

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЭФИРНЫХ РАСТВОРОВ

XV. СИСТЕМА ТРЕХБРОМИСТАЯ СУРЬМА—ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР

М. Усанович и В. Серебренников

Лаборатория физической химии Сибирского физико-технического института

1. Введение

В одной из предыдущих работ этой серии одним из нас¹ высказано было положение, что „электропроводность в эфирных растворах возникает вследствие образования оксониевых соединений, которые и являются проводниками тока“.

Этот взгляд на электропроводность эфирных растворов, подкрепленный с того времени еще целым рядом работ, отчасти уже опубликованных, находится в противоречии с мнением В. А. Плотникова, который в своей диссертации² пишет: „я не пытался объяснять электропроводность исследованных мною растворов образованием эфирных комплексов, так как химическое объяснение электропроводности, вообще, нельзя признать удовлетворительным. Напротив, по моим опытам эфирные комплексы как раз и составляют весьма наглядный пример несостоятельности такого объяснения. Различные хлориды и бромиды дают кристаллические соединения с эфиром; так, Никлес описал комплексы $\text{BiBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$; $\text{SbBr}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ и $\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$; $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$; $\text{SnBr}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, но трехбромистый мышьяк в химическое соединение не вступает или дает соединение настолько непрочное, что при испарении эфирного раствора в вакууме кристаллизуется чистый AsBr_3 . Между тем изложенные выше опыты показывают, что трехбромистая сурьма и некоторые другие бромиды, образующие кристаллические комплексы, тока не проводят или проводят очень плохо, тогда как не вступающий в химическое соединение с эфиром трехбромистый мышьяк представляет собою вполне хороший электролит“.

Существование соединения AsBr_3 с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ было недавно показано одним из нас;³ таким образом, один из аргументов, выставленных В. А. Плотниковым против связи между электропроводностью и комплексообразованием, потерял свою силу. Отсутствие же электропроводности у эфирных растворов SbBr_3 , о котором В. А. Плотников упоминает неоднократно,⁴ казалось довольно непонятным, особенно при следующем сопоставлении данных В. А. Плотникова для бромидов V гр. с данными, полученными одним из нас для соответствующих хлоридов.

В таблице 1 знак $+$ обозначает хорошую проводимость эфирного раствора данного вещества, знак \pm обозначает слабую электропроводность, отсутствие же электропроводности обозначено знаком $-$.

¹ М. Усанович. Ж. О. Х. 2, 443, 1932.

² В. А. Плотников. Исследования по электрохимии неводных растворов. Киев, 1908, стр. 85.

³ М. Усанович. Труды Сиб. физ.-техн. инст. I (вып. 3), 1, 1932.

⁴ Л. с., стр. 26 и 83; Ж. Р. Х. О. 45, 1529, 1913; Изв. Киевск. пол. инст. 1916; см. также P. Walden.

Выпадение $SbBr_3$ из ряда тем более удивительно, что эфирные растворы $SbCl_3$ обладают электропроводностью значительно более высокой, чем $AsCl_3$. Невозможность объяснения такой картины заставила нас обратиться к проверке самого факта; оказалось, что эфирные растворы трехбромистой сурьмы обладают значительной электропроводностью; измерения, результаты которых изложены в настоящей статье, показали, что таблицу 1 следует исправить; электропроводность эфирных растворов хлоридов и бромидов V группы может быть выражена следующей строкой:

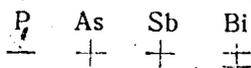


ТАБЛИЦА 1

	P	As	Sb	Bi	Автор
Br	-	+	-	±	Плотников Усанович
Cl	-	+	+	±	

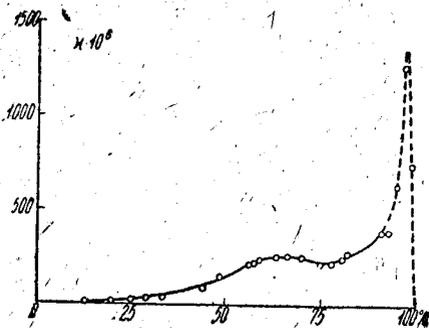


Рис. 1.

причем для соединений сурьмы она выше, чем для соединений мышьяка:



2. Получение и очистка $SbBr_3$

Трехбромистая сурьма готовилась из тонко измельченной металлической сурьмы и брома. Полученный препарат подвергался многократной фракционированной перегонке над металлической сурьмой, а затем запаивался в ампулы с двумя перегородками, в которых перекристаллизовывался. Собственная электропроводность расплавленной $SbBr_3$ оказалась $\chi_{100} = 85,7 \cdot 10^{-6}$. В. А. Плотников и В. А. Избеков получили при помощи перекристаллизации из сероуглерода препарат, собственная электропроводность которого была $22,5 \cdot 10^{-6}$; произведенные нами пробы получения аналогичного препарата из сероуглеродного раствора не дали положительных результатов, почему мы сочли возможным удовлетвориться препаратом, электропроводность которого была почти в четыре раза выше, чем у Плотникова и Избекова.

3. Удельная электропроводность

Большая часть измерений была произведена при 20° ; так как, однако, растворы, в которых концентрация $SbBr_3$ превышала 92% , кристаллизовались при этой температуре, то измерения электропроводности этих растворов были произведены при более высоких температурах, и полученные результаты экстраполированы на 20° . Таким образом удалось довести кривую электропроводности до чистой $SbBr_3$; на рис. 1 экстраполированная часть кривой показана пунктиром.

Кривая удельной электропроводности, начиная от $SbBr_3$, круто поднимается, образует при концентрации около 96% максимум, затем круто падает, проходит через размытый минимум при концентрации около 80% весовых процентов $SbBr_3$, затем слегка поднимается к концентрации около 65% , после чего с дальнейшим разбавлением плавно падает. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Хорошая сходимость измерений разных серий, а также аналогия между ходом кривой (рис. 1) и кривыми удельной электропроводности эфирных растворов $AsBr_3$,

AsCl₃ и SbCl₃, и, наконец, значительная величина электропроводности, достигающая максимального значения порядка 10⁻⁸ обратных омов, исключают всякую возможность объяснения электропроводности влиянием примесей, содержащихся в трехбромистой сурьме, и дают нам полную уверенность в правильности полученных результатов.

§ 4. Зависимость электропроводности от температуры

Температурный коэффициент электропроводности положителен на всем протяжении изученных концентраций. Результаты измерений электропроводности при температурах 20, 30 и 40° приведены в таблице 3 и изображены графически на рис. 2.

Прямолинейные отрезки, которыми выражается зависимость электропроводности от температуры между 20 и 40°, экстраполированы на 0° в предположении, что зависимость электропроводности от температуры остается между 0 и 20° такую же, как и между 20 и 40°; экстраполированная часть изображена на рис. 2 пунктиром. Из рисунка видно, что электропроводность растворов концентраций 67,15 и 71,85% изменяется с температурой особенно резко; изотермы имеют тенденцию с понижением температуры образовывать глубокий минимум при концентрации около 67 молекулярных процентов SbBr₃.

ТАБЛИЦА 2

SbBr ₃		κ ₂₀ · 10 ⁶	SbBr ₃		κ ₂₀ · 10 ⁶
Вес. проц.	Молек. %		Вес. проц.	Молек. %	
13,00	2,97	4,8	69,37	31,68	252,7
20,70	5,07	20,4	75,10	38,25	222,6
25,95	6,69	27,7	77,83	41,82	229,8
29,28	7,81	34,1	80,30	45,48	253,4
33,22	8,13	45,4	81,54	47,41	263,0
43,91	14,18	93,7	90,85	67,15	386,0
48,43	16,11	148,0	92,58	71,85	392,3
5,5	20,90	229,0	94,32	77,31	630,0
57,35	21,59	238,4	95,78	82,36	1252,0
58,58	22,80	245,3	98,28	90,41	738,0
63,32	26,11	258,3	100,00	100,00	85,7
66,72	29,73	253,2	—	—	—

ТАБЛИЦА 3

SbBr ₃ молек. %	t°	κ · 10 ⁶	C · 10 ²	SbBr ₃ молек. %	t°	κ · 10 ⁶	C · 10 ²
14,13	20	93,7	1,29	67,15	20	386,0	4,44
	30	97,9			30	540,0	
	40	117,9			40	729,0	
20,90	20	229,0	1,67	71,85	20	392,3	4,31
	30	262,9			30	536,0	
	40	305,7			40	739,0	
	20	258,3			20	1252,0	
38,25	30	307,0	1,96	82,36	30	1565,0	2,50
	40	380,7			40	1878,0	
	20	222,6			20	738,0	
47,41	30	316,2	3,59	90,41	30	844,0	1,44
	40	382,0			40	950,0	
	20	263,0					
	30	355,9	3,93				
	40	470,0					

Изменение электропроводности растворов различных концентраций по температуре нагляднее всего изображается кривой рис. 3, выражающей зависимость температурного коэффициента электропроводности от концентрации раствора. Эта

! При 100°.

кривая проходит через максимум при концентрации около 67 молекулярных процентов SbBr_3 и не только своей формой, но и значениями температурных коэффициентов чрезвычайно напоминает кривую, выражающую ту же зависимость для системы $\text{SbCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; так, максимальное значение температурного коэффициента нашей системы равно $4,44\%$, для системы же SbCl_3 — эфир Усанович и Терпугов¹ получили максимальное значение (для $68,46\%$ SbCl_3) — $4,35\%$.

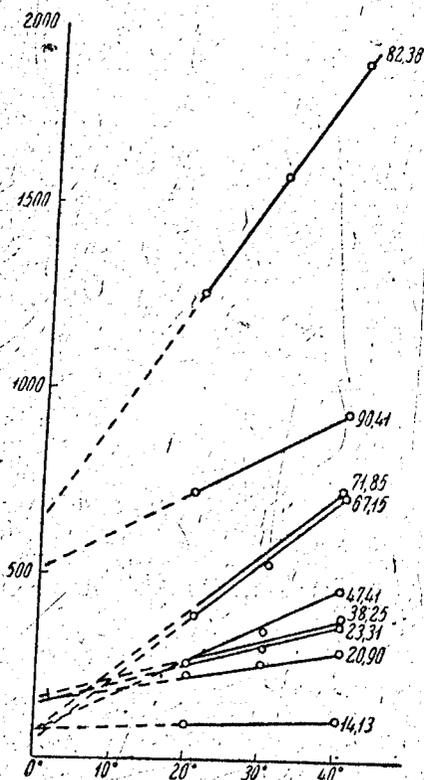


Рис. 2.

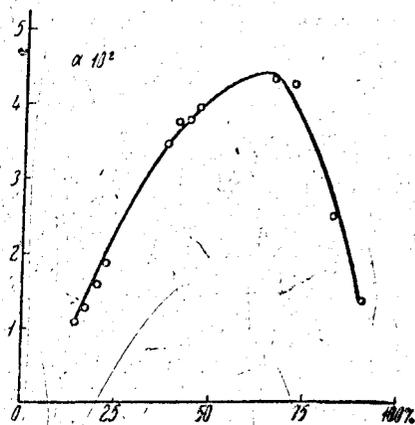


Рис. 3.

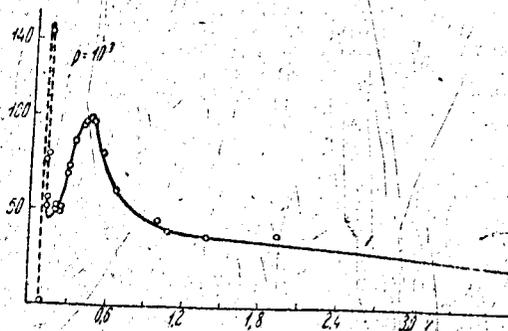


Рис. 4.

5. Молекулярная электропроводность

Молекулярная электропроводность для сопоставления с аналогичными системами, изученными в предыдущих работах этой серии, была рассчитана как на SbBr_3 , так и на $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Результаты вычислений приведены в табл. 4 и показаны в виде кривых на рис. 4 и 5. Кривая зависимости молекулярной электропроводности SbBr_3 от разведения (рис. 4) резко подымается от молекулярной электропроводности, проходя в области наименьших разведений через очень крутой максимум; при дальнейшем разведении кривая проходит через глубокий минимум, затем через второй (также довольно крутой) максимум, после чего, начиная с разведения $\nu = 1$, медленно падает. Кривая напоминает своим ходом кривую молекулярной электропроводности SbCl_3 в эфире и AsBr_3 в эфире; ход последней особенно близок к ходу нашей кривой.

Обращенная кривая зависимости молекулярной электропроводности от разведения изображена на рис. 5.

¹ М. Усанович и Ф. Терпугов. Ж. О. Х. 2, 447, 1932.

ТАБЛИЦА 4

ρ	ν	$\mu \cdot 10^3$	d	ρ_1	ν_1	$\mu_1 \cdot 10^3$
100,00	0,092	7,0	3,91	—	—	—
98,28	0,103	76,0	3,55	1,72	1,211	893,7
95,78	0,115	144,9	3,18	4,22	0,551	690,4
94,32	0,126	79,0	3,04	5,68	0,432	371,1
92,58	0,135	52,9	2,88	7,42	0,350	137,3
90,85	0,146	56,0	2,72	9,15	0,370	132,8
81,54	0,195	52,0	2,27	18,46	0,178	46,8
80,30	0,201	50,9	2,23	19,70	0,169	42,7
77,83	0,218	50,0	2,13	22,17	0,156	35,8
75,10	0,233	51,8	2,06	24,90	0,144	32,1
69,37	0,276	69,8	1,88	30,63	0,128	32,3
66,72	0,293	74,4	1,81	33,28	0,122	30,8
63,32	0,333	86,0	1,71	36,68	0,118	30,5
58,58	0,388	95,0	1,59	41,42	0,112	27,5
57,35	0,403	96,0	1,56	42,65	0,110	26,2
56,35	0,467	97,0	1,54	43,65	0,109	28,3
48,43	0,544	80,0	1,37	51,57	0,104	15,39
43,91	0,644	60,3	1,28	56,09	0,103	9,55
33,22	0,980	44,4	1,08	66,78	0,103	4,49
29,28	1,166	39,7	1,02	70,72	0,103	3,30
25,95	1,366	37,8	0,98	74,05	0,103	2,70
20,70	1,915	38,9	0,91	79,30	0,103	2,14
13 00	3,340	16,0	0,83	87,00	0,103	0,48

Ход этой „обращенной“ кривой нам представляется весьма любопытным: в области наименьших разведений кривая поднимается очень медленно, затем, от разведения $\nu = 0,35$, подъем становится гораздо более крутым; начиная же с разведения 0,5, кривая опять подымается очень мало. Таким образом, на кривой обнаруживается перегиб, не отмеченный на „обращенных“ кривых в предыдущих работах. Этот перегиб показывает, что и „обращенную“ кривую никоим образом нельзя считать нормальной. Мы полагаем, что не только в данном случае, но и вообще обращение подобного рода не может привести к получению нормальных кривых из аномальных; к рассмотрению этого вопроса в общем виде мы предполагаем вернуться в следующем сообщении.

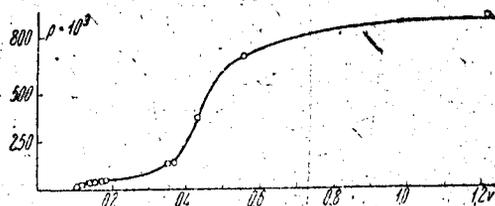


Рис. 5.

6. Обсуждение результатов

Сопоставляя результаты этого исследования с полученными ранее данными об электропроводности систем, образованных этиловым эфиром с AsBr_3 , AsCl_3 и SbCl_3 , мы можем отметить следующее: изотермы удельной электропроводности трехгалогенидов сурьмы образуют более заметные перегибы, чем изотермы удельной электропроводности соответствующих соединений мышьяка; при рассмотрении кривых молекулярной электропроводности мы замечаем более резко выраженные аномалии (два максимума) у бромидов, у хлоридов же (как As, так и Sb) второй максимум сглаживается. Данная система тесно примыкает по своим электрохимическим свойствам к ранее изученным.

Изменение хода изотерм удельной электропроводности (стремление к образованию минимума на 67% SbBr_3) показывает, что в системе образуется соедине-

ние состава $(C_2H_5)_2O \cdot 2SbBr_3$. Весьма наглядным доказательством образования именно этого соединения является изменение температурного коэффициента электропроводности в зависимости от концентрации (рис. 3).

Никаких указаний на существование соединений $SbBr_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ и $SbBr_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$, описанных Никлесом,¹ нами не получено. Соединение $(C_2H_5)_2O \cdot 2SbBr_3$ по своему составу аналогично соединению $(C_2H_5)_2O \cdot 2SbCl_3$, полученному Н. С. Курнаковым² по внутреннему трению и Усановичем и Терпуговым³ по электропроводности. Трехгалогениды мышьяка дают с этиловым эфиром эквимолекулярные соединения. Наши данные приводят к выводу, что электролитом в системе является не $SbBr_3$, а комплексное соединение $(C_2H_5)_2O \cdot 2SbBr_3$.

Выводы

1. Исследована по электропроводности система $SbBr_3 - (C_2H_5)_2O$, и установлено, что система эта хорошо проводит.
2. Получена полная кривая удельной электропроводности.
3. Исследовано изменение электропроводности от температуры для растворов различных концентраций.
4. Молекулярная электропроводность для $SbBr_3$, как электролита, имеет резко выраженный аномальный характер; при расчете на эфир, как электролит, кривая молекулярной электропроводности также имеет аномальный, хотя и менее резко выраженный ход.
5. Сопоставлены данные об электропроводности эфирных растворов треххлористых и трехбромистых соединений сурьмы и мышьяка.
6. Установлено существование соединения $2SbBr_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, являющегося электролитом в данной системе.

Поступило в Редакцию
15 июля 1933 г.

¹ Nickles. C. R. 52, 1861.

² N. S. Kurnakow. Zts. anorg. Chem. 135, 81, 1924.

³ L. c.