

УДК 591.13

О ПРОВОДЯЩИХ ТОК НЕВОДНЫХ СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ ИЗ НЕПРОВОДЯЩИХ КОМПОНЕНТОВ

С. П. Мискиджъян

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	296
II. Системы: органические кислоты — амины	297
III. Системы: галогениды металлов — органические соединения	300
IV. Некоторые другие проводящие ток неводные системы, образованные из непроводящих компонентов	303
V. Системы: горчичное масло — амины	305

I. ВВЕДЕНИЕ

Явление электролитической диссоциации в водных растворах хорошо изучено. Число работ, посвященных изучению электропроводности и процессу электролитической диссоциации различных электролитов в водных растворах в настоящее время достигает нескольких тысяч. Следует иметь в виду, что в указанных работах главным образом рассматриваются крайне разбавленные растворы, и авторы их, как правило, ставят себе задачу обосновать теорию растворов, электролитов, предложенную Дебаем и Гюкелем. В результате разбавленным водным растворам было уделено чрезмерно большое внимание, в то время как неводные растворы электролитов долгое время незаслуженно оставались вне поля зрения исследователей. По этому поводу Льюис и Рендалл¹ справедливо пишут: «В развитии физической химии разбавленные растворы сыграли весьма значительную роль. Поэтому очень разбавленным растворам уделяется исключительное и, быть может, даже несколько чрезмерное внимание как в теоретических, так и в экспериментальных исследованиях».

Конанд и Холл², в свою очередь, считают, что «многие химические явления затемнены благодаря нашей рабской преданности воде».

Таким образом, следует признать, что, действительно, в прошлом неводным растворам электролитов было уделено сравнительно мало внимания. Между тем изучение явления электролитической диссоциации в неводных средах имеет не только весьма существенное теоретическое, но и большое практическое значение в связи с бурным развитием электрохимической промышленности, особенно электросинтеза различных веществ из неводных растворителей.

Достаточно указать, что в одной лишь монографии Брокмана³, вышедшей еще в 1926 г., описано несколько сот способов получения различных органических соединений путем электроокисления и электровосстановления в органических растворителях.

В настоящее время имеется обширная литература по электросинтезу в неводных растворителях⁴⁻⁷ и др.

Однако для проведения электросинтеза органических веществ в неводных растворителях, как правильно указывает Антропов⁵, необходимо

димо, чтобы применяемые растворы хорошо проводили электрический ток; кроме того, должен быть известен механизм электролитической диссоциации веществ, являющихся электролитом в этих неводных растворителях. Следует отметить, что для большинства органических электролитов нет данных о механизме их электролитической диссоциации.

* * *

Неводные растворы электролитов привлекали внимание отдельных исследователей сравнительно давно⁸⁻²⁰. Однако более обстоятельное изучение неводных электролитных растворов началось лишь в начале этого столетия.

В частности, Плотников на основании анализа накопленного материала и собственных данных пришел к заключению о том, что величина диэлектрической постоянной растворителя не является решающим фактором в диссоциации электролитов. В подтверждение этого положения он приводил многочисленные данные зависимости электропроводности от диэлектрической постоянной среды, которые противоречат правилу Нернста — Томсона. Так, например, он указывал, что по его данным PBr_5 в воде не проводит ток, а в бромном растворе проводит ток хорошо²¹. Известны и такие случаи, когда вещества, являющиеся в воде ($D=80$) сильными электролитами (HCl , HJ) не являются электролитами в жидком HF , у которого диэлектрическая постоянная еще выше ($D=84$). Наоборот, многие спирты, углеводы, кетоны и другие органические вещества, которые, как известно, в воде не являются электролитами, в жидком HF ведут себя как сильные электролиты^{22, 23}.

Благодаря работам Плотникова стало общепризнанным, что в неводных системах диэлектрическая постоянная среды не является решающим фактором («диссоциирующей силой») в процессе электролитической диссоциации молекул.

Взгляды Плотникова в дальнейшем были развиты в многочисленных работах Усановича^{24, 25}. Усанович, анализируя весь накопленный экспериментальный материал по изучению главным образом неводных систем, и на основании данных собственных исследований, вслед за Коноваловым¹⁰ пришел к заключению о том, что возникновение электропроводности в жидких неводных системах, образованных из непроводящих ток компонентов, обусловлено не «диссоциирующей силой» растворителя, а связано с образованием в них проводящих ток комплексных соединений. Это положение впоследствии было подтверждено другими исследователями²⁶⁻²⁸, и в настоящее время является общепринятым, по крайней мере, для систем, образованных из непроводящих ток компонентов. Ниже мы приводим небольшой обзор литературы по этому вопросу, включая и наши исследования проводящих ток систем, образованных органическими изотиоцианатами, тиоцианатами и различными аминами. При этом мы будем более подробно останавливаться на тех работах, в которых рассматривается механизм электролитической диссоциации образующихся в этих системах электролитов. Данная статья, конечно, не претендует на полный охват того огромного экспериментального и теоретического материала, который накоплен в настоящее время по этому вопросу.

II. СИСТЕМЫ: ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ — АМИНЫ

Такие системы впервые изучал Коновалов¹⁰. При смешении чистых уксусной, пропионовой и масляной кислот с различными аминами (анилином, метиланилином, диметиланилином и *o*-толуидином) он получил проводящие ток растворы, удельная электропроводность которых в от-

дельных случаях превышала $3 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Компоненты этих систем в индивидуальном состоянии практически не проводят ток. Так, удельная электропроводность взятых кислот и аминов не превышает $10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, смеси в 1000 раз проводят ток лучше, чем компоненты.

Как видно из рис. 1, изотермы удельной электропроводности двойных систем, образованных из кислоты и амина, имеют максимум, приходящийся на различные соотношения компонентов для различных систем.

Коновалов полагал, что эти максимумы на диаграммах электропроводности отвечают составу химического соединения, которые образуются в системе при смешивании компонентов.

Однако дальнейшее, более детальное изучение электропроводности системы уксусная кислота — анилин, а также применение и других методов физико-химического анализа^{29, 30} показало, что в случае иррациональных систем максимумы на изотермах электропроводности, как правило, не отвечают составам образующихся в системе соединений.

Системы, образованные органическими кислотами и аминами, в дальнейшем неоднократно были предметом исследования²⁸⁻³⁶.

Во всех этих работах авторы также получали изотермы электропроводности, имеющие максимум. При этом абсолютная величина удельной электропроводности, как указано выше, сравнительно велика и нередко превышает электропроводность 0,01 N раствора хлористого калия при 18°. Такая значительная электропроводность в растворах, образованных из непроводящих ток компонентов, несомненно обусловлена образованием в этих системах нового соединения, являющегося электролитом.

Рис. 1. Удельная электропроводность двойных систем, образованных уксусной кислотой с анилином (1), метиланилином (2), о-толуидином (3)

ная электропроводность в растворах, образованных из непроводящих ток компонентов, несомненно обусловлена образованием в этих системах нового соединения, являющегося электролитом.

В некоторых случаях при смешивании непроводящих компонентов в растворах проводимость может и не появляться, что очень часто происходит при смешивании, например, органических веществ (бензол — толуол, спирты и др.), но если система стала проводящей, то в ней обязательно образуется электролит.

Роль непроводящих ток компонентов, кроме возможного участия в образовании химических соединений, заключается главным образом в переводе их в жидкое состояние («растворение»), если в условиях опыта они находятся в твердом состоянии. Это приводит к увеличению подвижности ионов.

Трифонов показал, что в случае рациональных систем изотерма удельной электропроводности имеет минимум, приходящийся на состав соединения^{28, 37}, причем этот минимум обусловлен высокой вязкостью образующегося соединения.

В литературе господствует мнение о том, что изотермы электропроводности рациональных систем, образованных из непроводящих компонентов, в случае образования в них проводящих ток соединений, обязательно должны иметь минимум, приходящийся на состав образующегося электролитного соединения. Нам кажется, что это справедливо лишь для тех систем, в которых вязкость образованного соединения значительно больше вязкости компонентов, как это, например, наблюдается в системах, образованных горчичным маслом и пиперидином²⁸. Обычно

когда в системе в результате взаимодействия компонентов образуется электролитное соединение, изотерма электропроводности должна иметь один максимум, не всегда приходящийся на состав образующегося соединения.

Исследование проводящих ток систем в третьем компоненте. Хёлцл впервые исследовал взаимодействие слабых оснований с органическими кислотами в спиртовых растворах³⁸.

Впоследствии Измайлов обосновал преимущество исследования двойных систем в третьем индифферентном растворителе^{39, 40}. В частности, он показал, что когда компоненты системы ассоциированы, физико-химический анализ двойных систем не дает положительного ответа о наличии или отсутствии взаимодействия между ними, в то время как при исследовании этих систем в третьем компоненте получаются кривые, указывающие не только на взаимодействие, но и на состав образующегося соединения. Для этой цели можно использовать любое физическое свойство (вязкость, показатель преломления и др.). При этом на изотермах электропроводности тройных систем появляются более отчетливые максимумы или изгибы, чем на диаграммах других свойств, свидетельствующие об образовании в системе соединений, поскольку в этом случае на величину электропроводности заметно не влияет изменение вязкости и диэлектрической постоянной растворов системы.

Ценность изучения взаимодействия двух компонентов в третьем индифферентном растворителе показана также и в одной из наших работ⁴¹, посвященной изучению системы хинолин — уксусная кислота. Хотя указанная система изучалась различными методами физико-химического анализа, тем не менее число и состав соединений, образующихся между этими компонентами, окончательно не были установлены^{42—44}.

Из всех цитированных выше работ и наших исследований⁴¹ следует, что в этой системе, очевидно, одновременно образуются два соединения 1 : 1 и 2 : 1. Оба эти соединения хорошо обнаруживаются на полученных нами изотермах (20°) удельной электропроводности (рис. 2) при равных концентрациях этой системы в третьем компоненте (метаноле). Эти результаты еще раз подтверждают преимущество физико-химического исследования взаимодействия веществ в третьем компоненте.

В другой работе⁴⁵ изучение растворов двойных систем, состоящих из аминов и уксусной кислоты, в воде дало возможность выяснить механизм электролитической диссоциации образующихся в этих системах соединений и объяснить причины высокой электропроводности некоторых смесей этих тройных систем. Так, например, на основании данных электролиза было сделано заключение, что образующиеся комплексные соединения между уксусной кислотой и анилином диссоциируют на ионы по следующей схеме:

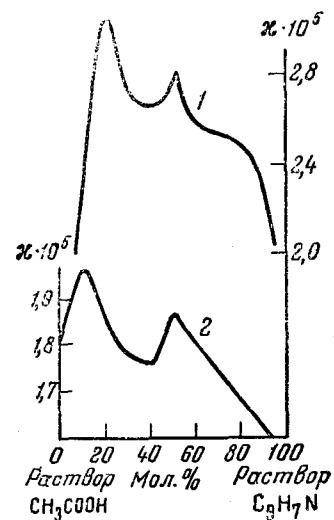
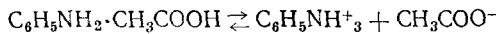


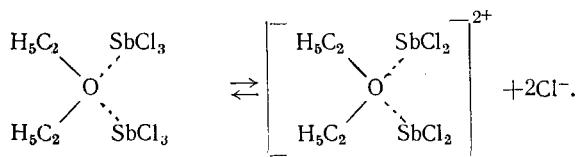
Рис. 2. Изотермы удельной электропроводности системы хинолин — уксусная кислота в метаноле. 1 — 0,1 молярных растворов, 2 — 0,01 молярных растворов

III. СИСТЕМЫ: ГАЛОГЕНИДЫ МЕТАЛЛОВ — ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

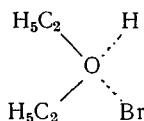
Системы, образованные из галогенидов металлов и органических соединений, уже давно привлекали внимание исследователей. Так, например, еще в 1902 г. Плотников¹³ изучил электропроводность растворов бромистого алюминия в бромистом этиле и пришел к заключению, что компоненты взаимодействуют между собой, образуя проводящий ток комплекс.

Электропроводность растворов во много раз больше проводимости чистых компонентов при той же температуре. Впоследствии Плотниковым и его учениками был изучен ряд систем, образованных галоидными соединениями фосфора, сурьмы в броме и в других неводных средах^{46–50}. Во всех этих исследованиях авторы неизменно обнаруживали образование в растворах комплексных соединений, которые, как теперь известно, являются причиной высокой проводимости растворов, состоящих из практически непроводящих компонентов.

Системы, образованные из галогенидов металлов и органических соединений, главным образом эфиров, особенно подробно были изучены Усановичем и его сотрудниками^{51–53}. Так, наряду с другими системами, они⁵⁴ изучили систему треххлористая сурьма — этиловый эфир. На основании данных электропроводности и электролиза одного из растворов этой системы авторы приходят к заключению, что электролитом здесь является комплексное соединение, которое образуется в результате взаимодействия компонентов:



Это соединение подобно оксониевым соединениям галоидоводородов с эфиром, которые впервые были обнаружены Каблуковым⁵⁵.



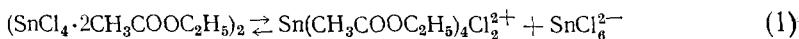
В водной среде оно дает ионы $[(C_2H_5)_2OH]^+$, аналогичные ионам H_3O^+ .

Образование такого соединения в указанной системе подтверждается данными физико-химического анализа. В частности, изотерма вязкости, измеренная Курнаковым⁵⁶, имеет максимум, приходящийся на 67 мол. % треххлористой сурьмы. Аналогичным образом Усановичем и его сотрудниками были изучены и другие системы^{57–60}.

По мнению Усановича⁵⁰, эфирные растворы являются очень удобными объектами для изучения, так как многие вещества полностью растворимы в эфирах с образованием проводящих ток растворов. Это дает возможность не ограничиваться изучением электропроводности лишь в какой-либо узкой области концентрации, а исследовать системы в целом со всевозможными соотношениями компонентов.

Системы, образованные галогенидами металлов с эфирами, и в дальнейшем служили объектами исследований многих авторов. Так, например, в 1936 г. Курнаковым и Штерниной измерением электропроводности, а также вязкости и плавкости были изучены системы SnBr_4 — $\text{CH}_3\text{COO} - \text{C}_2\text{H}_5$ и $\text{SnCl}_4 - \text{CH}_3\text{COO} - \text{C}_2\text{H}_5$ ⁶¹. По их данным, в этих системах образуются соединения состава $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. Изотерма удельной электропроводности имеет два максимума и один минимум, приходящийся на состав образующегося соединения (67 мол.% эфира). Этот минимум, как известно, обусловлен влиянием высокой вязкости образующегося соединения. Следовательно, если элиминировать влияние вязкости, то раствор, содержащий 67 мол.% эфира, будет обладать максимальной электропроводностью. Это указывает на то, что образующееся соединение представляет собой электролит.

Изучению механизма электролитической диссоциации этого и других подобных соединений посвящен ряд работ. Так, нами впервые была сделана попытка выяснить механизм электролитической диссоциации образующегося соединения в системе хлорное олово — уксусно-этиловый эфир⁶². Для этой цели два раствора с максимальной электропроводностью (20 и 60 мол.% хлорного олова) были подвергнуты электролизу в сосуде с разделенными катодным и анодным пространствами. На основании анализа католита и анолита, а также на основании измерения ряда их физических свойств, была предложена следующая схема электролитической диссоциации образующегося электролитного соединения:



Криоскопические измерения молекулярного веса соединения, образующегося в этой системе, проведенным Вольновым⁶³, подтвердили, что состав его отвечает удвоенной формуле, т. е. $(\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Впоследствии Усанович с сотрудниками также изучили строение ряда комплексных соединений галогенидов металлов с эфирами и другими органическими веществами, в том числе и соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ⁶⁴. На основании главным образом данных электролиза, авторы считают, что электролитами в данной и в других подобных системах являются лишь соединения состава $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{RCOOR}'$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{RCOOR}'$, где R' — протон или алифатический радикал. Механизм электролитической диссоциации этих соединений следует представить следующим образом:



Из этой схемы электролитической диссоциации видно, что хлорное олово входит только в состав аниона, в то время как молекулы органического соединения входят в состав как аниона, так и катиона. По нашей схеме молекулы органического вещества входят лишь в состав катиона.

Экспериментальные данные Усановича с сотрудниками⁶⁴ по электролизу указанных комплексных соединений хлорного олова с уксусноэтиловым эфиром в основном согласуются с нашими результатами⁶², однако предложенная ими схема электролитической диссоциации, как видно из уравнений (2) и (3), принципиально отличается от нашей (1).

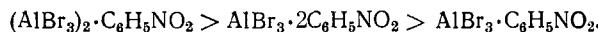
Как нам кажется, слабой стороной схемы электролитической диссоциации и предложенной Усановичем и его сотрудниками является то, что, как они сами указывают⁶⁴, в литературе нет данных о существова-

нии соединений хлорного олова с этилацетатом в отношениях 1 : 3 и 1 : 4. Кроме того, объяснение причин выделения на катоде металлического олова и SnCl_2 экспериментально недостаточно обосновано и поэтому неубедительно.

В самое последнее время Вольнов, повторив опыты по электролизу ряда комплексных соединений, образованных SnCl_4 , SnBr_4 и SnJ_4 с различными спиртами, органическими кислотами и эфирами, в том числе с уксусноэтиловым эфиром, пришел к выводу, что результаты опытов не могут быть объяснены схемой Усановича. При этом Вольнов считает, что наиболее вероятна предложенная нами схема электролитической диссоциации соединения $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ⁶³.

Следует также указать на ряд интересных работ Сумароковой с сотрудниками, посвященных изучению взаимодействия хлорного олова со сложными эфирами⁶⁵.

Взаимодействие галогенидов металлов с различными классами органических соединений изучали и другие исследователи. Горенбейн с сотрудниками^{66–68} изучали токопроводящие системы AlBr_3 , AlCl_3 и других галоидных соединений металлов в нитробензоле, бромистом этиле и других органических веществах. Они, в частности, показали, что бромистый алюминий в нитробензоле по данным электропроводности образует три соединения, которые располагаются в следующий ряд в порядке убывания электропроводности⁶⁷:



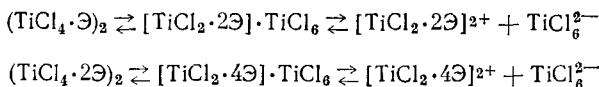
Усановичем и Сумароковой были изучены системы, образованные SnBr_4 , SnCl_4 , SbCl_3 , AsCl_3 с уксусной кислотой и ее хлорзамещенными^{70–73}, а также с другими кислотами^{74–76}. Эти системы привлекли внимание по той причине, что, как известно, SnCl_4 , с точки зрения Льюиса и Усановича, а SbCl_3 и AsCl_3 —, с точки зрения Усановича, являются апротонными кислотами. Взятые же ими уксусная кислота и ее хлорзамещенные должны по отношению к этим апротонным кислотам играть роль оксониевых оснований и реагировать с ними по типу кислотно-основного взаимодействия. Полученные ими изотермы вязкости, электропроводности и других свойств подтверждают это предположение.

Этими исследователями изучен также и ряд других систем, проводящих ток, образованных галоидными соединениями металлов IV и V групп Периодической системы с различными классами органических соединений. Так, например, Усанович⁵² изучил электропроводность систем треххлористый мышьяк — нитробензол и треххлористый мышьяк — пиридин. Эти исследования были предприняты с целью доказать, что треххлористый мышьяк по отношению к нитробензолу и пиридину ведет себя как замещенная хлористоводородная кислота, аналогично тому как он является кислотой по отношению к эфирам⁵².

Интересные исследования были проведены Осиповым и его сотрудниками по изучению систем, образованных галогенидами титана, циркония и германия с эфирами и органическими кислотами. Так, например, ими подробно изучены электропроводные системы, образованные из непроводящих ток компонентов четыреххлористый титан — уксусноэтиловый эфир⁷⁷, четыреххлористый титан — *n*-пропилацетат и четыреххлористый титан — *n*-бутилацетат⁷⁸.

На основании данных физико-химического анализа (по диаграммам вязкости, теплот смешения, электропроводности и других свойств) было установлено, что четыреххлористый титан с эфирами образует проводящие ток комплексы состава: $\text{TiCl}_4 \cdot \mathcal{E}$ и $\text{TiCl}_4 \cdot 2\mathcal{E}$, где \mathcal{E} — молекула сложного эфира одноосновных кислот. Методом электролиза был изучен

механизм электролитической диссоциации этих комплексных соединений и показано, что они диссоциируют по следующей схеме⁷⁸:



Эта схема, как отмечают сами авторы⁷⁹, аналогична схеме электролитической диссоциации, предложенной нами для комплексного соединения $SnCl_4 \cdot 2CH_3COOC_2H_5$ ⁶². Осиповым с сотрудниками опубликованы и многочисленные другие работы, посвященные изучению взаимодействия галогенидов циркония с различными органическими веществами (80, 81) и др.).

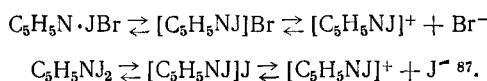
В последнее время Кудра и Терновая изучили проводящие ток системы, образованные хлористым алюминием с этил-*n*-бутиловым эфиром и ди-*n*-бутиловым эфиром⁸².

IV. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ПРОВОДЯЩИЕ ТОК НЕВОДНЫЕ СИСТЕМЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ИЗ НЕПРОВОДЯЩИХ КОМПОНЕНТОВ

Из других проводящих ток неводных систем в первую очередь следует указать на системы, образованные галогенидами иода с различными классами органических соединений. Вальден был одним из первых исследователей, изучивших электропроводность растворов хлористого, бромистого и треххлористого иода в жидкой двуокиси серы, хлористом сульфуриле и треххлористом мышьяке⁸³. По его данным, эти растворы — сравнительно слабые электролиты.

Позднее Брунсон⁸⁴ и Брунером⁸⁵ была измерена электропроводность хлористого и треххлористого иода в уксусной кислоте и в нитробензоле.

Дальнейшее исследование систем, образованных галогенидами иода с органическими веществами, показало, что сравнительно высокая электропроводность их растворов обусловлена образованием проводящих ток комплексных соединений между галогенидами иода и растворителем. Так, например, в хорошо проводящей ток системе пиридин — бромистый иод, образующееся комплексное соединение диссоциирует по следующей схеме⁸⁶:

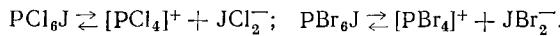


Хорошо проводящие ток растворы образуют также системы, состоящие из галогенидов иода и амидов кислот⁸⁶.

Изучена также электропроводность систем ацетамид — хлористый иод и бензамид — хлористый иод в нитробензоле⁸⁶.

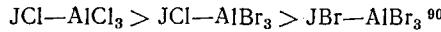
Из проводящих ток систем, образованных непроводящими компонентами, следует указать на хорошо изученные Фиалковым и его сотрудниками системы, образованные пятихлористым или пятибромистым фосфором и галогенидами иода. Интересно что, как показали Фиалков и Кузьменко⁸⁸, тригалогениды фосфора не дают с иодом соединения и не образуют с ним электролитных систем. Но иначе ведут себя PCl_5 и PBr_5 . Эти пятигалогениды фосфора окисляют иод до хлористого или бромистого иода, восстановливаясь при этом до PCl_3 или PBr_3 . Галогениды иода соединяются с непрореагировавшими еще молекулами PX_5 в комплексы состава PCl_6J или PBr_6J . Эти комплексные соединения обладают свойствами сильных электролитов. В указанных системах максимальная удельная электропроводность достигает величины $\chi_{max} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Природа ионов была установлена изучением переноса ионов в нитробензольных растворах PCl_6J и PBr_6J . На основании полученных данных предлагается следующая схема электролитической диссоциации:



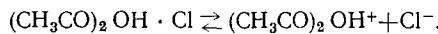
Аналогично тригалогенидам фосфора тригалогениды сурьмы также не взаимодействуют ни с бромом, ни с иодом, в то время как пятихлористая сурьма легко реагирует с иодом, образуя проводящие ток комплексы состава $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{JCl}$ и $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$ ⁸⁹.

При 45° по величине электропроводности в области максимума системы, образованные различными галогенидами алюминия с галогенидами иода, располагаются в следующий ряд:



Проводящие ток растворы образует также исследованная Усановичем система уксусная кислота — хлористый ацетил⁹¹. Ее электропроводность обусловлена образованием в системе комплексного соединения состава $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{OH} \cdot \text{Cl}$. При этом предполагается, что здесь имеет место кислотно-основное взаимодействие, причем кислотой является CH_3COCl , а основанием — CH_3COOH .

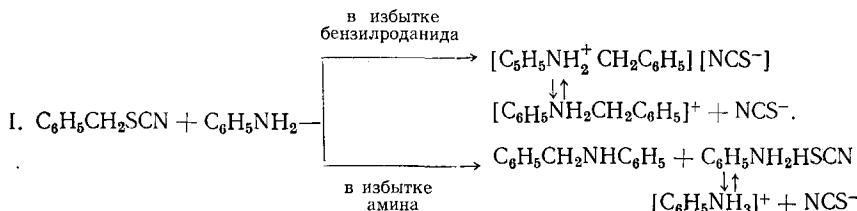
На основании данных электролиза предлагается следующая схема электролитической диссоциации проводящего комплекса:

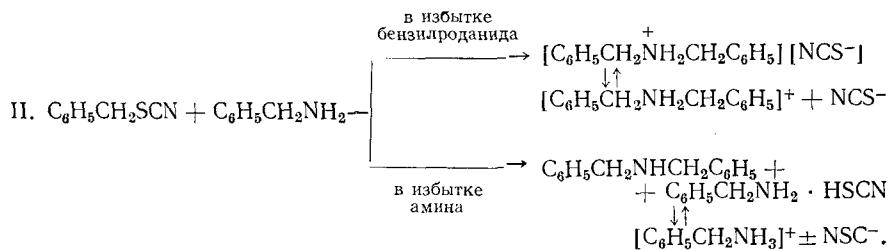


Наконец, следует указать на системы, образованные органическими роданидами и аминами, изученные в последнее время Коноваловой и Усть-Качкинцевым⁹². Ими изучены системы этилроданид — пиперидин, этилроданид — анилин, этилроданид — диметиланилин и этилроданид — пиридин. Во всех системах растворы хорошо проводят электрический ток, причем, проводимость возрастает при длительном хранении.

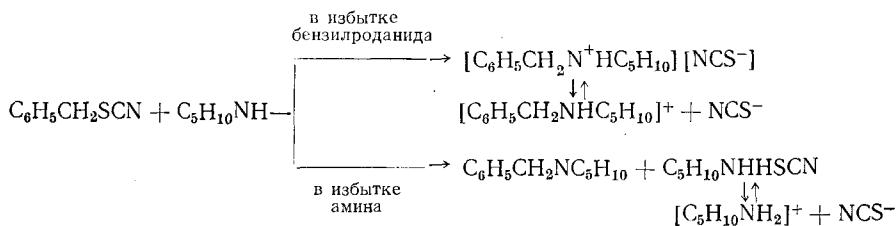
Нами также изучен ряд систем⁹³, образованных бензилроданидом с различными аминами (анилином, бензиламином, пиперидином и пиридином). Все они также хорошо проводят электрический ток. Обычными качественными реакциями в них можно обнаружить высокую концентрацию ионов NCS^- . Если измерить количественно концентрацию ионов NCS^- (колориметрическим методом) в зависимости от состава, то получается кривая с максимумом, приходящимся на 50 мол. %, что совпадает с максимумом на кривой электропроводности, исправленной на вязкость. Следовательно, в результате взаимодействия компонентов образуется электролитное соединение, анионом которого является NCS^- . Подробное исследование этих систем различными методами физико-химического анализа и элементарный анализ выделенных продуктов реакций показали, что при взаимодействии бензилроданида с первичными и вторичными аминами в зависимости от соотношения компонентов образуются два электролитных соединения.

Нами установлено⁹³, что при взаимодействии бензилтиоцианата с анилином и бензиламином могут протекать следующие реакции:

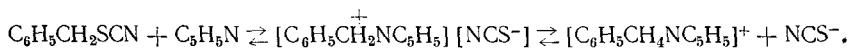




С пиперидином бензилроданид реагирует по следующей схеме:



Третичные амины с бензилроданидом реагируют по одной общей схеме. В частности, пиридин с бензилтиоцианатом образует одно электролитное соединение, независимо от соотношения компонентов:



Образующиеся солеобразные соединения обусловливают высокую электропроводность смесей.

V. СИСТЕМЫ: ГОРЧИЧНОЕ МАСЛО — АМИНЫ

Еще Зинин⁹⁴ показал, что при взаимодействии горчичного масла с аминами получаются соответствующие замещенные тиомочевины.

Взаимодействие горчичных масел с различными аминами впоследствии было более основательно изучено Гоффманом⁹⁵, Бехтером⁹⁶ и другими исследователями, которые также установили, что при этом образуются замещенные тиомочевины.

Курнаков с сотрудниками, изучившие различными методами физико-химического анализа ряд систем, образованных горчичными маслами и аминами, также подтвердили, что в большинстве случаев при смешивании горчичных масел с первичными и вторичными аминами происходит химическое взаимодействие с образованием замещенных тиомочевины⁹⁷.

На рис. 3 приведены сводные диаграммы изученных свойств горчичного масла — пиперидина, заимствованные из работы Трифонова³⁷. Эти диаграммы подтверждают образование при взаимодействии горчичного масла с пиперидином термически недиссоциирующего соединения состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{NCS}$, т. е. аллилпиперидилтиомочевины.

Аналогичные системы, образованные горчичным маслом и аминами, изучены в значительном количестве. К ним относятся системы горчичное масло — метиланилин^{97, 98}, горчичное масло — этиланилин²⁸ и др.

Изотермы электропроводности систем, образованных горчичным маслом и амином показывают, что растворы этих систем обладают значительной электропроводностью, причем, величина удельной электропроводности отдельных растворов иногда в десятки тысяч раз превышает электропроводность компонентов.

Трифоновым и Воскресенской изучена электропроводность многих систем, образованных горчичным маслом и различными аминами: анилином, метиланилином, этиланилином, *o*-толуидином и т. д.⁹⁹.

На рис. 4 приведены изотермы удельной электропроводности систем, образованных горчичным маслом с различными первичными и вторичными аминами. Все они имеют два максимума и один минимум, приходящийся на 50 мол.%, т. е. на состав образующегося соединения. Такие кривые электропроводности, как впервые установил Трифонов²⁸, характерны для рациональных систем. Если убрать влияние вязкости, т. е. корректировать электропроводность на вязкость и построить кривую зависимости этой величины от состава, то вместо минимума получается максимум. Это свидетельствует о том, что электро-

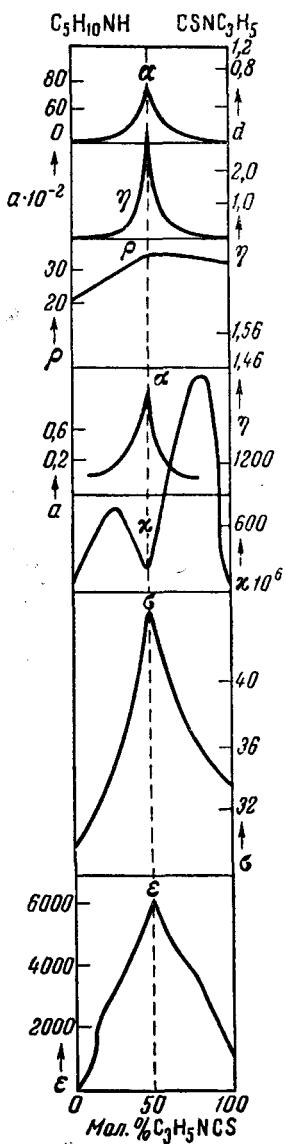


Рис. 3

Рис. 3. Сводная диаграмма свойств системы горчичное масло — пиперидин, где: η — вязкость, α — температурный коэффициент вязкости, P — поляризация, χ — удельная электропроводность, σ — коэффициент электропроводности, ϵ — поверхностное натяжение, ϵ — диэлектрическая проницаемость

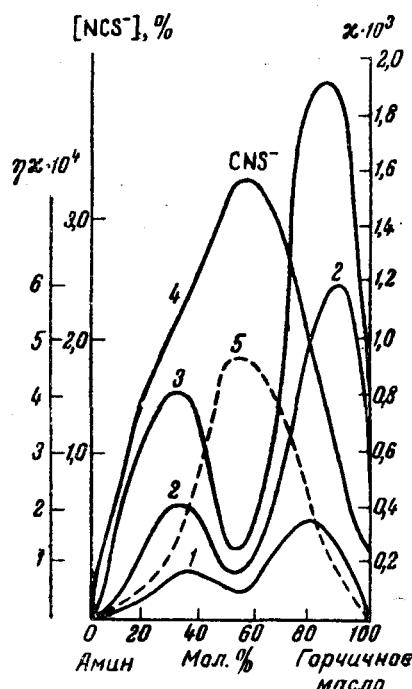


Рис. 4

Рис. 4. Изотермы удельной и исправленной электропроводности систем горчичное масло — амины
1 — горчичное масло — анилин, 2 — горчичное масло — анизидин, 3 — горчичное масло — пиперидин, 4 — горчичное масло — [NCS⁻] — состав системы горчичное масло — анилин, 5 — кривая приведенной электропроводности системы горчичное масло — анизидин

литом в таких системах действительно является образующееся соединение.

Однако, если предположить, что при взаимодействии горчичного масла с пиперидином или с другими аминами образуются лишь замещенные тиомочевины, в данном случае аллилпиперидилтиомочевина, то трудно себе представить, чтобы это вещество являлось электролитом и распадалось на какие-то ионы. Еще менее вероятно, чтобы само горчичное масло или пиперидин являлись электролитами. Трифонов рассчитывал эквивалентную электропроводность, взяв в качестве электролита один раз пиперидин в горчичном масле, а другой раз — горчичное масло в пиперидине, и показал, что в обоих случаях получается аномальный ход эквивалентной электропроводности в зависимости от разбавления²⁸. По мнению Рабиновича²⁷, это свидетельствует о том, что взятые вещества не являются электролитами.

Мы предполагаем, что в указанных системах электролитом является не основной продукт взаимодействия компонентов (замещенная тиомочевина), а продукт какой-то побочной реакции.

Предварительные поиски ионов, на которые распадается этот продукт побочной реакции, показали, что в растворах многих систем, образованных горчичным маслом и амином методами качественного анализа можно обнаружить ион NCS^- . Это дало основание полагать, что при взаимодействии горчичного масла с аминами наряду с замещенной тиомочевиной образуется и другое соединение, анионом которого является NCS^- .

Дальнейшие наши исследования полностью подтвердили эти предположения. Поэтому представляло интерес подробно изучить ряд таких систем с целью установления химической природы соединений, обусловливающих сравнительно высокую электропроводность указанных систем, а также изучить механизм электролитической диссоциации и измерить константы диссоциации соединений в различных растворителях. Особый интерес представляют системы, образованные горчичным маслом и третичными аминами (пиридином, хинолином, диметиланилином и другими).

По литературным данным третичные амины не взаимодействуют с горчичным маслом. Однако Воскресенская, изучая электропроводность этих систем, установила, что изотерма проводимости имеет резко выраженный максимум, причем электропроводность отдельных растворов системы в десятки тысяч раз больше электропроводности компонентов.

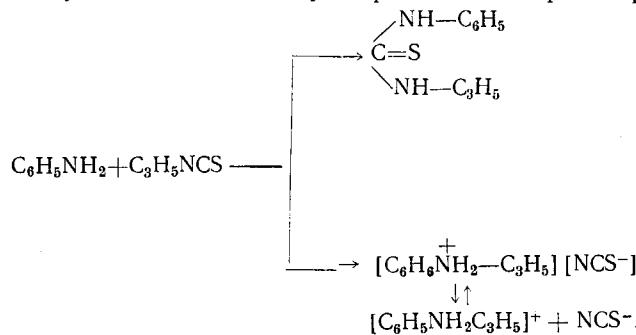
Возникает вопрос, если между компонентами нет химического взаимодействия, то что же является электролитом в системе? Совершенно невероятно, чтобы компоненты в смесях проводили ток¹⁰⁰. В поисках ионов, обусловливающих проводимость, в растворах этих систем мы также обнаружили ион NCS^- . Как будет показано ниже, и в этих системах при взаимодействии горчичного масла с третичными аминами образуется солеобразное соединение, анионом которого является NCS^- .

1. Система: горчичное масло — первичные амины

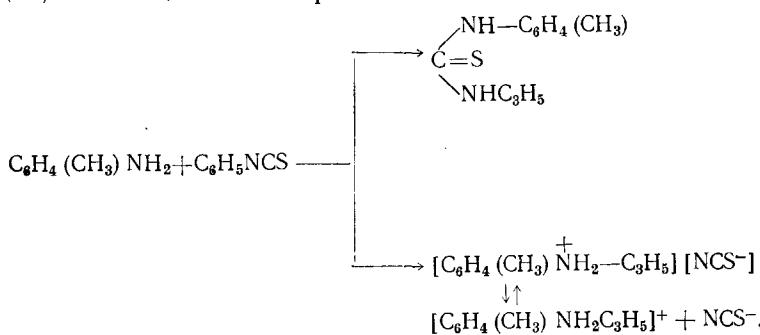
Система горчичное масло — анилин, как уже было указано выше, была изучена многими авторами^{28, 97}. Полученные изотермы удельной электропроводности при 100 и 125° имеют два максимума и один минимум, приходящийся на состав соединения (см. рис. 4). Как известно, это вызвано вовсе не тем, что смеси составов, близких к 1:1, содержат электролит в меньшей концентрации, а тем, что эти растворы обладают очень высокой вязкостью⁹⁷. Действительно, если устранить влияние вязкости, т. е. если измерить электропроводность в третьем компоненте (этаноле), или рассчитать электропроводность, исправленную на вяз-

кость, то вместо минимума получается максимум (см. пунктирную кривую рис. 4). Удельная электропроводность отдельных растворов системы достигает величины в $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Наличие такой высокой электропроводности невозможно объяснить, если считать, что при взаимодействии горчичного масла с анилином образуется лишь аллил-фенилтиомочевина, так как трудно допустить, чтобы это вещество подвергалось электролитической диссоциации. В связи с этим нам казалось, что в этой и в аналогичных системах электролитом является не замещенная тиомочевина, а соединение, которое образуется за счет какой-то побочной реакции. Во всех растворах данной системы обычными методами аналитической химии (реакция с FeCl_3 и др.) нам удалось обнаружить ион NCS^- ¹⁰⁰. В связи с этим мы решили измерить концентрацию ионов NCS^- (колориметрическим методом) в зависимости от состава. Полученная кривая 4 (рис. 4) симметрична кривой исправленной электропроводности этой системы. Это свидетельствует о том, что электролит в данной системе представляет собой соединение, анионом которого является NCS^- .

Нам удалось путем экстракции водным раствором аммиака выделить из этой системы кристаллический NH_4SCN , что служит бесспорным доказательством наличия в ней ионов NCS^- . На основании этих и ряда других данных было показано, что в системе анилин — горчичное масло, наряду с замещенной тиомочевиной (неэлектролит) образуется также роданистоводородный аллиланилин, который является электролитом и обуславливает высокую проводимость растворов:



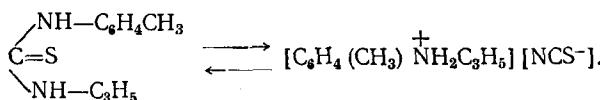
Известно, что при взаимодействии σ -толуидина с горчичным маслом также образуется замещенная тиомочевина⁹⁴, которая, по нашим данным¹⁰⁰, практически не проводит тока ($\chi_{100^\circ} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Однако, как показал еще Трифонов²⁸, растворы этой системы обладают значительной электропроводностью ($\chi_{\max} = 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Исследуя эту систему, мы установили, что причина сравнительно высокой электропроводности обусловлена также тем, что при смешивании компонентов, наряду с основным продуктом реакции (аллил- σ -толуидинтиомочевиной) образуется также роданистоводородный аллил- σ -толуидин, являющийся электролитом:



Образование этого электролитного соединения в данной и в подобных системах нами доказано также методом изучения переноса ионов в специальном приборе¹⁰⁰.

В результате электролиза в анодном пространстве накапливаются ионы NCS^- , в катодном — $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_5]^+$ (в виде $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_5]^+[\text{OH}]^-$).

Как показали наши опыты, концентрация этого электролитного соединения в системе возрастает как при длительном хранении, так и особенно при нагревании. Выяснилось, что при нагревании часть замещенной тиомочевины превращается в роданистоводородный аллиламин по схеме¹⁰⁰:



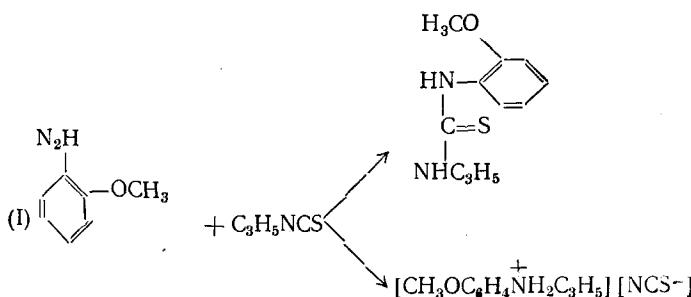
Это хорошо согласуется с литературными данными относительно возможности подобных превращений^{101, 102}.

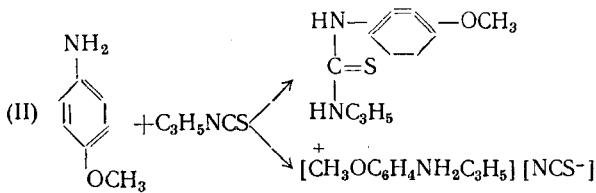
Системы, образованные горчичным маслом с другими первичными аминами, в литературе не известны, если не считать систему горчичное масло — этилендиамин, изученную Диановым и Трифоновым¹⁰³, электропроводность которой не исследована, очевидно, по той причине, что система не является токопроводящей. В связи с этим, с целью отыскания новых токопроводящих систем, образованных горчичным маслом с другими первичными аминами, нами было изучено взаимодействие горчичного масла с *o*- и *p*-анизидинами, с бензиламином, а также с некоторыми первичными аминами алифатического ряда (метиламином, этиламином, изопропиламином).

Исследование систем с *o*- и *p*-анизидинами методами физико-химического анализа, в том числе и их проводимости¹⁰⁴, показало, что смеси этих систем, также хорошо проводят электрический ток ($\chi_{\text{макс}}^{60^\circ} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и содержат ион NCS^- .

Изотермы удельной электропроводности также имеют два максимума и один минимум, приходящийся на соотношение компонентов 1:1, т. е. на состав образующегося в системе соединения (рис. 4). Кривые зависимости исправленной электропроводности и концентрации NCS^- от состава имеют резко выраженный максимум у 50 мол. % компонентов, это свидетельствует о том, что электролитом в системе является образующееся соединение.

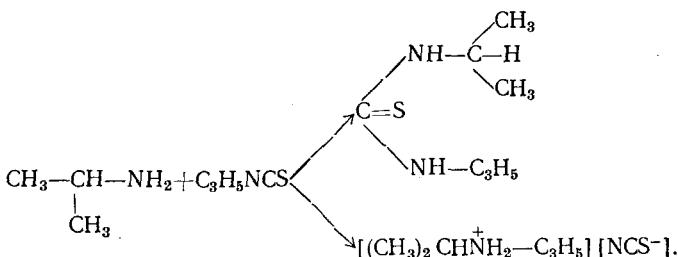
На основании диаграмм свойств и ряда других данных нами показано, что и в этих системах одновременно протекают две реакции с образованием неэлектролитного соединения (замещенной тиомочевины) и электролитного соединения по схемам:





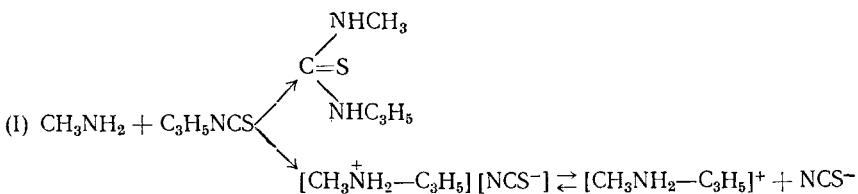
В некоторых случаях нам удалось выделить это электролитное соединение и подвергнуть его электролизу. Анализ католита и анолита показал, что к аноду движется NCS^- , а к катоду — сложный ион $[\text{R}'\text{NHR}]^+$. Это подтверждает приведенную выше схему электролитической диссоциации образующихся электролитных соединений.

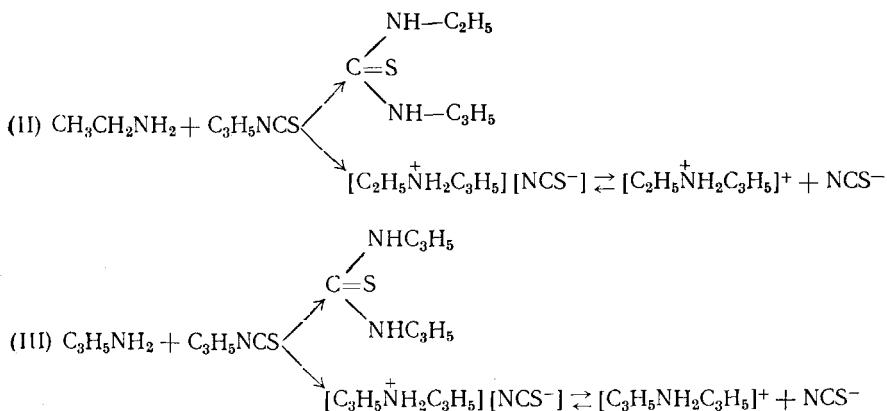
Значительный интерес представляло изучение взаимодействия горчичного масла с аминами алифатического ряда, так как они, как известно, обладают более сильными основными свойствами, чем амины ароматического ряда. В литературе мы не нашли данных о системах, образованных горчичным маслом и алифатическими аминами. В связи с этим, мы подробно, методами физико-химического анализа (изменением температур кристаллизации, плотности, вязкости, электропроводности), изучили систему горчичное масло — изопропиламин¹⁰⁵. Диаграммы всех этих свойств имеют сингулярные точки, приходящиеся на состав соединения 1:1. При этом образуется кристаллическое вещество. Элементарный анализ этого вещества показал, что оно представляет собой замещенную тиомочевину, т. е. аллилизопропилтиомочевину. Однако наличие высокой электропроводности в этой системе ($\chi^{50^\circ}_{\text{макс}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а также значительная концентрация ионов NCS⁻ в этих смесях свидетельствуют о том, что кроме замещенной тиомочевины в системе образуется также и роданистоводородный аллилизопропиламин, обуславливающий проводимость системы по следующей схеме:



При нагревании этой системы сильно возрастает как проводимость, так и концентрация NCS^- , что связано с частичным превращением аллилизопропилтиомочевины в роданистоводородный аллилизопропил-амин при высокой температуре.

Нами также было изучено взаимодействие горчичного масла с метиламином и этиламином и аллиламином¹⁰⁶. При этом было показано, что здесь также протекают параллельные реакции с образованием замещенной тиомочевины (неэлектролита) и роданистоводородного аллиламина по схеме:



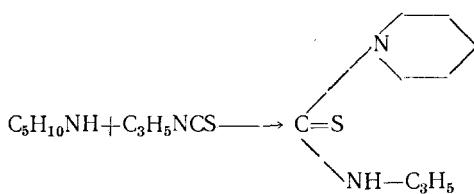


Резюмируя все сказанное относительно взаимодействия горчичного масла с первичными аминами, можно заключить, что они в основном образуют непроводящие ток кристаллические вещества — замещенные тиомочевины, но одновременно с этим протекает и побочная реакция, приводящая к образованию роданистоводородного аллиламина, являющегося электролитом и обусловливающего высокую электропроводность этих систем. В отдельных случаях содержание этого электролитного соединения составляет 3% (в системе горчичное масло — изопропиламин). После нагревания системы концентрация его возрастает, достигая 24%.

Таким образом, нам удалось показать, что проводимость в этих системах обусловлена вовсе не основным продуктом реакции (замещенной тиомочевиной), как это считали до нас^{28, 29}, а электролитным соединением, которое образуется за счет побочной реакции.

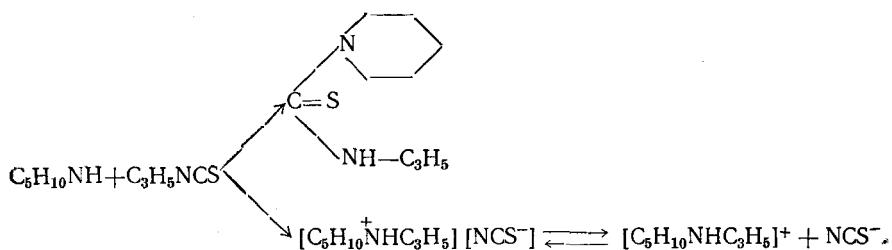
2. Системы: горчичное масло — вторичные амины

Из систем со вторичными аминами очень хорошо изучена система горчичное масло — пиперидин. На основании вязкости, плотности, показателя преломления и других свойств (см. рис. 3) авторы считали, что компоненты нацело реагируют между собой, образуя аллилпиперидилтиомочевину:



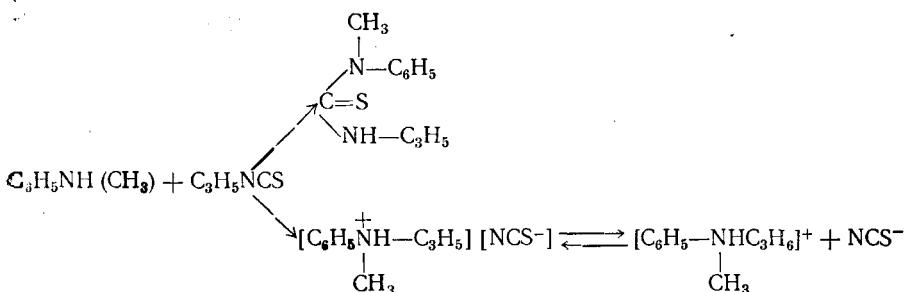
Однако, как показали измерения Трифонова и сотрудников^{28, 107}, смеси этой системы обладают сравнительно высокой электропроводностью ($\chi^{25^\circ} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), а изотерма электропроводности этой системы имеет типичную для рациональных систем форму, т. е. с двумя максимумами и одним минимумом, приходящимся на состав соединения. Трифонов показал, что ни один из компонентов системы не является электролитом²⁸. В связи с этим он полагал, что электролитом является аллилпиперидилтиомочевина. Нам казался совершенно невероятным распад замещенной тиомочевины на ионы, тем более, что автор не приводил никаких экспериментальных доказательств.

Еще в 1953 г. нам удалось, на основании экспериментальных данных¹⁰⁸, показать, что здесь также протекает параллельная реакция с одновременным образованием замещенной тиомочевины и роданистоводородного аллилпиперидина, являющегося электролитом и обуславливающим высокую электропроводность системы:



Позже мы повторно изучили эту систему, подвергнув это электролитное соединение электролизу, а также измерили электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из стеклянного и каломельного электродов¹⁰⁹. Полученная кривая зависимости э. д. с.—состав системы аналогична кривой потенциометрического титрования сильной кислоты сильным основанием и свидетельствует о кислотно-основном характере взаимодействия компонентов с образованием солеобразного соединения. Это согласуется с вышеприведенной схемой взаимодействия компонентов с образованием роданистоводородного аллилпиперидина.

Система, образованная горчичным маслом и метиланилином, также хорошо изучена многими методами физико-химического анализа^{28, 97, 98}. Изотермы всех свойств носят сингулярный характер и указывают на образование замещенной тиомочевины — аллилметилфенилтиомочевины. Воскресенская, изучив эту систему⁹⁹, установила наличие у нее значительной электропроводности. Наши исследования этой системы¹¹⁰ показали, что и здесь, наряду с основным продуктом реакции (аллилметилфенилтиомочевиной), образуется роданистоводородный аллилметиланилин, диссоциация которого обусловливает электропроводность смесей системы:



Полученная нами кривая зависимости концентрации ионов NCS^- от состава смесей для этой системы симбатна изотерме исправленной электропроводности, что свидетельствует о том, что электролитом в системе действительно является роданистоводородный аллилметиланилин.

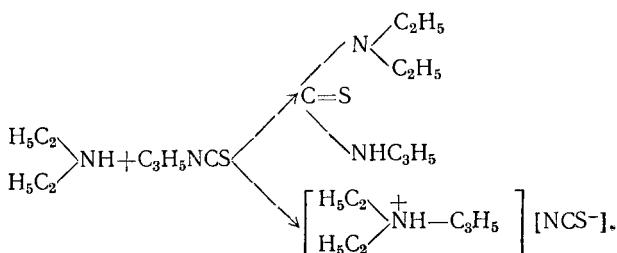
Изучена вязкость, плотность¹¹¹ и поверхностное натяжение²⁸ системы горчичное масло — этиланилин. Диаграммы этих свойств имеют сингулярный максимум и указывают на образование аллилэтилфенилтиомочевины. Трифонов и Чербов³⁴, а также Воскресенская⁹⁹ измерили электропроводность этой системы и получили также «двугорбую» изотерму, причем максимальная удельная электропроводность отдельных

растворов достигала $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Высокая электропроводность системы была приписана продукту реакции — аллилэтилфенилтиомочевине. Наши исследования этой системы показали, что проводящим ток соединением в ней является не замещенная тиомочевина, а роданистоводородный аллилэтиламилин $[C_6H_5NH(C_2H_5)C_3H_5][NCS^-]$, который образуется в системе в значительных количествах (до 25%), особенно при нагревании.

Интересно было проследить характер взаимодействия горчичного масла со вторичными аминами алифатического ряда, так как известно, что они, как правило, обладают более сильными основными свойствами, чем соответствующие ароматические амины.

В литературе мы не нашли данных по таким системам. Поэтому нами¹¹² была изучена плавкость, вязкость, плотность системы горчичное масло — диэтиламин. Диаграммы всех свойств указывают на возникновение соединения состава 1:1. Об этом же свидетельствует образовавшийся кристаллический осадок. Наши измерения показали, что эта система также хорошо проводит электрический ток ($\chi^{40^\circ} \text{ макс} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Все растворы системы дают интенсивную реакцию на NCS^- . Кривая зависимости концентрация NCS^- — состав симметрична изотерме, приведенной (исправленной) на вязкость электропроводности. На основании этих и других экспериментальных данных нами было показано, что и в этой системе протекает параллельная реакция с одновременным образованием замещенной тиомочевины и роданистоводородного аллилдиэтиламина (электролита):



3. Системы: горчичное масло — третичные амины

Как уже было сказано выше, имеются указания на то, что третичные амины не реагируют с горчичным маслом. Так, Курнаков, изучая вязкость и плотность системы горчичное масло — пиридин⁹⁹, получил плавные изотермы внутреннего трения, слегка вогнутые к оси концентрации. Как известно, подобные кривые получаются при отсутствии взаимодействия между компонентами системы.

К такому же выводу пришли Фиалков и Музыка¹¹³, изучая эту систему методом криоскопии, а также Шека и Карлышева¹¹⁴, исследуя диэлектрическую постоянную и поляризацию.

Однако, по данным Воскресенской⁹⁹, эта система обладает высокой электропроводностью, возрастающей при хранении. На рис. 5 приведена изотерма удельной электропроводности системы горчичное масло — пиридин после одномесечного хранения⁹⁹.

Как видно из рис. 5, максимальная электропроводность достигает величины $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 50° и приходится примерно на 50 мол. % компонентов. Это, как нам кажется, находится в противоречии с данными физико-химического анализа, так как невозможно объяснить причину возникновения столь высокой электропроводности, если

считать, что компоненты в данной системе не взаимодействуют. При этом нет оснований полагать, что какой-либо из компонентов является электролитом. В связи с этим мы предположили, что в данном случае горчичное масло все же реагирует с пиридином, образуя комплексное,

проводящее ток соединение. Дело, очевидно, лишь в том, что эта реакция при комнатной температуре протекает в столь малой степени, что ее нельзя обнаружить методом вязкости или другими методами физико-химического анализа вследствие их низкой чувствительности.

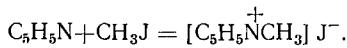
Электропроводность, как известно, является одним из наиболее чувствительных свойств и поэтому на изотерме этого свойства получается ясно выраженный максимум. Дальнейшие наши исследования системы горчичное масло — пиридин¹¹⁵ показали, что смеси этой системы также содержат ион NCS⁻ (см. кривую NCS⁻, рис. 5), причем концентрация ионов NCS⁻ очень сильно возрастает при нагревании, превышая 60%, а на изотерме вяз-

Рис. 5. Электропроводность (χ) и концентрация NCS⁻ (C) системы горчичное масло — пиридин

кости появляется резко выраженный максимум. Все эти и другие экспериментальные данные несомненно указывают на то, что здесь между компонентами протекает реакция типа реакции Мэншуткина¹¹⁶:

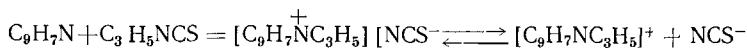


Получающееся при этом солеобразное соединение, как известно, является сильным электролитом и обуславливает высокую проводимость. Эта реакция аналогична хорошо известной в литературе реакции взаимодействия между иодистым метилом и пиридином:



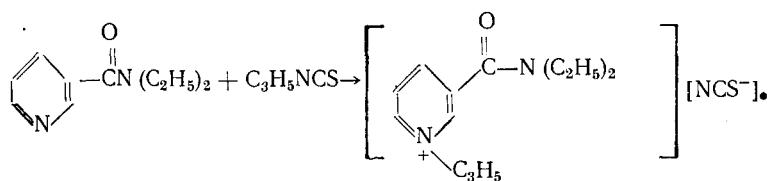
Аналогичным образом нами¹¹⁷ показано, что в системе горчичное масло — хинолин при комнатной температуре взаимодействие между компонентами протекает настолько слабо, что на диаграмме вязкости и плотности это не обнаруживается. Однако изотерма удельной электропроводности также имеет максимум, приходящийся приблизительно на 50 мол. % компонентов, что указывает на происходящее при этой температуре очень слабое взаимодействие между компонентами системы. При нагревании эта реакция протекает очень сильно, и тогда на изотерме вязкости и плотности возникает резко выраженный максимум, приходящийся на тот же состав.

Все эти и другие данные показывают, что и здесь в результате взаимодействия между горчичным маслом и хинолином образуется проводящее ток солеобразное соединение:



В дальнейшем нами была изучена также система горчичное масло — диэтиламид никотиновой кислоты. Второй компонент также представляет собой третичный циклический амин. Полученные нами изотермы вязкости и плотности изменяются плавно от одного до другого компонен-

та без каких-либо экстремальных точек, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия или очень слабом взаимодействии в системе. Однако смеси проводят ток, правда, незначительно и дают положительную реакцию на ион NCS^- . После нагревания изотермы вязкости и плотности дают хорошо выраженный максимум, а электропроводность и концентрация NCS^- в смесях сильно возрастают. Нами показано, что в указанной системе также образуется комплексное электролитное соединение по схеме¹¹⁸:



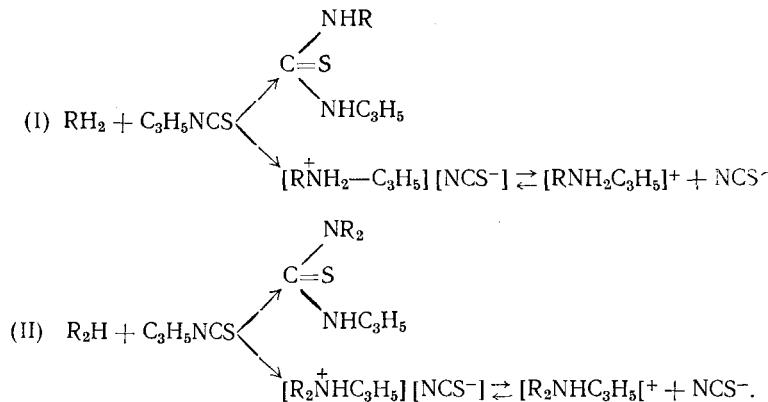
Наконец, нами также изучена одна система, образованная горчичным маслом с триэтиламином, т. е. с третичным амином алифатического ряда.

Как показывают изотермы вязкости и электропроводности, при комнатной температуре компоненты слабо реагируют (сильнее чем в случае циклических третичных аминов), но при нагревании реакция идет интенсивно с образованием проводящего ток соединения по схеме:



Таким образом, результаты наших исследований опровергают утверждение некоторых авторов о том, что третичные амины не реагируют с горчичным маслом. По нашим данным, третичные амины даже при комнатной температуре взаимодействуют с горчичным маслом, образуя проводящие ток растворы.

Резюмируя можно сказать, что при взаимодействии горчичного масла с первичными и вторичными аминами наряду с замещенными тиомочевинами (нейтралитом) одновременно образуются роданистоводородные аллиламины (электролиты) по следующей общей схеме:



При взаимодействии с третичными аминами образуется лишь одно электролитное соединение по общей схеме:



Все это нами подтверждено спектрофотометрическим методом¹¹⁹.

Константы электролитической диссоциации полученных электролитных соединений. Большинство из вышеперечисленных солеобразных соединений были выделены нами¹²⁰. Их константы электролитической диссоциации были измерены методом электропроводности в различных растворителях (в воде, метаноле и этаноле). Полученные результаты сведены в таблицу. Все полученные нами комплексные солеобразные

ТАБЛИЦА

Формула и название вещества	Константа диссоц. амина	Вода D=81		Метанол D=35		Этанол D=25,4	
		λ_{∞}	$K_{\text{дис}} \cdot 10^4$	λ_{∞}	$K_{\text{дис}} \cdot 10^4$	λ_{∞}	$K_{\text{дис}} \cdot 10^4$
$[C_5H_{10}NC_3H_5]^+[NCS^-]$ Роданистоводородный аллил-пиридинин	$1,6 \cdot 10^{-3}$	85	3,8	94	33,1	38	50,1
$[(CH_3)_3NC_3H_5]^+[NCS^-]$ Роданистый аллилтриэтиламмоний	$5,6 \cdot 10^{-4}$	225	2,0	180	11,0	65	20,0
$[C_5H_5NC_3H_5]^+[NCS^-]$ Роданистый аллилпиридинин	$1,7 \cdot 10^{-9}$	232	1,51	127	3,46	60	7,94
$[C_6H_5N(C_2H_5)HC_3H_5]^+[NCS^-]$ Роданистоводородный аллил-этиланилин	$1,3 \cdot 10^{-9}$	220	1,3	110	5,62	52	10,4
$[C_6H_7NC_3H_5]^+[NCS^-]$ Роданистый аллилхинолиний	$6,3 \cdot 10^{-10}$	228	0,89	192	2,88	66	11,2
$[C_6H_5N(CH_3)HC_3H_5]^+[NCS^-]$ Роданистоводородный аллил-метиланилин	$5 \cdot 10^{-10}$	220	0,74	140	4,36	44,5	10,0
$[CH_3OC_6H_4NH_2C_3H_5]^+[NCS^-]$ Роданистоводородный аллил-o-анизидин	$2,5 \cdot 10^{-10}$	245	0,39	130	7,08	48	13,5
$[C_{10}H_{14}N_2O(C_2H_5)_2C_3H_5]^+[NCS^-]$ Роданистый 3-карбдиэтил-амид-1-аллилпиридинин	—	255	0,31	184	1,90	58	13,8

соединения расположены по порядку возрастания константы основности амина (третья графа), входящего в состав соединения.

Диэлектрические постоянные применявшихся растворителей значительно различаются между собой. Это дает возможность проследить изменение константы диссоциации исследуемых электролитов в зависимости от величины диэлектрической постоянной среды.

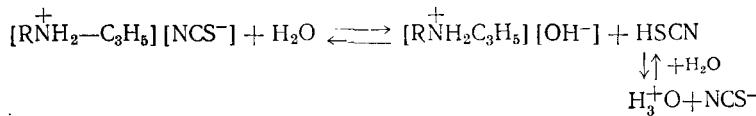
Из данных таблицы видно, что:

1. Константы диссоциации изученных нами электролитов в воде уменьшаются с уменьшением константы диссоциации входящего в соединение амина. Такой закономерности не наблюдается, когда растворителем служат метиловый или этиловый спирты.

2. Константы диссоциации исследуемых солей возрастают при уменьшении диэлектрической постоянной среды, в то время как эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении возрастает с увеличением диэлектрической постоянной.

Эти результаты не согласуются с правилом Нернста — Томсона, согласно которому диссоциирующая способность растворителя должна возрастать при увеличении диэлектрической постоянной среды.

Нам представляется, что это связано с гидролизом исследуемых роданистых солей замещенного аммония, в результате чего появляются более подвижные ионы. В водной среде при очень больших разбавлениях возможно, что эти соли полностью гидролизуются с образованием иона водорода, обладающего наибольшей подвижностью по схеме:



Подтверждением этого предположения служит то обстоятельство, что эквивалентные электропроводности этих солей в водных растворах при бесконечном разбавлении достигают величины $220\text{--}225 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1}$.

Подобные явления наблюдала и Бурмистрова¹²¹ при изучении электролитической диссоциации солей четырехзамещенного аммония в метиловом и этиловом спиртах. Ею обнаружено, что эквивалентная электропроводность таких солей при разбавлении сначала закономерно, но не сильно возрастает, но при достижении концентрации примерно 10^{-4} моль/л у большинства солей начинается быстрый рост эквивалентной электропроводности. Такое же явление она наблюдала и в водных растворах солей четырехзамещенного аммония. Причину сильного возрастания эквивалентной электропроводности при больших разбавлениях она усматривает во взаимодействии растворителя с электролитом, т. е. в сольволизе.

По данным Бурмистровой, сольволиз в метиловом спирте протекает в большей мере чем в этиловом. Полученные нами величины эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении для изученных нами солей в метиловом спирте также значительно больше чем в этиловом. Это указывает на то, что и наши соли подвергаются сольволизу в метаноле сильнее, чем в этаноле.

Бурмистрова далее считает, что способность протона к отщеплению больше в аллильной группе, чем в бензильной. В состав всех исследованных нами солей входит аллильная группа. Это обстоятельство делает наше объяснение относительно гидролиза (сольволиза) солей вероятным.

Из всех изученных нами солей лишь роданистоводородный аллил-пиперидин во всех растворителях, особенно в воде, имеет относительно низкую величину λ_∞ . Объясняется это, по-видимому, тем, что это соединение в воде вследствие устойчивости гидролизуется меньше или вообще не гидролизуется. Это согласуется с опытными данными Бурмистровой¹²¹, которая показала, что величина λ_∞ растворов NaBr в этаноле даже при очень больших разбавлениях не растет столь быстро как соли четвертичных аммониевых оснований.

Возможно, что такое сильное основание как пиперидин, входящий в состав соли, придает прочность этой соли и защищает ее от гидролиза (сольволиза).

* * *

Нет сомнения в том, что изучение электропроводности неводных растворов и в будущем окажет большую услугу в создании общей и единой теории растворов, проводящих ток.

Попытки разработки такой теории, как известно, уже делаются. Такова, например, теория растворов Измайлова^{122, 123, 124}, которая разработана с учетом свойств неводных растворов, проводящих ток.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Льюис, Н. Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936, стр. 170.
2. Цит. по А. И. Шатенштейн, Усп. химии, 8, 313 (1939).
3. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, М., 1937.
4. Ш. Свэн, Электрохимические методы получения органических соединений, М., 1951.
5. Л. И. Антропов, Научные труды Новочерк. политехн. ин-та, 34, 48, 3 (1956).
6. Н. А. Изгарышев, М. Я. Фиошин, Усп. химии, 25, 486 (1956).
7. Н. Е. Хомутов, ЖФХ, 24, 1030 (1950).
8. Р. Э. Ленц, Mem. de l'Acad. de st. Peters, 30, № 9, 1 (1832).
9. И. А. Каблуков, ЖРХО, 23, 391 (1891).
10. Д. П. Коновалов, ЖРХО, 24, 440 (1892); 25, 192 (1893).
11. Н. Рэттен, J. Phys. Chem., 6, 554 (1902).
12. J. R. Raund, J. Chem. Soc., 125, 1560 (1924).
13. В. А. Плотников, ЖРХО, 34, 466 (1902).
14. P. Walden, Ztschr. phys. Chem., 46, 103 (1903); 54, 129 (1906).
15. P. Walden, Изв. Императ. АН, 1913, № 9, 427; № 10, 559; № 16, 907; № 17, 895; № 1, 1075.
16. P. Walden, Bull. Acad. St. Petersb., 305, 1055 (1912).
17. Л. В. Писаржевский, П. Лемке, ЖРФХО, 37, 492 (1905).
18. Я. Ф. Меженный, ЖФХ, 33, 550 (1959).
19. Е. Я. Горенбейн, ЖФХ, 35, 2156 (1961).
20. Я. Ф. Меженный, ЖФХ, 35, 2649 (1961).
21. В. А. Плотников, ЖРФХО, 59, 5 (1927).
22. K. Fraedenhagen, G. Gadenbach, Ztschr. phys. Chem., 146, 245 (1930).
23. K. Fraedenhagen, Ztschr. Elektroch., 37, 684 (1931).
24. М. Уснович, ЖФХ, 7, 871 (1935).
25. М. Уснович, ДАН, 1, 518 (1935).
26. M. Hlasko, Bull. Acad. Sc. de Crakovie, 1932, 336.
27. М. А. Рабинович, Укр. хим. журн., 3, 237 (1928).
28. Н. А. Трифонов, Изв. Перм. биологич. н.-иссл. ин-та, 7, вып. 7—8, 343 (1931).
29. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, М., 1940, стр. 340.
30. Р. Соппиг, J. Chem. Soc., 119, 400 (1921).
31. А. Басков, ЖРФХО, 45, 1604 (1913); 46, 1699 (1914); 50, 589 (1920).
32. N. A. Puschin, P. S. Tütundzic, Ztschr. Elektrochem., 39, 305 (1938).
33. А. С. Наумова, ЖХО, 19, 1216 (1949).
34. Н. А. Трифонов, С. И. Чербов, Изв. Биол. н.-иссл. ин-та Пермск. гос. ун-та, 6, вып. 5, 247 (1928).
35. В. В. Удовенко, К. П. Топорнина, ЖХО, 31, 3 (1961).
36. И. М. Баховкин, ЖХО, 29, 1793 (1959).
37. Н. А. Трифонов, Природа, 1934, № 1, 38.
38. F. Hözl, Monatsh. Chem., 47, 619, 544, 355 (1926); 50, 291 (1928).
39. Н. А. Измайлова, ЖФХ, 25, 1070 (1951).
40. Н. А. Измайлова, Л. Н. Царевская, Укр. хим. журн., 27, 437 (1961).
41. С. П. Мискиджян, С. С. Кирилюк, ЖХО, 26, 1350 (1956).
42. N. A. Puschin, J. J. Rikowsky, Ztschr. phys. Chem., A161, 336 (1932).
43. N. A. Puschin, P. S. Matawulji, Там же, 161, 345 (1932).
44. N. A. Puschin, P. S. Tütundzic, Там же, 39, 305 (1933).
45. С. П. Мискиджян, И. А. Волина, ЖХО, 26, 1041 (1956).
46. В. О. Плотников, В. И. Михайловская, Зап. Инст. хим. АН УРСР, 5, 375 (1938).
47. В. А. Плотников, С. И. Якубсон, ЖРХО, 60, 1505, 1585 (1928); ЖХО, 5, 1337 (1935).
48. W. A. Plotnikow, Ztsch. phys. Chem., 127, 225 (1927).
49. В. А. Плотников, О. К. Кудра, ЖРФХО, часть химич., 62, 364 (1930).
50. В. А. Плотников, В. А. Кикец, Там же, 62, 1000 (1930).
51. M. Usanowitzsch, Ztschr. phys. Chem., 124, 427 (1926); РЖФХО, 59, 14 (1927).
52. М. Уснович, ЖХО, 11, 773 (1941).
53. M. Usanowitzsch, Ztschr. phys. Chem., A 140, 429 (1929).
54. М. Уснович, Ф. Терпугов, ЖХО, 2, 447 (1932).
55. И. А. Каблуков, ЖРХО, 23, 391 (1891).
56. Н. С. Курнаков, Ztschr. anorg. Chem., 135, 81 (1926).
57. М. Уснович, В. Серебрянников, ЖХО, 4, 229 (1934).
58. М. Уснович, ЖФХ, 6, 923 (1935).
59. М. Уснович, Р. Розентретер, ЖХО, 2, 864 (1932).
60. Ф. И. Терпугов, ЖХО, 4, 235 (1934).
61. Н. С. Курнаков, Э. Б. Штернина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1936, 467.
62. С. П. Мискиджян, ЖХО, 23, 1947 (1953).
63. Ю. Н. Вольнов, ЖФХ, 29, 1646 (1955); 31, 133 (1957); 35, 90 (1961).
64. В. Климов и др. Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 1957, вып. 2 (12), 3.

65. Т. Сумарокова, Р. Омарова, ЖОХ, **29**, 1430 (1959).
 66. Е. Я. Горенбейн, И. М. Славутская, ЖОХ, **10**, 1145 (1940); **24**, 1697 (1954).
 67. Е. Я. Горенбейн и др. ЖОХ, **23**, 544 (1953); **27**, 20 (1957).
 68. Е. Я. Горенбейн, Укр. хим. журн., **28**, 59 (1962).
 69. А. Н. Саханов, Исследования в области электрохимии, М., 1916.
 70. М. Усанович, Т. Сумарокова и др., ЖОХ, **21**, 981 (1951).
 71. М. Усанович, Е. Яковлева, ЖОХ, **25**, 1312 (1955).
 72. Т. Н. Сумарокова, Т. В. Медведева, И. Г. Литвяк, ЖОХ, **30**, 1698 (1960).
 73. М. Усанович, Е. Кельбановская, ЖОХ, **17**, 1234 (1947).
 74. Т. Н. Сумарокова, А. К. Нурмакова, ЖОХ, **30**, 29 (1960).
 75. Т. Н. Сумарокова, Э. Ярмухамедова, ЖОХ, **30**, 2443 (1960).
 76. Т. Сумарокова, И. Литвяк, ЖОХ, **27**, 837, 1125 (1957).
 77. Ю. А. Лысенко, О. А. Осипов, ЖОХ, **24**, 53 (1954).
 78. О. А. Осипов, Ю. А. Лысенко, Е. К. Акопов, ЖОХ, **25**, 249 (1955).
 79. О. А. Осипов, Ю. А. Лысенко. Ж. неорг. химии, **3**, 1605 (1958).
 80. О. А. Осипов, Ю. Б. Клетеник, ЖОХ, **27**, 2921 (1957).
 81. Ю. Б. Клетеник, О. А. Осипов, Изв. высш. уч. завед., Химия и хим. техн., **1959**, 679.
 82. О. К. Кудра, Н. И. Терновая, Укр. хим. журн., **27**, 612 (1961).
 83. P. Walden, Ztschr. phys. Chem., **43**, 385, 425 (1903).
 84. Б. П. Брунс, Там же, **118**, 89 (1925).
 85. L. Вгинег, Е. Векег, Там же, **84**, 515 (1913).
 86. Я. А. Фиалков, Межгалоидные соединения, Киев, 1958.
 87. L. E. Audrieth, E. J. Vieg, J. Am. Chem. Soc., **55**, 668 (1933).
 88. Я. А. Фиалков, А. А. Кузьменко, ЖОХ, **19**, 812 (1949); **21**, 433, 473 (1951); **19**, 1007 (1949).
 89. Я. А. Фиалков, И. Л. Абарбарчук, Укр. хим. журн., **15**, 116, 194, 372 (1949).
 90. Я. А. Фиалков, О. И. Шор, ЖОХ, **19**, 1787 (1949); **23**, 357 (1953).
 91. М. Усанович, Л. Н. Васильева, ЖОХ, **16**, 1202 (1946).
 92. Л. Л. Коновалова, В. Ф. Усть-Кацкинцев, ЖОХ, **30**, 246 (1960).
 93. С. П. Мискидъян, ЖФХ, **36**, 2247 (1962).
 94. N. Zinin, Bull. phys. matém. de l'Acad. St. Petersb., **10**, 346 (1852).
 95. A. W. Hofmann, Berg., **1**, 26, 27 (1868).
 96. I. N. Bechler, J. Сумегтап, С., **129**, 4158 (1958).
 97. Н. С. Курнаков, Собрание избранных работ, т. I, М., 1938.
 98. Н. К. Воскресенская, Н. С. Курнаков, Изв. АН СССР, отд. матем. и естеств. наук, **1936**, 439.
 99. Н. К. Воскресенская, Учен. зап. Саратовск. ун-та, **4**, вып. 3, 227 (1927).
 100. С. П. Мискидъян, ЖОХ, **26**, 1016 (1956); **28**, 276 (1958).
 101. T. Yanagimoto, Rev. phys. chem. Japan, **24**, (1954).
 102. J. N. Bachter, J. Сумегтап и др., J. Chem. Soc., **1956**, 659.
 103. М. П. Диапов, Н. А. Трифонов, ЖОХ, **28**, 872 (1958).
 104. С. П. Мискидъян, ЖФХ, **33**, 1610 (1959); **34**, 802 (1960).
 105. С. П. Мискидъян, Укр. хим. журн., **27**, 727 (1961).
 106. С. П. Мискидъян, ЖФХ, **34**, 2661 (1960).
 107. Н. А. Трифонов и др., ЖФХ, **29**, 513 (1955).
 108. С. П. Мискидъян, Ф. Н. Козленко, Сообщ. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, **3**, 37 (1953).
 109. С. П. Мискидъян, Ф. Н. Козленко, И. А. Волина, ЖФХ, **33**, 2002 (1959).
 110. С. П. Мискидъян, ЖФХ, **34**, 157 (1960).
 111. Н. А. Трифонов, К. И. Самарина, Изв. Пермск. биол. н.-и. ин-та, **6**, 291 (1929).
 112. С. С. Кирилюк, С. П. Мискидъян, Изв. высш. учеб. завед., Химия и химич. технол., **3**, 1002 (1960).
 113. Я. А. Фиалков, Д. И. Музыка, Изв. сект. физ.-хим. анализа, **19**, 314 (1949).
 114. И. А. Шека, К. Ф. Карлышева, Укр. хим. журн., **20**, 247 (1954).
 115. С. П. Мискидъян, ЖОХ, **27**, 1755 (1957).
 116. Н. А. Мешуткин, ЖРФХ, **31**, 49 (1899).
 117. С. С. Кирилюк, С. П. Мискидъян, ЖФХ, **33**, 190 (1959).
 118. С. С. Кирилюк, С. П. Мискидъян, Укр. хим. журн., **25**, 312 (1959).
 119. С. П. Мискидъян, Т. Н. Гладышевская, ЖФХ, **36**, 1045 (1962).
 120. С. С. Кирилюк, С. П. Мискидъян, ЖФХ, **31**, 1714 (1957); **33**, 2787 (1959).
 121. А. Н. Бурмистрова, Характер диссоциации солей четырехзамещенного аммония в неводных растворителях. (Автореферат кандидатск. дисс.), Днепропетровск, Металлург. ин-т, 1953.
 122. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Харьков, 1959.
 123. А. И. Шатеншнейдер, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, М., 1960.
 124. Н. А. Измайлов, ЖФХ, **30**, 2164 (1956).