

«О НЕКОТОРЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ВЯЗКОСТИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ»

В статье Е. Я. Горенбейна [1] приведены результаты измерений электропроводности и вязкости растворов бромистого алюминия в бромистом этиле при 0, 10, 20 и комплексного соединения $\text{AlBr}_3 \cdot \text{SbBr}_3$ в бромистом этиле (0—30°), бензоле (10—40° и толуоле (0—40°). К этой статье примыкают еще две аналогичные работы по растворам $\text{AlBr}_3 \cdot \text{SbBr}_3$ в нитробензоле [2] (0—50°) и $\text{CuBr} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ в толуоле [3] (0—40°). Большая часть измерений относилась к концентрированным растворам. Изотермы молекулярной электропроводности имели аномальный характер с максимумом в области высоких концентраций для всех исследованных растворителей, кроме нитробензола, в котором ход изотерм был нормальным. Горенбейн вычислил для всех случаев значения коррегированной молекулярной электропроводности по формуле

$$\mu' = \frac{\mu \cdot \eta}{\eta_{\infty}},$$

где η — вязкость раствора в пуазах, η_{∞} — вязкость растворителя, μ — наблюдавшаяся молекулярная электропроводность.

Полученные изотермы для μ' — ϕ имели аномальный характер, без перегибов, за исключением растворов в нитробензоле, где наблюдался минимум.

Распространение простой поправки на вязкость на область концентрированных растворов нуждалось в обосновании. Горенбейн [1] отмечает, что, «... строго функциональную зависимость электропроводности от вязкости для концентрированных растворов нельзя считать установленной» (стр. 223), но считает, что введение этой простой поправки на вязкость «... значительно приближает к действительным значениям электропроводности» (стр. 224).

Горенбейн ссылается на Рабиновича, который впервые распространил простую поправку на вязкость на концентрированные водные растворы [4, 5], и отмечает указания последнего на преувеличенность полученных таким путем величин при высоких значениях вязкости.

Выводы, к которым пришел Горенбейн в результате своих исследований, изложены подробнее всего в первой из статей [1] и кратко повторены в последующих [2, 3]. В основном эти выводы могут быть сведены к следующему:

1. «Если увеличить растворимость так, чтобы получить концентрированный раствор, и ввести простую поправку на вязкость для молекулярной электропроводности, то в любом растворителе мы получим кривую аномального характера, представляющую зависимость коррегированной молекулярной электропроводности от разведения».

2. Так как коррегированная молекулярная электропроводность непрерывно возрастает с уменьшением разбавления, то предлагается гипотеза, согласно которой «... всякое растворенное вещество стремится перейти в такое состояние, в каком оно находилось бы, будучи в расплавленном состоянии. С ростом концентрации электролита коррегированная молекулярная электропроводность должна увеличиваться до тех пор, пока не достигнет 100% содержания электролита, находящегося в расплавленном состоянии. Полученная наибольшая коррегированная молекулярная электропроводность есть электропроводность чистого электролита, образовавшегося в растворе и находящегося в расплавленном состоянии».

3. «Аномальный ход кривых молекулярной электропроводности объясняется тем, что в расплавленном состоянии электролит состоит из полимеризованных комплексных ионов. По мере разведения ... идет разрушение последних на более простые ионы и простые нейтральные молекулы...» [1], «которые диссоциируют слабее, что и вызывает уменьшение электропроводности...» [3].

Опытные данные отмеченных статей [1, 2, 3] не дают, собственно говоря, оснований для приведенных выводов:

А. Из опытных данных нельзя заключить, достигалось ли насыщение при растворении солей. Есть лишь указание, что для $\text{AlBr}_3 \cdot \text{SbBr}_3$ в бензоле насыщение достигалось при 67% (вес.) при 10—20°. Результаты измерений, как правило, содержат одно и то же предельное значение весовой концентрации растворенной соли в данном растворителе для всех температур, при которых производились измерения. Таким образом, осталось неизвестным, что считать наибольшим значением коррегированной молекулярной электропроводности.

В. Нигде в изложении Горенбейна прямо не указывается, что автор подразумевают

под словом «электролит»: растворенную ли соль, на которую велись все расчеты молекулярной электропроводности, или некое комплексное соединение, образовавшееся в растворе. Предполагать первое у нас нет оснований, так как 1) изотермы электропроводности растворов в бромистом этиле имеют одинаковый характер и для непроводящего в расплаве AlBr_3 и проводящего в том же состоянии $\text{AlBr}_3 \cdot \text{SbBr}_3$, 2) раствор AlBr_3 в бензоле не проводит, а раствор $\text{AlBr}_3 \cdot \text{SbBr}_3$ проводит. Если предполагать второе, то приходится констатировать отсутствие конкретных данных о составе комплексных соединений. Отдельные указания вроде того, что максимум удельной электропроводности раствора AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ отвечает примерно молекулярному отношению $\text{AlBr}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,66$, или вроде того, что перегибы на кривых уд. вес — состав отвечают неким молекулярным отношениям, например $\text{AlBr}_3 : 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ или $\text{AlBr}_3 \cdot \text{SbBr}_3 : 10\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и $\text{AlBr}_3 \cdot \text{SbBr}_3 : 4\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и т. п., не разъясняют существа дела. К тому же объяснение аномального хода изотерм молекулярной электропроводности содержит ту основную мысль, что состав электролита меняется в зависимости от концентрации. В таком случае расчеты μ и μ' на мономерную растворенную соль имеют слишком условный характер.

С. Горенбейн не получил в подтверждение своих основных выводов тех опытных данных, которые он мог иметь, исследовав при соответствующих температурах те растворы, где температура кипения растворителя выше температуры плавления растворенной соли, а именно растворы $\text{AlBr}_3 \cdot \text{SbBr}_3$ (т. пл. 85°) в толуоле (т. кип. 111°) и нитробензоле (т. кип. 211°) (раствор в толуоле исследован не выше 40° , а в нитробензоле не выше 50°). В сущности говоря, работы Рабиновича [4, 5] могли бы дать известные основания для некоторых из тех выводов, к которым пришел Горенбейн. Особенно это касается раствора $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2$ (т. пл. $\sim 100^\circ$), исследованного при 100° в непрерывном ряде концентраций вплоть до чистого расплава этой соли [5]. В последнем случае изотерма $\mu - \varphi$ имеет нормальный характер, а изотерма $\mu' - \varphi$ аномальна, но имеет минимум (это видно из черт. 2° на стр. 275 у Горенбейна [1], хотя этот автор и говорит (стр. 274—275), что в этом случае «с возрастанием концентрации коррелированная молекулярная электропроводность все время возрастает»).

Д. Предположение, что «наибольшая коррелированная электропроводность есть электропроводность чистого электролита, находящегося в расплавленном состоянии», лишено смысла в силу изложенных выше замечаний, а также и потому, что все исследованные системы обладают повышающейся вязкостью и, следовательно, поправка на вязкость для расплава (чистого электролита) будет преувеличена (см. Гатчека [6]).

Д. А. Поспехов

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Горенбейн, Записки Института химии АН УРСР, 7, 213—281, 1941.
2. Е. Я. Горенбейн, *ibid.* 7, 551—556, 1941.
3. Е. Я. Горенбейн, Г. А. Ридлер, *ibid.* 8, 39—53, 1941.
4. А. J. Rabinowitsch, Z. phys. Chem. 99, 338, 1921.
5. А. J. Rabinowitsch, Z. phys. Chem. 99, 417, 1921.
6. Гатчек. Вязкость жидкостей, 159—185, М.—Л., 1932.