромистая сурьма с бензил-этиловым эфиром (и другими фенил-замещенными эфирами жирного ряда) дадут проводящие растворы в том случае, если введение $CH_2OC_2H_5$ в бензольное кольцо уничтожает способность последнего к комплексообразованию с этими соединениями. В противном случае электропроводности не будет. Проверка этих предположений будет произведена.

Поступило в Редакцию
2 марта 1932 г.

¹ Б. В. Тронов, Л. В. Ладыгина и И. М. Карпенко. Ж. Х. О. 1, 910 (1931).

² Kahlenberg и Lincoln. Journ. phys. Chem. 3, 29 (1899); Lincoln. Journ. phys. Chem. 3, 467 (1899).

³ Б. Н. Меншуткин считает такой способ связи маловероятным. О влиянии заместителей и т. д. стр. 73.

⁴ Grüner. Ber. 36, 3297 (1903).