

СВЯЗЬ МЕЖДУ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ, СОЛЬВАТАЦИЕЙ И
ОБРАЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ СИСТЕМЫ. IIЭБУЛИОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ: ДИМЕТИЛПИРОН — ГАЛОГЕНИДЫ
ЭЛЕМЕНТОВ V ГРУППЫ — БЕНЗОЛ

В. С. Финкельштейн и П. В. Курносова

Институт физической химии, Днепропетровск—

§ 1. Введение

Один из авторов данного сообщения¹ в заключение своего электрохимического исследования системы AsCl_3 — диметилпирон отмечает, что в данном случае „важнейшим фактором, определяющим возникновение ионизации в растворе, является химическое сродство по отношению друг к другу участников системы; при взаимодействии последних получается сольват-комплекс, легко распадающийся на ионы в данной среде“. Этот вывод был подтвержден криоскопическими опытами, которые, однако, имели предварительный характер.

Целью настоящей работы было подтвердить это положение на более обширном материале; для этого мы исследовали хлориды и бромиды As и Sb в качестве компонентов тройных систем: галогенид — $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ — C_6H_6 . Предварительно нами было установлено качественными измерениями, что бензольные растворы AsBr_3 , SbCl_3 и SbBr_3 ,² имеющие практически неизмеримую в обыкновенной схеме Кольрауша электропроводность, с прибавлением диметилпирона становятся электропроводящими.

Уже в давних работах В. А. Плотникова³ была выявлена способность диметилпирона давать комплексные соединения с AlBr_3 , а также с трихлор- и трибромуксусными кислотами; было найдено, что комплексы с последними являются электролитами в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, C_6H_6 , CHCl_3 , причем Плотников в образование электропроводящей системы ставит в связь с образованием комплексов, которые им были найдены и изучены.

Растворам диметилпирона с уксусной и хлоруксусными кислотами в бензоле посвящено исследование М. А. Рабиновича,⁴ чрезвычайно важное заключение которого сформулировано им так: „диметилпирон в бензольном растворе в отношении явления электролитического распада играет такую же роль, как вода в водном растворе, — в обоих случаях диссоциируют оксониевые соли“, т. е. автор тесно увязывает роль диметилпирона как полярного сольватирующего вещества в процессе ионизации в растворе.

¹ В. С. Финкельштейн. Ж. Р. Х. О. 62, 161 (1930).

² Растворы SbCl_3 и в особенности SbBr_3 в бензоле на холоду при прибавлении $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ дают муть и расслаиваются; при температуре около 80° они, однако, гомогенны.

³ Вег. 39, 1794 (1906); 42, 1154 (1909). Ж. Р. Х. О. 40, 64 (1908); 47, 730, 1062 (1915). Извест. Киев. политехн. ин-та (1911), стр. 309; Изв. Киевск. университета, 1912, стр. 82; монография: Исследования по электрохимии неводных растворов (Извест. Киевск. политехнич. ин-та, 1908 г.).

⁴ Zts. phys. Chem. 132, 83 (1928).

Интересно отметить, что аналогичным свойством в отношении AsCl_3 и AsBr_3 и SbCl_3 обладает эфир, как это следует из работ Усановича.¹ Галогениды мышьяка и сурьмы под влиянием $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ дают электропроводящие системы, ионизация в которых связана с образованием сольват-комплексов, так же как и в случае систем, содержащих диметилпирон с хлоруксусными и трибромуксусной кислотами.²

§ 2. Методы и материалы исследования

Мы проводили наше исследование в обыкновенном эбулиоскопе Бекмана с наружным термостатом, в котором кипел растворитель. Для избежания перегревов в пробирку насыпалось постоянное во всех опытах количество мелких гранатов, и в дно ее был впаян платиновый штифт.

Материалы: криоскопический бензол промывался дистиллированной водой, сушился сначала CaCl_2 , затем металлическим натрием, перегонялся и хранился также над Na в склянках с пришлифованными пробками, которые в свою очередь ставились в эксикатор с P_2O_5 .

Препараты AsCl_3 , AsBr_3 , SbCl_3 , SbBr_3 (Кальбаума) хранились в запаянных пробирках, диметилпирон Кальбаума отжимался в таблетки и хранился несколько суток до применения над P_2O_5 в эксикаторе, также и нафталин.

Все опыты проводились в таком порядке:

1. Определялась точка кипения чистого бензола.
2. Изготавлился раствор галогенида в бензоле по навеске в колбочке с пришлифованной пробкой, и определялась его точка кипения.
3. К этому раствору прибавлялись таблетки $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ с последующим определением точек кипения.

§ 3. Результаты исследований и выводы

Результаты исследований приведены в последующих таблицах и графиках.

В таблицы, кроме числовых опытных данных, занесены следующие рассчитанные величины:

1) $(\Delta_n - \Delta_1)$ найденное, где Δ_n — депрессия данного опыта серии, а Δ_1 — депрессия первого опыта, т. е. раствора галогенида в C_6H_6 (без $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$); $(\Delta_n - \Delta_1)$, таким образом, равно доле депрессии, которая как бы падает на прибавленную навеску диметилпирона, $(\Delta_n - \Delta_1)$ теорет. рассчитано по уравнению:

$$(\Delta_n - \Delta_1)_{\text{теор.}} = \frac{26,1 \cdot 100 \cdot g_n}{G \cdot 124}, \quad (1)$$

где

g_n — навеска диметилпирона,

124 — его молекулярный вес,

G — навеска бензола,

26,1 — его эбулиоскопическая константа.

2) $\Delta_{\text{теор.}}$ получено как сумма:

$$(\Delta_n - \Delta_1)_{\text{теор.}} + \Delta_1,$$

т. е. это теоретическая депрессия, которая получилась бы в каждом данном случае, если бы не было комплексобразования.

3) Кажущийся молекулярный вес M , который соответствует данной

¹ Zts. phys. Chem. 124, 427 (1929); 140, 429 (1929). Ж. О. Х. 2, 443; 417 (1932).

² В. А. Плотников, loc. cit., М. А. Рабинович, loc. cit.

добавке диметилпирона, рассчитывался так, как будто, кроме этой навески, в растворе не было ни AsCl_3 ни предыдущих навесок $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$:

$$M = \frac{26,1 \cdot 100 (g_n - g_{n-1})}{G (\Delta_n - \Delta_{n-1})} \quad (2)$$

где $(\Delta_n - \Delta_{n-1})$ — доля депрессии, которая падает на каждую данную добавку диметилпирона $(g_n - g_{n-1})$, т. е. изменение депрессии от опыта к опыту.

Для всех других случаев молекулярный вес рассчитывался по уравнению:

$$M = \frac{26,1 \cdot 100 \cdot g}{G \cdot \Delta} \quad (3)$$

где g — навеска растворенного вещества. На графиках всюду нанесена депрессия Δ , как функция молярного отношения $\frac{\text{молей } \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2}{\text{молей } \text{AsCl}_3}$.

Концентрации даны: для исходного раствора галогенида в молях галогенида на 1 моль H_6C_6 и далее в молях $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ на 1 моль галогенида.

Для контроля был исследован раствор диметилпирона в бензоле (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

№ по пор.	C_6H_6 в г	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ в г	Δ°	Молекул. вес $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	Теорет. молек. вес $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$
1	12,42	0,1086	0,185	123,3	124,06
2	12,42	0,1866	0,315	124,5	
В среднем . . .				123,9	

Из этих опытов видно, что диметилпирон в бензоле имеет нормальный молекулярный вес.

1. Система $\text{AsCl}_3 - \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 - \text{C}_6\text{H}_6$

Было установлено, что растворы AsCl_3 в бензоле обладают некоторой упругостью пара AsCl_3 при температурах кипения растворов, отчего молекулярный вес AsCl_3 получился несколько повышенный. Однако следующий проверочный опыт показал, что все же исследования с диметилпироном могут быть использованы для суждения о состоянии электропроводящего комплекса.

Для такого контроля были поставлены опыты с раствором AsCl_3 в C_6H_6 , к которому был прибавлен нафталин, не образующий, как это показал опыт, сольвата с AsCl_3 . По формуле (3) был рассчитан молекулярный вес нафталина, так как если бы AsCl_3 в растворе не было, причем:

t_1 — точка кипения раствора AsCl_3 в C_6H_6 ,

t_2 — " " " $\text{AsCl}_3 + \text{C}_{10}\text{H}_8$ в C_6H_6 и

$\Delta = t_2 - t_1$,

G — навеска бензола,

d — навеска нафталина.

Мы получили для нафталина нормальный молекулярный вес, как это показывает пример, приведенный в таблице 2.

ТАБЛИЦА 2

№ по порядку.	C_6H_6 в г	$AsCl_3$ в г	$C_{10}H_8$ в г	Δ°	Молекул. вес $C_{10}H_8$	Теоретич. молек. вес $C_{10}H_8$
1	11,18	—	0,0824	0,150	128,2	128,0
2	12,45	1,626	0,0962	0,160	126,1	

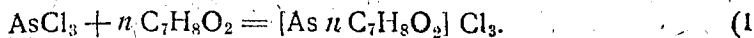
Опыты с $AsCl_3$ не дали картины закономерного изменения в пределах каждой серии кажущегося молекулярного веса $C_7H_8O_2$, рассчитанного для каждой добавки в отдельности (M).

ТАБЛИЦА 3
Система $AsCl_3-C_7H_8O_2-C_6H_6$

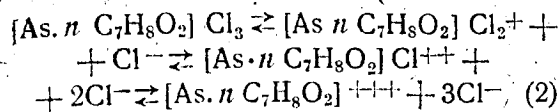
№ опыта п	Навеска молей		Депрессия Δ°		$(\Delta\pi - \Delta_1)$		М кажущийся молекулярн. вес добавки $C_7H_8O_2$
	$C_7H_8O_2$ гн 2	$C_7H_8O_2$ на 1 моль $AsCl_3$	Найден.	Теорет.	Найден.	Теорет.	
Серия № 1: $C_6H_6 - G = 10,61$ г; $AsCl_3 - 1,600$ г; $\frac{\text{Мол. } AsCl_3}{\text{Мол. } C_6H_6} = 0,061$							
1	—	—	1,710	—	—	—	—
2	0,1970	0,18	1,865	2,100	0,155	0,390	312,0
Серия № 2: $C_6H_6 - G = 10,80$ г; $AsCl_3 - 0,601$ г; $\frac{\text{Мол. } AsCl_3}{\text{Мол. } C_6H_6} = 0,023$							
1	—	—	0,640	—	—	—	—
2	0,1956	0,48	0,905	1,021	0,265	0,381	178
3	0,3712	0,90	1,140	1,363	0,500	0,723	181
Серия № 3: $C_6H_6 - G = 12,70$ г; $AsCl_3 - 0,359$ г; $\frac{\text{Мол. } AsCl_3}{\text{Мол. } C_6H_6} = 0,012$							
1	—	—	0,350	—	—	—	—
2	0,0858	0,35	0,475	0,492	0,125	0,142	141
3	0,1770	0,72	0,615	0,643	0,265	0,293	134
4	0,2810	1,15	0,750	0,815	0,400	0,465	158
5	0,3666	1,51	0,870	0,956	0,520	0,606	150
6	0,4860	1,98	1,025	0,142	0,675	0,792	158
Серия № 4: $C_6H_6 - G = 10,13$ г; $AsCl_3 - 1,170$ г; $\frac{\text{Мол. } AsCl_3}{\text{Мол. } C_6H_6} = 0,044$							
1	—	—	1,235	—	—	—	—
2	0,128	0,16	1,395	1,501	0,160	0,266	206
3	0,225	0,28	1,515	1,703	0,280	0,468	208
4	0,313	0,39	1,625	1,886	0,390	0,651	206

Однако вся таблица 3 в целом дает право сделать ряд выводов, во-первых, можно отметить, что M все время больше молекулярного веса $C_7H_8O_2$ (124), что указывает на факт образования за счет диметилпирона комплекса.

График (рис. 1), на котором изображены результаты серии № 3 и который аналогичен графикам других серий, показывает, что депрессии, найденные и теоретические, находятся в прямолинейной зависимости от относительной концентрации $C_7H_8O_2$, причем никаких перегибов, которые характеризовали бы насыщение одного компонента другим при образовании комплекса (см., напр., ниже для $SbCl_3$ и $SbBr_3$), не наблюдается. Однако опытная кривая во всех сериях ниже теоретической. Это является доказательством того, что растворение $C_7H_8O_2$ в бензольном растворе $AsCl_3$ сопровождается процессами ассоциации:



Вместе с тем небольшие сравнительно отклонения кажущегося молекулярного веса $C_7H_8O_2$ от действительной его величины (124) объясняются, очевидно, тем, что процесс ассоциации сопровождается распадом на ионы:



Во-вторых, следует еще отметить такую закономерность, которую легко заметить в таблице 3 при рассмотрении ее в целом; чем выше начальная концентрация $AsCl_3$ $\left(\frac{\text{молей } AsCl_3}{\text{молей } C_6H_6} \right)$, тем выше кажущийся молекулярный вес $C_7H_8O_2$, т. е. в концентрированных растворах процесс ассоциации по уравнению (1) идет дальше в сторону образования комплекса. В разбавленных же растворах (с большим количеством бензола) больше как степень диссоциации комплекса, так и степень электролитической диссоциации или соответствующие величины активностей ионов, отчего кажущийся молекулярный вес получается более низким. Например данные таблицы 4.¹

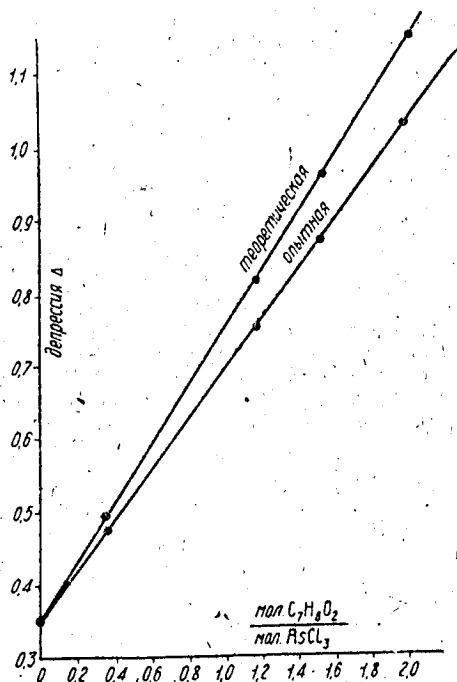


Рис. 1.

ТАБЛИЦА 4

№ по пор.	Серия №	Опыт №	молей $AsCl_3$ молей C_6H_6	молей $C_7H_8O_2$ молей $AsCl_3$	M'
I	3 4	2	0,012	0,35	141
		4	0,044	0,39	207
II	4 1	2	0,044	0,16	206
		2	0,061	0,18	312

¹ В этой таблице молекулярный вес рассчитан не для одной только последней навески, для всего количества $C_7H_8O_2$, прибавленного к раствору.

Таким образом, можно считать подтвержденным предложение, выдвинутое одним из авторов¹ о том, что электролитом в данной системе являются сольватированные диметилпироном молекулы AsCl_3 .

II. Система $\text{AsBr}_3 - \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 - \text{C}_6\text{H}_6$

Эбулиоскопические исследования раствором AsBr_3 в бензоле (см. табл. 5) показали, что его молекулярный вес остается нормальным.²

ТАБЛИЦА 5

№ по-пор.	C_6H_6 в г	AsBr_3 в г	Δ°	Молекул. вес AsBr_3	Теоретич. мол. вес AsBr_3
1	40,30	6,479	1,285	326,5	314,7
2	16,88	1,132	0,555	315,9	

Результаты опытов системой $\text{AsBr}_3 - \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 - \text{C}_6\text{H}_6$ приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6
Система $\text{AsBr}_3 - \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 - \text{C}_6\text{H}_6$.

№ опы-та-п	Навеска $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ гн	Молей $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ на 1 моль AsBr_3	Депрессия Δ°		$(\Delta_{\text{п}} - \Delta_{\text{л}})^\circ$		М кажущийся молекул. вес добавки $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$
			найден.	теорет.	найден.	теорет.	

Серия № 1: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{G} = 12,53 \text{ г}; \text{AsBr}_3 - 2,015 \text{ г}; \frac{\text{мол. AsBr}_3}{\text{мол. C}_6\text{H}_6} = 0,40$

1	—	—	1,285	—	—	—	—
2	0,1844	0,20	1,490	1,594	0,205	0,309	1,874
3	0,3484	0,38	1,730	1,869	0,445	0,584	1,423
4	0,5348	0,59	2,030	2,182	0,745	0,897	129,4

Серия № 2: $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{G} = 11,505 \text{ г}; \text{AsBr}_3 - 1,777 \text{ г}; \frac{\text{мол. AsBr}_3}{\text{мол. C}_6\text{H}_6} = 0,40$

1	—	—	1,285	—	—	—	—
2	0,0764	0,11	1,375	1,430	0,090	0,145	—
3	0,1528	0,22	1,495	1,575	0,210	0,290	200,5
4	0,2298	0,33	1,610	1,721	0,325	0,436	250,4
							158,1

Серия № 3: $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{G} = 14,95 \text{ г}; \text{AsBr}_3 - 1,003 \text{ г}; \frac{\text{мол. AsBr}_3}{\text{мол. C}_6\text{H}_6} = 0,17$

1	—	—	0,555	—	—	—	—
2	0,0880	0,23	0,645	0,682	0,090	0,127	170,7
3	0,2072	0,52	0,795	0,850	0,240	0,295	138,7

Из таблицы видно, что кажущийся молекулярный вес $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ в начале каждой серии значительно больше действительного, но по мере насыще-

¹ Ж. Р. Х. О. 62, 161 (1930).

² Или что ассоциация во всяком случае очень мала.

ния AsBr_3 диметилпироном молекулярный вес новых добавок $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ (M) становится меньше, приближаясь к действительному, — так, напр., в серии № 1 в последнем опыте $M = 129,4$. Однако это понижение кажущегося молекулярного веса связано, очевидно, и с процессом ионизации, так как наступает уже при сравнительно низких относительных концентрациях $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$.

Если результаты этих исследований нанести на диаграмму в виде зависимости Δ найденной и Δ теоретической от концентрации $\left(\frac{\text{молей } \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2}{\text{молей } \text{AsBr}_3}\right)$, то получим точно такую же картину, как и для случая AsCl_3 , изображенного на рис. 1, т. е. зависимость прямолинейна, Δ найденная все время растет, оставаясь меньше Δ теоретической.

Таким образом, опыты с AsBr_3 аналогичны опытам с AsCl_3 . Очевидно, и в данном случае мы приходим к тем же выводам: с несомненностью установлено образование соединений $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ и AsBr_3 , которое сопровождается ионизацией в растворе.

На последнее указывает отмеченное в предыдущих строках обстоятельство быстрого снижения кажущегося молекулярного веса добавок $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$.

III. Система $\text{SbCl}_3 - \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 - \text{C}_6\text{H}_6$

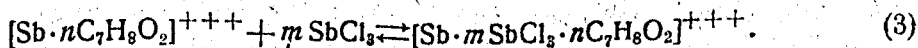
Треххлористая сурьма в бензоле имеет нормальный молекулярный вес, как это видно из таблицы 7.

ТАБЛИЦА 7

№ по пор.	C_6H_6 в г	SbCl_3 в г	Δ°	Молекул. вес SbCl_3	Теорет. молекул. вес SbCl_3
1	11,66	1,0890	1,074	227,0	226,6
2	13,01	0,9799	0,870	226,0	
Среднее				226,5	

Результаты исследований даны в табл. 8 (см. стр. 128).

В случае SbCl_3 проявился не один только процесс сольватации молекул SbCl_3 диметилпироном, — при прибавлении первых порций диметилпирона депрессия точки кипения раствора не растет, а уменьшается, т. е. из раствора как бы исчезают как самостоятельные частицы не только прибавленные молекулы $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$, но и часть молекул SbCl_3 . Это указывает на то, что мы имеем здесь дело одновременно с автосольватацией. Мы представляем себе процесс этот на основании своих опытов таким образом. Внедрение диметилпирона в недиссоциированную молекулу SbCl_3 вызывает ионизацию. Однако, пока диметилпирона мало, неионизированные молекулы SbCl_3 также втягиваются во внутреннюю сферу комплексного иона, т. е. имеет место еще дополнительная сольватация этого иона молекулами SbCl_3 по схеме:



По мере прибавления $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ равновесие это смещается влево, так как неионизированные молекулы SbCl_3 в растворе расходятся согласно уравнению:



ТАБЛИЦА 8
Система $\text{SbCl}_3 - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 - \text{C}_6\text{H}_6$.

№ опыта	Навеска $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ г	Молей $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ на 1 моль SbCl_3	Депрессия Δ°		$(\Delta_n - \Delta_1)$		М кажущийся молек. вес добавки $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$
			найден.	теорет.	найден.	теорет.	

Серия № 1: $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{G} = 11,66 \text{ г}$; $\text{SbCl}_3 - 1,089 \text{ г}$; $\frac{\text{мол. } \text{SbCl}_3}{\text{мол. } \text{C}_6\text{H}_6} = 0,032$

1	—	—	1,074	—	—	—	—
2	0,0820	0,14	1,030	1,222	— 0,044	0,148	—
3	0,1940	0,33	0,965	1,420	— 0,109	0,346	—
4	0,3218	0,54	0,900	1,655	— 0,174	0,581	—
5	0,4338	0,73	0,865	1,853	— 0,209	0,779	—
6	0,5568	0,93	0,850	2,078	— 0,224	1,004	—
7	0,6928	1,16	0,902	2,323	— 0,172	1,249	585,4
8	0,8378	1,41	1,000	2,587	— 0,074	1,513	331,0

Серия № 2: $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{G} = 13,01 \text{ г}$; $\text{SbCl}_3 - 0,980 \text{ г}$; $\frac{\text{мол. } \text{SbCl}_3}{\text{мол. } \text{C}_6\text{H}_6} = 0,032$

1	—	—	0,870	—	—	—	—
2	0,0786	0,15	0,840	0,997	— 0,030	0,127	—
3	0,2186	0,41	0,765	1,224	— 0,115	0,354	—
4	0,3636	0,68	0,705	1,458	— 0,165	0,588	—
5	0,4420	0,82	0,700	1,585	— 0,170	0,715	—
6	0,5270	0,98	0,720	1,722	— 0,150	0,852	852,6
7	0,6300	1,17	0,770	1,890	— 0,100	1,020	413,3
8	0,7330	1,37	0,850	2,056	— 0,020	1,186	258,6
9	0,8412	1,57	0,950	2,231	+ 0,070	1,361	216,6
10	0,9552	1,78	1,080	2,415	+ 0,210	1,545	179,6
11	1,0687	1,99	1,240	2,598	+ 0,370	1,728	145,6

График, изображающий депрессию (Δ°), как функцию относительной концентрации $\left(\frac{\text{молей } \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2}{\text{молей } \text{SbCl}_3}\right)$, дан на рис. 2. Он значительно отличается от того, что мы имели в случае AsCl_3 или AsBr_3 .

Вначале падение кривой связано с тем, что автосольватация с избытком компенсирует увеличение числа частиц, имеющее место благодаря отщеплению ионов Cl^- (по уравнению 4). С некоторого момента при прибавлении $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ происходит упомянутое уже выше разрушение автосольвата, и число молей в растворе начинает возрастать. Этому моменту соответствует минимум на кривой, который на всех графиках как для SbCl_3 , так и для SbBr_3 (серии II и III) лежит при относительной концентрации

$$\frac{\text{молей } \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2}{\text{молей } \text{SbX}_3} \approx 0,8 \text{ (рис. 2 и 3).}$$

При дальнейшем прибавлении $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ процесс протекает совершенно аналогично тому, что мы имели для случая AsCl_3 и AsBr_3 , с тем лишь отличием, что образование новых ионов $[\text{Sb} \cdot n\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2]^{+++}$ идет за счет молекул SbCl_3 , которые получают при протекании реакции. (3) влево, т. е. при распаде автосольвата. Точка перегиба соответствует, следовательно, моменту, когда в растворе нет больше свободных молекул SbCl_3 . На этом основании можно сделать приблизительный расчет состава комплекса в этой точке, если принять следующие два допущения: 1) полученный электролит в растворе сполна диссоциирован на ионы, 2) константы равновесия уравнений

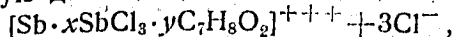
(4) и (3) так велики, что практически можно принять концентрации свободных молекул SbCl_3 и $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ в растворе равными нулю. Тогда, если обозначить через:

a — кажущееся число частиц в растворе: $a = \frac{G \cdot \Delta}{2610}$,

b — введенное число молей SbCl_3 ,

c — то же для $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$

и принять полную диссоциацию на:



то получим: число катионов $= \frac{a}{4}$, на каждый катион пошло $(x+1)$ молей SbCl_3

а на все $— \frac{(x+1) \cdot a}{4}$; так как на перегибе все молекулы SbCl_3 вошли в комплекс, то:

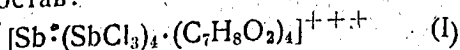
$$\frac{(x+1) \cdot a}{4} = b \text{ или } x = 4 \frac{b}{a} - 1.$$

Кроме того в $\frac{a}{4}$ катионах содержится

$$\frac{a}{4} y \text{ молей } \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2,$$

откуда $\frac{a}{4} y = c$ или $y = 4 \frac{c}{a}$.

В результате таких расчетов получается, что как для SbCl_3 , так и для SbBr_3 комплексный ион, соответствующий минимуму на кривой, имеет следующий состав:



Приведем примерный расчет для серии № 2 (табл. № 8) системы $\text{SbCl}_3 - \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 - \text{C}_6\text{H}_6$; минимум кривой (рис. 2) соответствует относительной концентрации

$$\frac{\text{молей } \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2}{\text{молей } \text{SbCl}_3} = 0,8 \text{ (опыт № 5).}$$

Для этой концентрации $\Delta^\circ = 0,7^\circ$;

$$a = \frac{13,01 \cdot 0,7}{2610} = 0,0035;$$

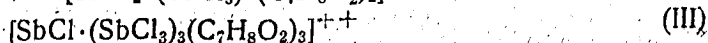
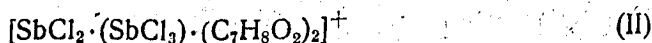
$$b = \frac{0,980}{227} = 0,00420$$

$$c = \frac{0,442}{124} = 0,00356,$$

откуда:

$$x = 4 \frac{0,00420}{0,0035} - 1 = 3,8 \cong 4; y = 4 \frac{0,00356}{0,0035} = 4 \cdot 1,02 \cong 4.$$

Если принять постепенное вытеснение хлора из внутренней сферы комплексного иона, то путем точно такого же расчета получаем следующие схемы последнего:



Первая из этих двух последних схем (II) не соответствует соотношению $\frac{\text{молей } \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2}{\text{молей } \text{SbCl}_3} = 0,8$, как этого требует место минимума на кривых, для нее

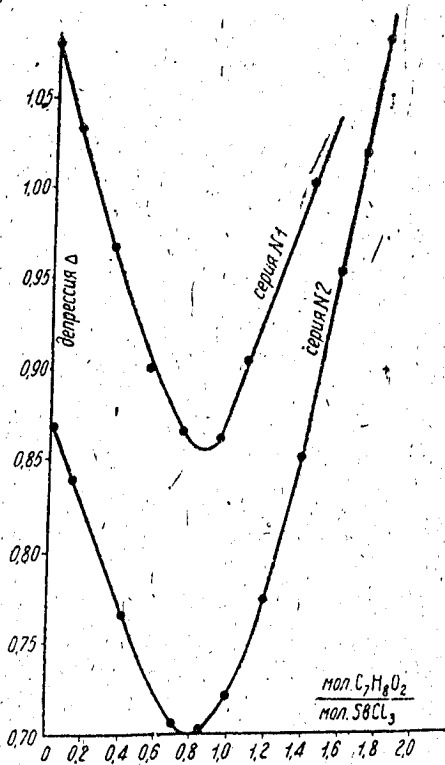


Рис. 2.

это отношение равно 1. Для второй же схемы оно равно 0,75, т. е. близко к требуемой величине. Однако, с точки зрения Сиджвика,¹ наиболее подходящей является схема (II) из расчета суммы электронов в комплексном ионе (если принять, что неотщепленные атомы хлора связаны не ковалентной связью, а представляют собою сильно деформированные ионы): число электронов = $51 + (3 \times 2) - 3 = 54$,² что соответствует электронной оболочке ксенона.

С точки же зрения старых Вернеровских представлений,³ по которым координационное число может доходить до восьми, первая схема вполне приемлема. Таким образом, наш расчет нуждается в дополнительных исследованиях при помощи других физико-химических методов, для того чтобы можно было действительно установить состав комплексных ионов сурьмы. Поэтому мы считаем нужным отметить его чисто ориентировочный характер.

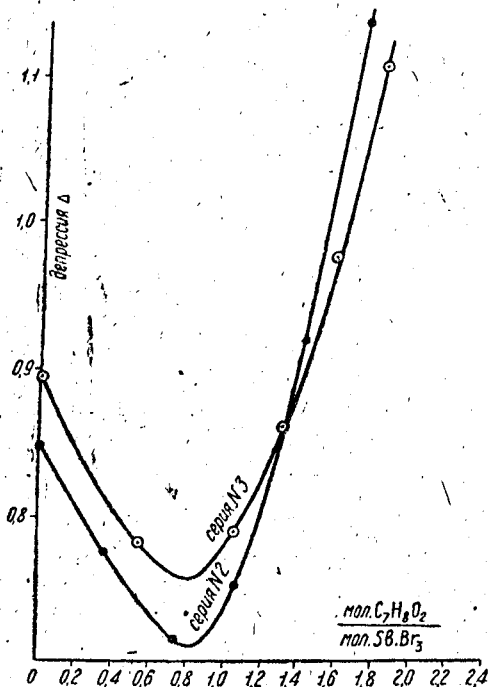
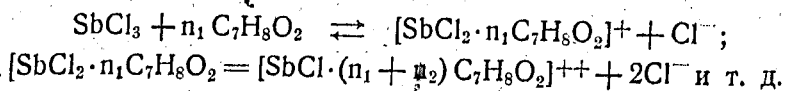


Рис. 3.

С момента перегиба в кривой становится возможным рассчитывать кажущиеся молекулярные веса отдельных добавок $C_7H_8O_2$, причем вначале M получается очень большим, так как процесс ассоциации, продуктом которого является комплексный ион, в значительной мере комплексирует эффект диссоциации на ионы. С некоторого же момента кажущийся молекулярный вес становится очень близким или даже несколько меньшим нормального (124). Это связано или с тем, что оба процесса (ассоциация и диссоциация на ионы) друг друга компенсируют, или же с тем, что процесс комплексообразования закончен и прибавленный диметилпирон остается в растворе в виде свободных молекул.

Первое предположение может, например, быть связано с тем, что процесс идет не совсем так, как изображено на схеме (4). Вполне вероятно постепенное вытеснение ионов из внутренней сферы комплекса, напр. по такой схеме:



В результате этих процессов может получаться кажущийся молекулярный вес равным нормальному.

Точно те же рассуждения и выводы приложимы и к системе $SbBr_3 - C_7H_8O_2 - C_6H_6$, как это видно из таблиц 9 и 10 и графика двух серий опытов (рис. 3).

¹ Sidgwick. Zts. f. Elektrok. 34, 447 (1928).

² Три присоединенных молекулы дают по два электрона на координативную связь, три электрона перешли к трем ионам хлора.

³ См., например, Werner. Neuere Anschauungen auf d. Gebiete d. anorg. Chem. 1909 г. стр. 55.

ТАБЛИЦА 9

Молекулярный вес SbBr_3 в C_6H_6

№ по-пор.	C_6H_6 в г	SbBr_3 в г	Δ°	Молекул. вес SbBr_3	Теоретич. мол. вес SbBr_3
1	32,705	2,9180	0,650	358,3	359,96
2	9,872	1,1490	0,850	357,7	
3	10,824	1,3310	0,895	358,7	
Средний				358,2	

ТАБЛИЦА 10

Система $\text{SbBr}_3 - \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 - \text{C}_6\text{H}_6$

№ опы-тов	Навеска $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ гн г	Молей $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ SbBr_3	Депрессия Δ°		$(\Delta_{II} - \Delta_I)$		М кажущийся моле- кулярный вес добавки $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$
			найден.	теорет.	найден.	теорет.	

Серия № 1: $\text{C}_6\text{H}_6 - G = 11,14$ г; $\text{SbBr}_3 - 0,932$ г; $\frac{\text{мол. SbBr}_3}{\text{мол. C}_6\text{H}_6} = 0,019$

1	—	—	0,650	—	—	—	—
2	0,0978	0,29	0,600	0,835	-0,050	0,195	—
3	0,2098	0,61	0,602	1,046	-0,048	0,396	—
4	0,3664	1,07	0,628	1,342	-0,022	0,692	—
5	0,7780	1,27	0,950	2,120	+0,300	1,470	377,0

Серия № 2: $\text{C}_6\text{H}_6 - G = 9,87$ г; $\text{SbBr}_3 - 1,149$ г; $\frac{\text{мол. SbBr}_3}{\text{мол. C}_6\text{H}_6} = 0,025$

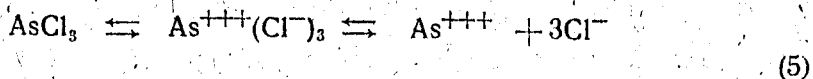
1	—	—	0,850	—	—	—	—
2	0,1424	0,36	0,775	1,154	-0,075	0,304	—
3	0,2958	0,75	0,715	1,481	-0,135	0,631	—
4	0,4252	1,07	0,750	1,756	-0,100	0,907	977,5
5	0,5698	1,44	0,915	2,064	+0,065	1,215	234,9
6	0,7002	1,77	1,130	2,342	+0,280	1,493	160,4
7	0,8560	2,16	1,440	2,674	+0,590	1,825	132,8
8	0,9878	2,55	1,730	2,955	+0,880	2,106	120,2

Серия № 3: $\text{C}_6\text{H}_6 - G = 10,82$ г; $\text{SbBr}_3 - 1,331$ г; $\frac{\text{мол. SbBr}_3}{\text{мол. C}_6\text{H}_6} = 0,026$

1	—	—	0,895	—	—	—	—
2	0,1164	0,25	0,855	1,121	-0,040	0,226	—
3	0,2350	0,53	0,780	1,352	-0,115	0,457	—
4	0,3552	0,73	0,760	1,585	-0,135	0,691	—
5	0,4706	1,05	0,785	1,810	-0,110	0,915	1110,0
6	0,5866	1,35	0,855	2,036	-0,040	1,141	399,7
7	0,7050	1,58	0,070	2,266	+0,075	1,371	248,6
8	0,8238	1,85	1,100	2,497	+0,205	1,603	175,1
9	0,9432	2,11	1,280	2,729	+0,385	1,835	163,7
10	1,0656	2,38	1,525	2,967	+0,630	2,073	120,5

Весь материал в целом дает картину связи возникновения электропроводящей системы с комплексобразованием и сольватацией. Мы имеем среду с очень низкой диэлектрической константой, с дипольным моментом, равным нулю; если предположить, что молекулы AsCl_3 , AsBr_3 , SbCl_3 и SbBr_3 гетерополярны и что, по воззрениям Вальдена¹ (впервые высказанным Нернстом и Томсоном), электрические силы взаимодействия в среде с малой диэлектрической константой (для бензола $\text{DK}=2,3$) велики и диссоциация на ионы в растворах этих веществ в бензоле мала, то совершенно непонятным оказывается, почему в этих растворах не проявляется эффект автосольватации, который в той же среде, но в присутствии $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ в случае галогенидов сурьмы нами ясно получен. Вопрос, очевидно, упирается отнюдь не в закон Кулона или во всяком случае не в его приложение в том виде, как это сделано выше. Это следует из многочисленных работ В. А. Плотникова и его учеников над растворами в растворителях с низкой диэлектрической константой, в частности из работ Усановича² посвященных электрохимии растворов AsCl_3 , AsBr_3 и SbCl_3 в этиловом эфире, диэлектрическая константа которого мала (4,34), между тем дипольный момент которого уже значителен по своей величине, из определений разных авторов он равен $1,1$ до $1,22 \cdot 10^{-18}$ ³ электростатических единиц (для воды $\mu=1,7-1,87 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед). В исследованных нами случаях мы имеем, таким образом, такую картину процесса: неионогенные молекулы становятся ионогенными в среде с низкой диэлектрической константой (бензоле) при прибавлении к ним диметилпирона, — соединения, молекулы которого обладают, очевидно, подобно эфиру достаточно большим дипольным моментом, чтобы, внедряясь внутрь молекул галогенидов As и Sb , создать ионогенный комплекс, который в случае соединений Sb способен еще сольватироваться молекулами самих галогенидов, пока в растворе нет достаточного числа молекул $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$. Комплекс этот, несмотря на среду с низкой диэлектрической константой, распадается на ионы, проводит ток, электролизуется, т. е. обладает всеми свойствами электролита. Таким образом, основным фактором, который является причиной возникновения проводящей среды, здесь, как и во многих других приведенных в работах ряда авторов⁴ случаях, служит образование комплекса благодаря химическому родству отдельных частей молекулы галогенида к дипольной молекуле диметилпирона.

Вполне вероятно, что среди молекул исследованных галогенидов существуют как гомеополярные, так и гетерополярные (на последнее указывает собственная проводимость чистых галогенидов), т. е. что существует равновесие



или же, если принять полную диссоциацию, то средняя стадия отпадает. На реальность предположения о двух таких изомерных формах молекул в растворах указал на основании ряда соображений Шайбе⁵ на собраниях Бунзеновского общества в 1928 г.; в противоположность ему Сиджвик⁶ думает, что молекулы типа AsCl_3 и т. п. имеют связь промежуточного характера, которая в зависимости от условий может становиться от кова-

¹ Elektrochem. nichtwässr. Lösung. и др.

² Loc. cit.

³ См. Дебай. Полярные молекулы, стр. 241, ГНТИ, 1931 г.

⁴ См. литературу, приведенную в работе Финкельштейна и Ашкипази. Ж. О. Х. 2, 790 (1932).

⁵ Scheibe. Zts f. Elektr. 34, 502, 519 (1928).

⁶ Sidgwick. Там же, стр. 449.

лентной, то электровалентной, а Фаянс¹ считает, что представления о деформации ионов делают гипотезу об изомерных формах излишней.

Если исходить из гипотезы об изомерных формах, то вполне возможно, что действие сольватирующего агента проходит таким образом, что сначала $C_7H_5O_2$ связывает уже существующие ионы As^{+++} (или Sb^{+++}), чем сдвигает равновесие по уравнению (5) вправо и т. д. Такая схема не будет противоречить всему сказанному выше.

Резюме

1. Были исследованы эбулиоскопическим методом тройные системы: галогенид As или Sb ($AsCl_3$, $AsBr_3$, $SbCl_3$, $SbBr_3$) — диметилпирон — бензол.

2. Во всех четырех исследованных системах установлен факт образования электропроводящего комплекса, так как депрессия найденная всегда ниже теоретической, несмотря на диссоциацию на ионы.

3. В случае галогенидов сурьмы установлен факт автосольватации и сделана попытка рассчитать по положению минимума в кривых состав комплексного иона. При этом предположено, что выше перегиба в кривой происходит распад автосольвата по мере прибавления к раствору диметилпирона.

4. Экспериментальный материал рассмотрен под углом зрения связи образования электропроводящих систем с сольватацией и комплексообразованием.

Поступило в Редакцию
22 октября 1932 г.

¹ Fajans, Zts. f. Elektr. 34, 519 (1928).