

ХИМИЯ

В. А. ПЛОТНИКОВ, академик АН УССР, член-корреспондент Академии Наук СССР

НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ

1. В с т у п л е н и е. В последнее время наблюдается большое оживление в области исследования неводных растворов. Чем объяснить повышение интереса к этой еще мало изученной области физической химии? Теория электролитической диссоциации Аррениуса легла в основание промышленной электрохимии, но при современном бурном развитии электрохимических производств, при современном широком применении электрохимических методов в самых разнообразных производствах старая теория оказывается уже недостаточной, а новейшие попытки расширить и изменить старые представления об электролитической диссоциации не привели пока к положительным результатам. В производстве применяются преимущественно водные растворы, но грандиозный по объему материал, полученный в области водных растворов, страдает односторонностью, отсюда и возникла потребность в изучении различных растворителей для разьяснения природы электролитической диссоциации.

Другая причина оживления в области неводных растворов заключается в том перевороте, который произошел за последние годы в наших воззрениях на природу жидкого состояния. Не так давно полагали, что свойства жидкости объясняются действием тех же сил, какие обнаруживаются при взаимодействии газовых молекул, а кристаллизацию рассматривали как явление совершенно иного характера. В настоящее же время можно считать доказанным, что жидкости обладают структурой, похожей на кристаллическую; поэтому многочисленные исследователи направили свое внимание на разьяснение природы жидкого состояния с новой точки зрения, а неводные растворы оказались в этом случае особенно ценным материалом.

2. П р е д к р и с т а л л и з а ц и я. Бромистый калий нерастворим в бензоле. Если же в бензоле растворить предварительно бромистый алюминий, то бромистый калий в этом растворе также растворяется. От прибавления бромистого калия температура замерзания бензолового раствора не понижается, а повышается (1).

Так как в данном случае нет никаких оснований ожидать образования твердых растворов, то повышение температуры кристаллизации следует объяснить образованием ассоциированных молекул комплексного соединения бромистого алюминия с бромистым калием, быть может, еще и при участии бензола. Молекулы комплекса содержат до четырех молекул $AlBr_3$. Состав таких сложных комплексов уже трудно выражать обычными

вернеровскими координатными формулами. Предполагая, что образование этих сложных агрегатов в растворе похоже на кристаллизацию, я предложил называть это явление «предкристаллизацией» (2). Образование подобных же крупных молекулярных агрегатов мы наблюдали и во многих других случаях (3).

Строение этих «предкристаллов» можно выразить формулами, подобными тем, какими выражают строение кристаллов на основании рентгенограмм; так например, строение кристаллов хлористого натрия можно выразить формулой $\text{NaCl}_6 - \text{ClNa}_6$. Но вследствие небольшого размера «предкристаллов» формулы имеют характер, промежуточный между обычными и рентгенографическими формулами.

В настоящее время большинство исследователей пришло к выводу, что в жидкости действительно происходит образование таких «предкристаллов». Явление это называется еще «квази-кристаллизацией».

3. Д и с с о ц и и р у ю щ а я с и л а р а с т в о р и т е л я. Нернст и Вальден приписывают растворителям «диссоциирующую силу» или «ионизирующую тенденцию». Чем больше диэлектрическая постоянная растворителя, тем больше его диссоциирующая сила. Даже в настоящее время в большинстве наших учебников отдел о неводных растворах излагается почти исключительно с точки зрения «диссоциирующей» силы растворителя. Электрохимические исследования растворов в броме и бензоле обнаруживают значительную электропроводность несмотря на то, что эти растворители причисляются к «неионизирующим», так как они обладают слабой «диссоциирующей силой». Например трехпроцентный раствор пиридина в броме (диэлектрическая постоянная 3) обладал такой же электропроводностью, как водный раствор хлористого калия при той же процентной концентрации (диэлектрическая постоянная воды 81). При этом следует еще принять во внимание, что вязкость бромных растворов больше водных. Таких случаев в наших работах установлено довольно много.

По мнению Вальдена найденная нами значительная проводимость в растворителях с малой диэлектрической постоянной зависит не от значительной диссоциации, а от большой подвижности ионов. Но вязкость исследованных нами растворов очень велика, а криоскопические измерения и наблюдения над числами переноса ионов указывают на образование весьма крупных комплексных ионов, которые в сильно вязкой среде не могут обладать большой подвижностью; поэтому попытку Вальдена следует признать неудачной, и метафизические представления о «диссоциирующей силе» и о «ионизирующей тенденции» уже давно пора оставить.

Иначе обстоит дело с двумя другими тоже устаревшими терминами: «растворитель» и «растворенное вещество». Оба компонента раствора равноправны. Свойства раствора в зависимости от концентрации определяются взаимодействием обоих компонентов. Этот вывод становится особенно очевидным при исследовании неводных растворов, тогда как для водного раствора вода всегда считается растворителем, даже для 90% серной кислоты. Практическое значение этих терминов очевидно, и выкинуть их из живого языка нельзя, но с точки зрения теоретической это разделение на растворитель и растворенное вещество лишено всякого основания и может привести к совершенно ошибочным представлениям вроде «диссоциирующей силы» растворителя.

4. К р и с т а л л и з а ц и я. Бромистый этил тока не проводит, бромистый алюминий даже в расплавленном состоянии обнаруживает только ничтожную проводимость, раствор же бромистого алюминия в бромистом этиле хорошо проводит электрический ток. При кристаллизации этого раствора выделяется чистый бромистый алюминий. Бромный раствор ацетамида обнаруживает такую же значительную электропро-

водность, как водные растворы сильных электролитов. Ясно, что здесь в растворе образуются новые соединения, тем более, что для некоторых кислотных амидов даже выделены кристаллические соединения с бромом. Однако при кристаллизации из бромного раствора выделяется чистый ацетамид.

Среди исследованных нами неводных растворов можно указать много таких случаев, которые доказывают, что при кристаллизации выделяются не те соединения, какие образуются при растворении. Когда предкристаллизация переходит в окончательную кристаллизацию, образуются новые молекулярные агрегаты. При окончательной кристаллизации могут выделяться совсем не те комплексы, какие находились в растворе, а в некоторых случаях один из компонентов и совсем вытесняется из предкристаллической решетки.

5. Новые концентрационные гальванические элементы. Особенный интерес среди исследованных нами растворов представляют растворы бромные и иодные, где один из компонентов — элемент. При электролизе насыщенного бромного раствора пятибромистого фосфора стрелка гальванометра, показывающая при включении цепи значительную силу тока, через несколько секунд быстро отклоняется к нулевому положению. При исследовании оказывается, что катод покрылся кристаллической пленкой из непроводящего ток пентабромида фосфора. При перемене направления тока наблюдается снова размах стрелки гальванометра, прежний катод, ставший теперь анодом, освобождается от пленки, а новый катод покрывается пятибромистым фосфором. Очевидно при электролизе к катоду переносится PBr_5 . Это было подтверждено и измерением чисел переноса (4). На основании этих наблюдений был построен концентрационный гальванический элемент, в котором два бромных раствора различных концентраций были разделены крапом со стеклянной ватой или асбестом; электроды платиноиридиевые или платиновые*. От обычных концентрационных гальванических элементов наш элемент отличается, во-первых, тем, что электроды здесь не принимают никакого участия в электрохимическом процессе, во-вторых, тем, что ток во внешней цепи идет от менее концентрированного раствора к более концентрированному.

6. Электрохимический резонанс. Отчего происходит распадение на ионы. Этот вопрос возник с самого появления теории электролитической диссоциации. С развитием электростатической теории электролитической диссоциации этот вопрос для многих электролитов потерял свое значение, однако для целого ряда электролитов, а быть может, и для всех электролитов в некоторые моменты их существования он и теперь сохранил свою силу, но и теперь он остается без ясного ответа. Некоторые авторы, например Нернст в своей «Теоретической химии» (5), Hazlehurst (6) в статье, появившейся несколько месяцев тому назад, высказывают мнение, что в процессе диссоциации принимает участие кинетическая энергия компонентов молекулы. Но наши многочисленные опыты с различными неводными растворами показывают, что одно и то же вещество в одном растворителе проводит ток, в другом не проводит. Значительная величина диэлектрической постоянной, как было уже указано, не представляет необходимого условия значительной проводимости. У каждого растворителя есть своя группа электролитов. К этому выводу, уже давно нами высказанному, в последнее время приходят и другие исследователи неводных растворов. Очевидно не всякие колебания способ-

* При хранении в этом растворе полированная платиновая жезь не изменяется в весе.

ствуют электролитической диссоциации; только определенное соответствие между колебаниями в молекулах может вызвать распадение на ионы. Естественно называть такое электрохимическое соответствие электрохимическим резонансом. Основанием для математической теории электрохимического резонанса должна служить волновая механика и энергетические внутримолекулярные уровни; поэтому дальнейшее развитие гипотезы зависит, во-первых, от развития волновой механики, которая пока дает решения только для простейших систем, во-вторых, от удачного подбора достаточного экспериментального материала, который в его настоящем виде носит характер односторонний, а по объему довольно скудный.

Институт химии.
Академия Наук УССР.
Киев.

Поступило
7 IV 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Плотников и Якубсон, ЖРФХО, LX, 1588 (1928). ² Труды I Всесоюзной конференции по неводным растворам, 29 (1935). ³ Плотников и Бармашенко, Зап. Ин-та химии АН УССР, 177 (1936); Плотников и Чалый, там же, III, 167 (1936); Плотников и Якубсон, там же, III, 139 (1936); Плотников и Шека, ЖОХ, III, 214 (1933); Плотников, Шека и Янкелевич, там же, 481. ⁴ Плотников и Якубсон, Зап. Ин-та химии АН УССР, 112 (1936). ⁵ Theoret. Chemie, 438 (1926). ⁶ Hazlehurst, Journ. Chem. Educ., 316 (1937).