

И. А. ШЕКА

ПРИМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
В РАСТВОРАХ\*

Обнаружение явлений комплексообразования и установление состава комплексов непосредственно в растворах является одной из важнейших задач современной теории растворов и имеет большое значение для выяснения природы химической связи в комплексных соединениях.

Изучение процессов межмолекулярного взаимодействия в растворах привлекало и до настоящего времени привлекает внимание большого числа исследователей. Еще Д. И. Менделеев [1] неоднократно подчеркивал исключительную роль межмолекулярных взаимодействий в растворах. В дальнейшем русские и советские ученые разработали много новых физико-химических методов изучения образования комплексных соединений в растворах. К числу таких методов относятся в первую очередь изучение внутреннего трения (Курнаков, Жемчужный, Воскресенская), рефрактометрия двойных жидких систем (Глазунов, Аносов, Трифонов, Моргулев, Пущин), спектрофотоколориметрия растворов (Тананаев, Бабко), исследование комбинационного рассеяния света (Ландсберг, Мандельштамм, Бродский), криоскопия и определение молекулярного веса как метод физико-химического анализа (Удовенко, Фиалков, Музыка, Черкашин), определение поверхностного напряжения растворов (Трифонов, Мерцалин), температурного коэффициента удельной электропроводности как свойства (Клочко, Усанович), волюметрии растворов в ее новом варианте — методе атомных концентраций (Заславский, Яцимирский) и др.

При изучении взаимодействия веществ в растворах часто невозможно ограничиться исследованием какого-нибудь одного свойства данного раствора, так как отрицательные результаты, полученные одним методом, не всегда служат достаточным доказательством отсутствия взаимодействия веществ в растворе. В связи с этим при физико-химическом анализе растворов необходимо исследовать возможно больше свойств, при помощи которых можно было бы обнаружить взаимодействие исследуемых веществ в растворах и определить состав полученных соединений.

Мы попытались применить метод определения диэлектрических постоянных и диэлектрической поляризации для физико-химического анализа тройных систем: растворов, состоящих из двух взаимодействующих веществ, в третьем — растворителе, с которым эти вещества не реагируют.

Попытки установить связь между диэлектрической постоянной или

\* Доложено на V Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений в Киеве 25 мая 1950 г. на вечернем заседании.

поляризацией и процессами комплексообразования в растворах предпринимались неоднократно.

Еще в 1910 г. Д. Добросердов [2], сторонник химической теории растворов Д. И. Менделеева, распространял представления об образовании в растворе нестойких соединений растворенного вещества с растворителем на объяснение аномальной величины диэлектрической постоянной двойных систем неассоциированных органических жидкостей.

По мнению Добросердова, максимумы или минимумы кривых, выражают зависимость диэлектрических постоянных от состава, отвечают составу комплекса, образующегося в растворе.

Гипотеза Добросердова, что основной причиной аномального диэлектрического поведения смесей является химическое взаимодействие, чрезвычайно интересна и во многом подтверждается. Однако его работа носит чисто качественный характер.

Это же можно сказать и о работе В. Я. Красильникова [3], который исследовал диэлектрические постоянные двойных систем, состоящих из аллилового горчичного масла и диэтиланилиса, а также аллилового горчичного масла и этиланилина. Автор указывает, что в первой из систем зависимость диэлектрической постоянной от состава выражается прямой линией, подобно тому как это наблюдается для изотерм плотности и вязкости этой же системы. Для второй системы было найдено, что изотерма диэлектрической постоянной имеет два максимума и один минимум, соответствующий сингулярным точкам других свойств. Никаких выводов, кроме этих аналогий, автор не сделал.

В тройных системах Шретцен и Лорен [4] сделали попытку использовать диэлектрические постоянные для исследования взаимодействия соединений в растворах. Указанные авторы нашли, что в бензольных или эфирных растворах некоторых органических соединений, как, например, фенола и хинолина, динитрофенола и анилина, пиццолла и пиридина и др., на кривых диэлектрической постоянной — состав обнаруживаются характерные точки — изломы кривой или максимумы, которые, по мнению авторов, отвечают составу соединений, образующихся в растворах. Авторы приходят к выводу, что при помощи диэлектрической постоянной можно обнаружить кислотный и основной характер веществ в отсутствии воды, так как образующиеся соединения ведут себя, подобно солям.

Последняя работа интересна как попытка применения диэлектрических постоянных для исследования взаимодействия веществ в растворах. Однако выполненная почти качественно, без теоретических обоснований и без подтверждения полученных результатов другими физико-химическими методами для этих же систем, работа не получила дальнейшего развития.

В последние годы для изучения природы химической связи и строения молекул много внимания было уделено изучению диэлектрической поляризации различных соединений и определению их дипольных моментов.

При определении дипольных моментов молекул было найдено, что в ряде случаев наблюдаются повышенные значения дипольных моментов и диэлектрической поляризации растворенных веществ по сравнению с дипольным моментом и поляризацией, полученными для тех же соединений в газообразном состоянии. Повышенные значения поляризации и дипольного момента обычно относили за счет межмолекулярного взаимодействия компонентов, за счет образования новой координационной связи. На основании изучения поляризации растворов многие из исследователей нашли, что в некоторых двойных системах, состоящих из органических жидкостей или их растворов в индифферентном растворителе, происходит образование молекулярных соединений.

Метод исследования взаимодействия веществ в растворах, примененный Ирном и Глестоном [5], состоял в том, что определяли диэлектрическую поляризацию одного из компонентов в растворе другого. Полученную таким путем поляризацию, экстраполированную на бесконечное разведение, сравнивали с поляризацией вещества, определенной в индифферентном растворителе или в индивидуальном состоянии. Из этих данных, на основании закона действующих масс, были вычислены константы неустойчивости молекулярных соединений, образующихся в растворе.

Это положительная сторона их метода.

Существенным недостатком такого способа изучения межмолекулярного взаимодействия в растворах является совершенно произвольное допущение, что при взаимодействии двух веществ в индифферентном растворителе образуются соединения эквимолекулярного состава (1 : 1). Из такого произвольно принятого состава соединений авторы вычисляют константу его неустойчивости.

Для других типов реакций уравнения, предлагаемые авторами [5], не пригодны. Это же относится и к работам Хемика, Норриса и Сэттона [6], а также Фью и Смита [7].

Таким образом, при помощи метода, примененного упомянутыми авторами, можно только констатировать взаимодействие между компонентами в растворе, судить же о составе соединений нельзя.

Помимо указанных имеется еще ряд работ, в которых авторы, на основании исследования диэлектрической поляризации двойных и тройных систем, делают заключение об образовании в растворах соединений между компонентами системы. К ним относятся работы Кескера и Керена [8], Файрброзера [9] и др. Однако нам неизвестны работы, в которых диэлектрическая поляризация применялась бы для установления состава соединения в растворе.

В настоящем сообщении мы сделали попытку применить при физико-химическом анализе растворов диэлектрическую постоянную и поляризацию. Основанием для этого послужило наблюдение, что диэлектрическая поляризация комплексных соединений всегда выше суммы поляризации компонентов, входящих в комплексную молекулу.

Для иллюстрации последнего заключения приведем несколько примеров. Известно, что дипольные моменты комплексных соединений галогенидов алюминия с органическими веществами всегда превышают сумму моментов молекул, входящих в состав комплексного соединения. Увеличение дипольного момента составляет 5,3—5,6 D [10]. Подобное явление наблюдается и на комплексных соединениях треххлористого галлия, увеличение дипольного момента у которых доходит до 4,7 D [11].

В соединениях четыреххлористого и четырехбромистого олова с этиловым эфиром, ацетоном, бензальдегидом, бензонитрилом и ацетофеноном прирост дипольного момента составляет от 2,5 до 5,0 D [12].

Аналогичные явления имеют место и у комплексных соединений галогенидов бериллия, бора, титана, мышьяка, сурьмы и др.

Еще более резкая картина наблюдается при сопоставлении не дипольных моментов, а поляризации реагирующих веществ с поляризацией комплексных соединений. Опытная диэлектрическая поляризация комплексов в очень многих случаях превосходит вычисленную в десятки раз, а прирост поляризации  $\Delta P$  (отклонение от вычисленной по правилу смешения) достигает 500—1500 см<sup>3</sup>.

Как велико возрастание поляризации различных комплексных соединений галогенидов металлов с органическими молекулами, можно видеть из данных, приведенных в табл. 1. Одновременно с этим следует отметить,

Таблица 1\*

Соединение	$P$ -диэлектрическая поляризация комплекса	$P_1 + P_2$ — поляризация компонентов до реакции	$\Delta P$ — увеличение диэлектрической поляризации
	в см <sup>3</sup>		
BeCl <sub>2</sub> · 2(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O . . . . .	1020	125	895
BF <sub>3</sub> · (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O . . . . .	540	73	467
BCl <sub>3</sub> · (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O . . . . .	820	80	740
BCl <sub>3</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN . . . . .	1330	380	950
AlCl <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub> . . . . .	1005	95	910
AlCl <sub>3</sub> · орто - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClNO <sub>2</sub> . . . .	2050	500	1550
AlBr <sub>3</sub> · (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O . . . . .	980	100	880
AlBr <sub>3</sub> · C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	645	65	580
TiCl <sub>4</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN . . . . .	835	400	435
SnCl <sub>4</sub> · 2(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO . . . . .	1350	435	915
SnCl <sub>4</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN . . . . .	1000	472	528
GaCl <sub>3</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN . . . . .	1650	375	1275

\* В табл. 1 величины диэлектрической поляризации  $P$  заимствованы из работ различных авторов и представляют экспериментальные данные, отнесенные к бесконечному разведению.  $P_1 + P_2$  — поляризация компонентов до реакции, вычисленная из поляризации отдельных соединений, входящих в состав комплексной молекулы. Величины последних также взяты из литературных источников и справочников.

что из растворов, в которых данное растворенное вещество имеет повышенный дипольный момент (по сравнению с моментами, определенными в газообразном состоянии или же в индифферентном растворителе), во многих случаях удается выделить в кристаллическом состоянии комплексное соединение. Таковы, например, соединения диоксана с галогенидами мышьяка, сурьмы [13] и алюминия [14].

Из приведенных примеров и многих подобных им, а также из сопоставления отклонений от аддитивности диэлектрической поляризации соединений и свойств соединений, исследованных другими методами физико-химического анализа, следует, что повышенные значения диэлектрической поляризации соединений являются следствием химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем или растворенных веществ в индифферентном растворителе. Следовательно, по отклонению экспериментально найденной диэлектрической поляризации от вычисленной по правилу смешения можно судить о процессах межмолекулярного взаимодействия и определять состав полученных комплексных соединений в растворах.

Предлагаемый метод определения состава комплексных соединений в растворах по изменению диэлектрической поляризации основывается на том, что при образовании комплексного соединения типа AB, AB<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>B и т. д. между реагирующими молекулами возникает координационная связь за счет электронной пары атома-донора, способного проявлять дополнительную валентность, и атома-акцептора, могущего принимать

электроны. Поскольку химическая связь между обоями связующими атомами в возникающей комплексной молекуле образуется посредством обобществления электронной пары, принадлежавшей ранее только одному из атомов, на атоме-доноре возникает положительный заряд, а на атоме-акцепторе — отрицательный. Возникающая связь оказывается сильно поляризованной, что и проявляется в большой диэлектрической поляризации комплексного соединения.

В качестве типичного примера можно указать на взаимодействие треххлористого бора с диэтиловым эфиром, приводящее к образованию комплексного соединения  $\text{BCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

$\cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ;  $\text{BCl}_3$  — неполярное соединение, диэтиловый эфир обладает дипольным моментом, равным 1,48 D, а образовавшееся соединение  $\text{BCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  оказывается сильно полярным, с дипольным моментом 5,98 D.

Диэлектрическая поляризация соединения  $\text{BCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  равна  $820 \text{ см}^3$  [15], а сумма поляризаций  $\text{BCl}_3$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  равна  $80 \text{ см}^3$ . Таким образом, прирост поляризации, обусловленный комплексообразованием, составляет  $740 \text{ см}^3$ .

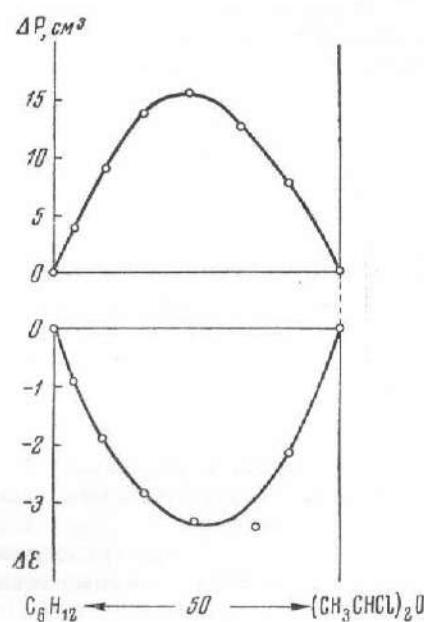
Изменения поляризации при образовании комплексных соединений оказывается также на диэлектрической постоянной растворов этих соединений, так как между диэлектрической постоянной и поляризацией существует известная связь. Поэтому можно было бы ожидать, что для исследования процессов комплексообразования в растворах наравне с диэлектрической поляризацией можно пользоваться и диэлектрической постоянной.

Однако при этом следует иметь в виду, что диэлектрическая постоянная смеси изменяется не только благодаря химическим процессам, происходящим в растворах, но также и по другим причинам, в частности из-за изменения объема, происходящего иногда при смешении растворов.

Ввиду этого в растворах, где процессы скатия или расширения при смешении отсутствуют или незначительны, как, например, в разбавленных растворах, кривые состав —  $\Delta P$  и состав —  $\Delta \epsilon$  имеют одинаковый характер. В концентрированных же растворах, где помимо химических процессов существенную роль могут играть еще и физические факторы, кривые состав —  $\Delta P$  и состав —  $\Delta \epsilon$  могут иметь даже различный вид, как это наблюдается в некоторых двойных системах (например, ацетон — циклогексан, ацетон — четыреххлористый углерод и циклогексан — дихлордиэтиловый эфир) (фиг. 1).

Диэлектрическая поляризация, следовательно, является более строгим и более точным свойством, чем диэлектрическая постоянная, так как при определении поляризации учитывается удельный объем раствора.

Для подтверждения высказанных выше взглядов и сравнения результатов изучения процессов комплексообразования по диэлектрическим



Фиг. 1. Система циклогексан—дихлордиэтиловый эфир. Отклонения диэлектрических постоянных  $\Delta \epsilon$  и поляризации  $\Delta P$  от вычисленных по правилу смешения

постоянным и поляризации с данными, полученными классическими методами исследования, мы подвергли изучению ряд систем, ранее уже исследованных другими методами. Всего было изучено свыше 30 систем. Объектами наших исследований были тройные системы, состоящие из взаимодействующих компонентов А и В в растворителях, с которыми растворенные вещества не реагируют. Часть из них приведена ниже.

Метод исследования тройных систем состоял в том, что определяли диэлектрическую поляризацию ряда смесей растворов компонентов А и В одинаковой концентрации в индиферентном растворителе и затем вычисляли величины отклонений полученной диэлектрической поляризации от вычисленной по правилу смешения. Повышенные значения диэлектрической поляризации по сравнению с вычисленной относили за счет образования в растворе комплексного соединения, а положение максимума отклонений поляризации на кривых  $\Delta P$  — состав принимали соответствующим составу комплексного соединения.

Для определения поляризации мы измеряли диэлектрические постоянные и удельные веса растворов изомолярной концентрации. Определение диэлектрических постоянных проводили по методу биений на волне 301,3 м.

Общую поляризацию  $P_2$  растворенных веществ в растворах изомолярной концентрации вычисляли по формуле

$$P_2 = \frac{1000}{n} \left[ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - K \cdot d \right] + [M_1 a + M_2 b],$$

где  $n$  — молярность раствора;

$\epsilon$  — и  $d$  — соответственно, диэлектрическая постоянная и удельный вес раствора;

$K$  — удельная диэлектрическая поляризация растворителя;

$M_1$  и  $M_2$  — молекулярные веса растворенных веществ;

$a$  и  $b$  — их доли в растворе (сумма равна единице).

Полученные результаты позволяют сделать следующие заключения.

1. Отклонение диэлектрической поляризации от аддитивной величины в системах, состоящих из веществ, способных вступать в реакцию, и растворителя, является следствием химического взаимодействия этих веществ. Поэтому по отклонению диэлектрической постоянной или поляризации от величины, вычисленной по правилу смешения, можно судить о наличии комплексообразования и составе комплексов, находящихся в растворах.

2. Следует пользоваться не абсолютными значениями диэлектрической постоянной или поляризации, а отклонением от величины, вычисленной по правилу смешения, так как только отклонение от аддитивности позволяет судить о составе соединения в растворах. Применение же абсолютных значений свойств, например, диэлектрической постоянной, как это делали Шретцен и Лорен [4], часто приводит к неудовлетворительным результатам, так как максимум на кривых  $\epsilon$  — состав обычно бывает размыт, слабо выражен и смещается в сторону компонента с большей диэлектрической поляризацией или диэлектрической постоянной.

Примером может служить система  $\text{SnBr}_4 - \text{CH}_3\text{CN}$  в бензоле.

Из фиг. 2 видно, что в системе  $\text{SnBr}_4 - \text{CH}_3\text{CN} - \text{C}_6\text{H}_6$  максимумы на кривых  $P$  — состав и  $\epsilon$  — состав слабо выражены и не дают возможности судить о комплексообразовании в растворе и тем более о составе образующегося соединения. В то же время на кривых  $\Delta P$  — состав и  $\Delta\epsilon$  — состав максимумы отклонений определенно соответствуют соединению состава  $\text{SnBr}_4$ .

$\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . Ссылки на образование такого соединения имеются в монографии Пфейфера [16].

3. Во всех исследованных до сих пор системах отклонение экспериментально найденной диэлектрической поляризации от аддитивно вычисленной положительно. Отрицательные значения  $\Delta P$  не наблюдаются.

Максимум отклонений диэлектрических постоянных в большинстве случаев совпадает с максимумом отклонений поляризации. Однако в двойных системах иногда наблюдаются отрицательные значения отклонений диэлектрических постоянных, что может быть связано с изменением объемов растворов при их смешении, а также с изменением степени ассоциации составляющих компонентов.

Полученные диаграммы состав —  $\Delta P$  и состав —  $\Delta \epsilon$  могут быть приведены к трем типам:

1) диаграммы  $\Delta P$  — состав и  $\Delta \epsilon$  — состав представляют собой прямые линии, что указывает на отсутствие комплексообразования в растворе;

2) диаграммы с резко выраженным максимумом, свидетельствующем об образовании в растворе прочного соединения; максимум на кривых соответствует составу соединения;

3) диаграммы с подъемом в средней части кривой и размытым максимумом; в этом случае в растворе образуется непрочное соединение, частично диссоциирующее на составляющие компоненты.

К первому типу кривых относятся диаграммы, отражающие случаи, когда между компонентами системы не образуется химического соединения и молекулярное состояние компонентов не изменяется.

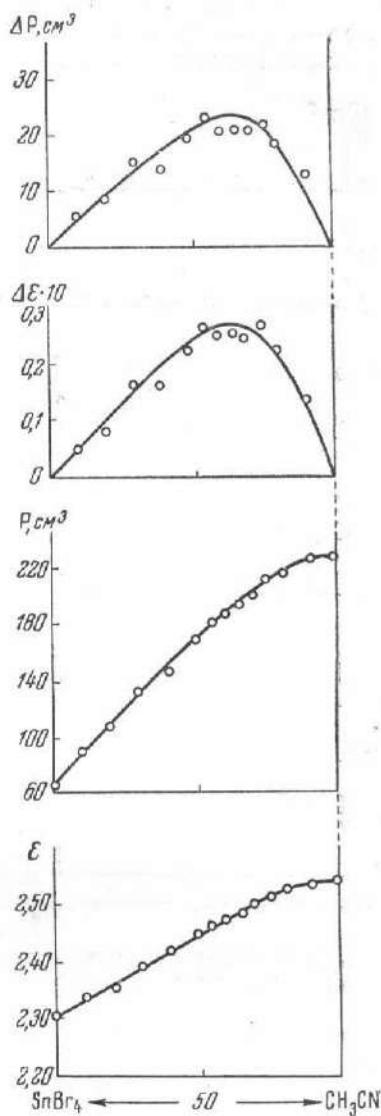
Типичным примером может служить исследованная нами тройная система аллиловое горчичное масло — пиридин в бензоле (фиг. 3).

Как видно из приведенной диаграммы, прямые линии, выражающие  $\Delta P$  — состав и  $\Delta \epsilon$  — состав, указывают на отсутствие взаимодействия в растворе.

Исследование этой же системы в отсутствии растворителя другими методами физико-химического анализа [17, 18] также привело к заключению, что аллиловое горчичное масло не взаимодействует с пиридином.

В качестве подобного примера можно также привести двойную систему, состоящую из бромистого этилена и хлороформа, для которой Ирп и Глестон [5] определили диэлектрические постоянные.

Ко второму типу кривых, т. е. к таким, которые указывают на обра-



Фиг. 2. Система четыреххлористое олово — адтонитрил в бензоле

зование в растворе прочного комплексного соединения, относятся диаграммы систем с бромистым алюминием  $\text{AlBr}_3 - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$  и  $\text{AlBr}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$  в бензоле,  $\text{AlBr}_3 - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{AlBr}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  и  $\text{AlBr}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  в сероуглероде, а также такие системы, как  $\text{JCl}$  — пиридин и  $\text{JCl}$  — хинолин в хлороформе, аллиловое горчичное масло — анилин, аллиловое горчичное масло — пиридин в бензоле и др. Как видно из графиков (фиг. 4 и 5) [19—24], максимумы отклонений  $\Delta P$  — состав и  $\Delta\varepsilon$  — состав во всех системах соответствуют образованию в растворах соединений состава 1 : 1. Ранее все эти соединения были выделены в кристаллическом состоянии, и, кроме того, существование части из них было доказано при помощи термического анализа.

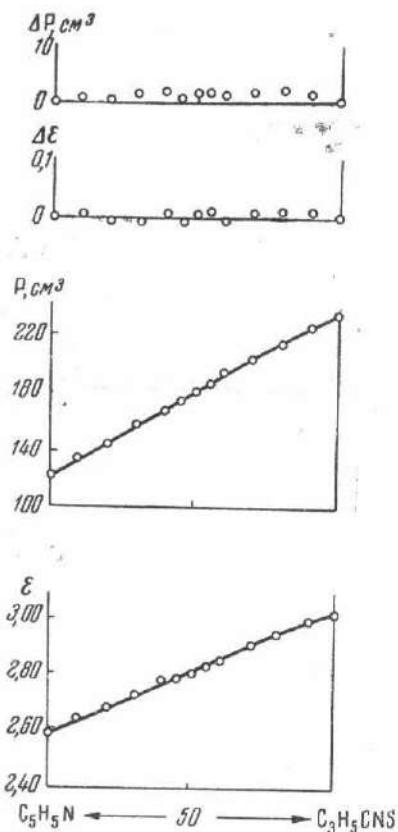
Максимумы на кривых  $\Delta P$  — состав и  $\Delta\varepsilon$  — состав в этих системах точно соответствуют дистентикам, полученным при термическом анализе.

Небезынтересно отметить, что применение метода диэлектрической поляризации позволило обнаружить и установить состав комплексного соединения бромистого алюминия с нитрометаном, до настоящего времени неизвестного. Четкий максимум на кривой  $\Delta P$  — состав и  $\Delta\varepsilon$  — состав (фиг. 6), точно отвечающий эквимолекулярному отношению, указывает на соединение состава  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ .

Все примеры, приведенные выше, относятся к соединениям состава  $\text{AB}$ . Максимумы на кривых  $\Delta P$  — состав четко соответствуют этим соединениям. Следует отметить, что такие же хорошо выраженные максимумы имеют диаграммы, относящиеся и к соединениям типа  $\text{AB}_2$ . Это показано на тройных системах галогенидов олова с бензофеноном, ацетоном, ацетонитрилом, диэтиловым эфиром и другими, для которых характерны соединения типа  $\text{AB}_2$ . В качестве примера можно привести взаимодействие четырехбромистого олова с ацетофеноном в бензоле, в результате которого образуется соединение  $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$  (фиг. 7).

Третий тип кривых  $\Delta P$  — состав или  $\Delta\varepsilon$  — состав характеризуется заметным подъемом в средней части кривой и размытым максимумом. Особенность этого типа взаимодействия состоит в том, что в растворе образуются непрочные соединения, в большей или меньшей степени диссоциирующие на составляющие их компоненты.

Примером этого типа соединений может служить система, образованная хлористым иодом и диоксаном в четыреххлористом углероде. На диаграммах  $\Delta P$  — состав и  $\Delta\varepsilon$  — состав (фиг. 8) имеются ясно выраженные максимумы отклонений экспериментально найденных величин диэлектрической постоянной и поляризации от вычисленных по правилу смеси. Эти максимумы отвечают молекулярному отношению 1 : 1, т. е.

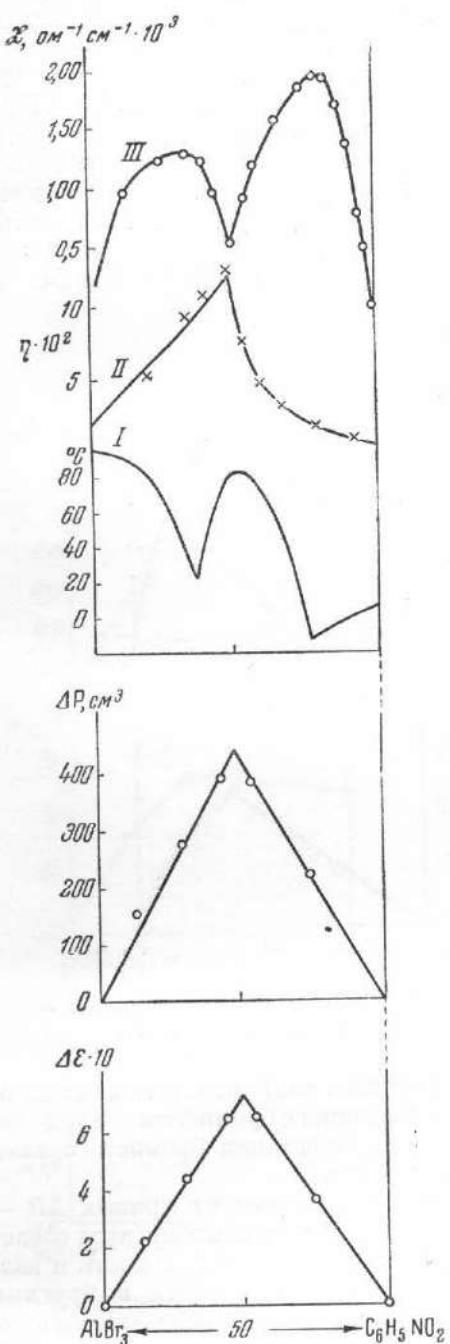


Фиг. 3. Аллиловое горчичное масло — пиридин в бензоле

ва с ацетофеноном в бензоле, в результате которого образуется соединение  $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$  (фиг. 7).

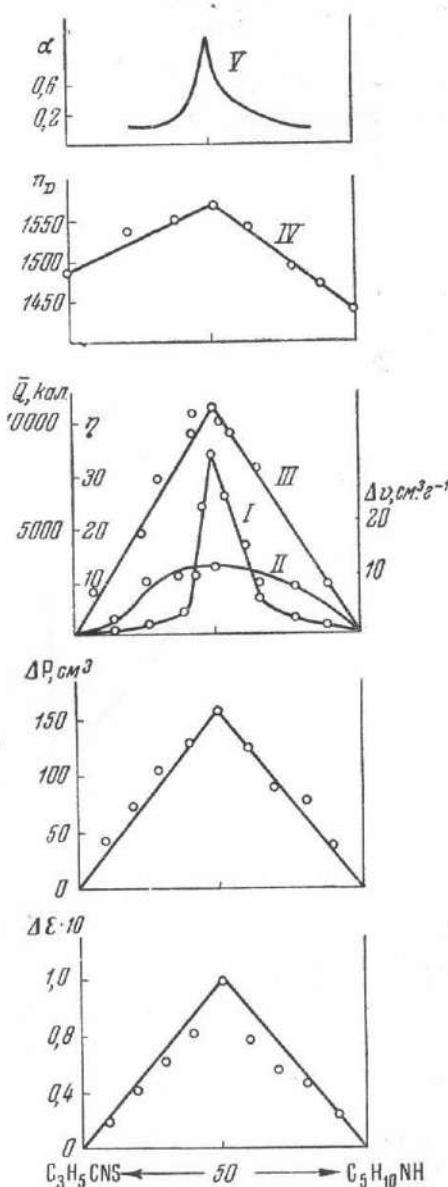
Третий тип кривых  $\Delta P$  — состав или  $\Delta\varepsilon$  — состав характеризуется заметным подъемом в средней части кривой и размытым максимумом. Особенность этого типа взаимодействия состоит в том, что в растворе образуются непрочные соединения, в большей или меньшей степени диссоциирующие на составляющие их компоненты.

Примером этого типа соединений может служить система, образованная хлористым иодом и диоксаном в четыреххлористом углероде. На диаграммах  $\Delta P$  — состав и  $\Delta\varepsilon$  — состав (фиг. 8) имеются ясно выраженные максимумы отклонений экспериментально найденных величин диэлектрической постоянной и поляризации от вычисленных по правилу смеси. Эти максимумы отвечают молекулярному отношению 1 : 1, т. е.



Фиг. 4. Отклонение диэлектрических постоянных  $\Delta\epsilon$  и поляризации  $\Delta P$  системы бромистый алюминий — нитротолуол в сероуглероде.

I — плавкость [19]; II — вязкость; III — удельная электропроводность [20] системы  $\text{AlBr}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ .

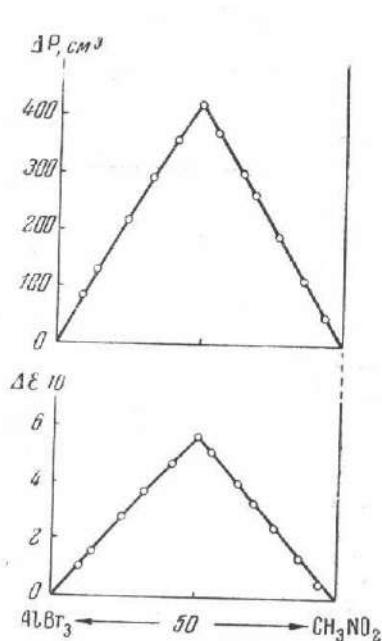


Фиг. 5. Отклонение диэлектрических постоянных  $\Delta\epsilon$  и поляризации  $\Delta P$  системы аллиловое горчичное масло — пищеридин в бензоле.

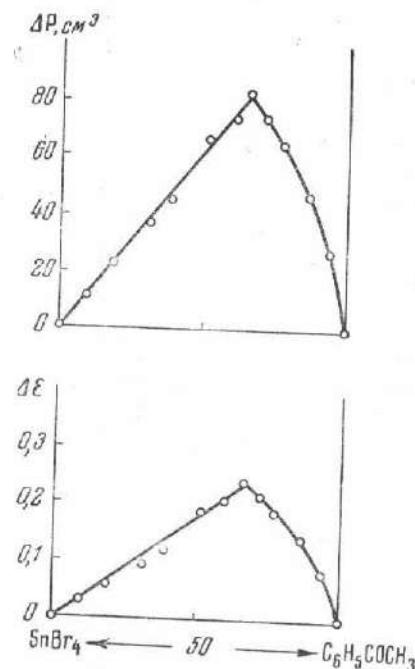
I — вязкость [21]; II — отклонение удельных объемов [22]; III — теплота смешения [23]; IV — показатель преломления [23]; V — температурный коэффициент вязкости системы аллиловое горчичное масло — пищеридин [24].

соответствуют соединению  $\text{JCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Однако малая величина прироста поляризации  $\Delta P$ , а также размытый максимум на кривых  $\Delta P$  — состав и  $\Delta\varepsilon$  — состав указывают на непрочность этого соединения. Сделанное нами по виду диаграммы заключение о непрочности соединения  $\text{JCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  находится в полном согласии с данными, полученными при исследовании условий получения этого соединения препаративным путем [25].

К этому же типу кривых относится и исследованная нами [26] по предложенному методу система  $\text{AlBr}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  в сероуглероде. Размытый максимум на кривых состав —  $\Delta P$  (фиг. 9) и малая величина поляризации указывают, что в растворе образуется непрочное соединение



Фиг. 6. Бромистый алюминий — нитрометан в бензоле



Фиг. 7. Четырехбромистое олово — ацетофенон в бензоле

$\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . Это находит свое подтверждение, например, в малом тепловом эффекте взаимодействия бромистого алюминия с бромистым этилом (по измерениям И. Н. Лебедева [27], теплота сольватации бромистого алюминия бромистым этилом равна 3,65 ккал/моль).

Из приведенного материала видно, что максимумы на кривых  $\Delta P$  — состав и  $\Delta\varepsilon$  — состав тройных систем соответствуют комплексным соединениям, состав которых подтвержден ранее диаграммами плавкости и вязкости, температурными коэффициентами электропроводности и другими методами физико-химического анализа или же подтвержден выделением этих соединений в кристаллическом состоянии.

Положение максимума отклонений диэлектрических постоянных и поляризации от вычисленных величин не зависит от температуры. В этом отношении точки максимума  $\Delta P$  и  $\Delta\varepsilon$  обладают свойствами сингулярных точек.

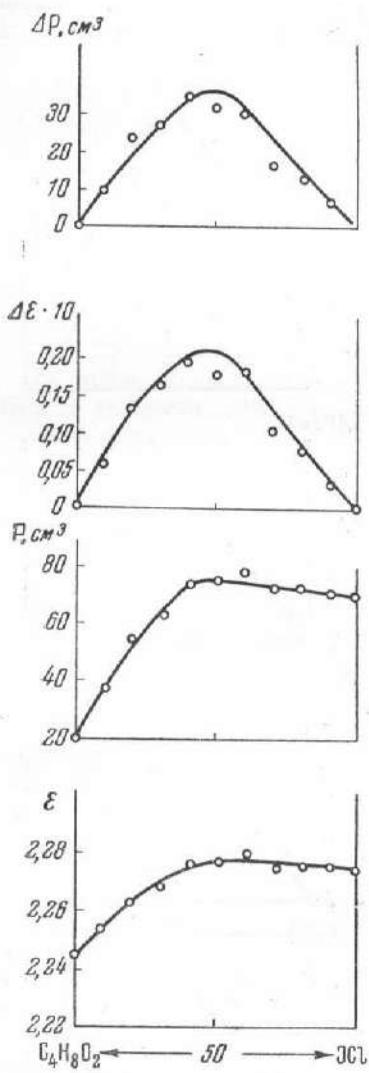
Максимумы на кривых  $\Delta P$  и  $\Delta\varepsilon$  — состав не изменяются с концентрацией, если в растворе находится одно прочное соединение. Если же между реагирующими компонентами образуется несколько соединений, то с изменением концентрации максимумы  $\Delta P$  и  $\Delta\varepsilon$  смещаются в сторону образо-

вания комплекса, наиболее устойчивого при данной концентрации. В качестве типичного примера может служить система уксусная кислота — пиридин в бензоле.

Для этой системы было найдено, что при малых концентрациях в растворе образуется соединение состава  $C_5H_5N \cdot CH_3COOH$ . С увеличением концентрации реагирующих веществ максимум на кривой смещается

в сторону образования соединения с большим содержанием уксусной кислоты. То же наблюдается и на других свойствах этих же растворов (удельные объемы, вязкость).

Отдельно следует рассмотреть кривые состав —  $\Delta P$  и состав —  $\Delta \epsilon$  системы бромистый алюминий — диоксан в бензоле. Эта система на кривых  $\Delta P$  — состав и  $\Delta \epsilon$  — состав обнаруживает два излома. Максимум отклонений  $\Delta P$  и  $\Delta \epsilon$  отвечает составу соединения  $AlBr_3 \cdot C_4H_8O_2$ . Второй излом кривой  $\Delta P$  ( $\Delta \epsilon$ ) — состав соответствует составу комплекса  $Al_2Br_6 \cdot C_4H_8O_2$  (фиг. 10).

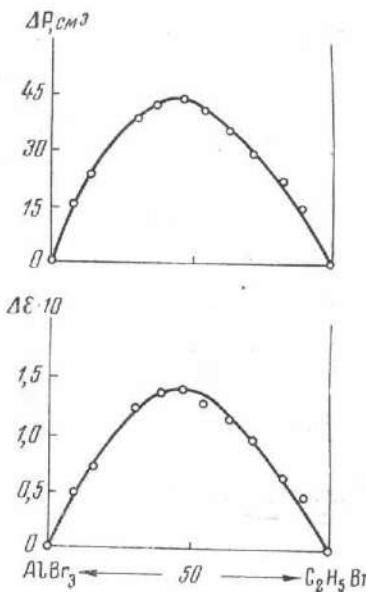


Фиг. 8. Хлористый иод — диоксан в четыреххлористом углероде

Для проверки полученных данных мы подробно исследовали взаимодействие бромистого алюминия с диоксаном. При этом удалось подтвердить препаративным путем образование обоих указанных комплексов. Оказалось, что соединение  $Al_2Br_6 \cdot C_4H_8O_2$  довольноочно прочно, плавится с разложением при  $237-240^\circ$ , растворимость его в бензоле  $0,8-1,0\%$ .

Второе соединение  $AlBr_3 \cdot C_4H_8O_2$ , соответствующее максимуму на диаграммах  $\Delta P$  — состав и  $\Delta \epsilon$  — состав, плавится при  $114,5^\circ$ .

Кроме этого, из раствора бромистого алюминия в диоксане удается

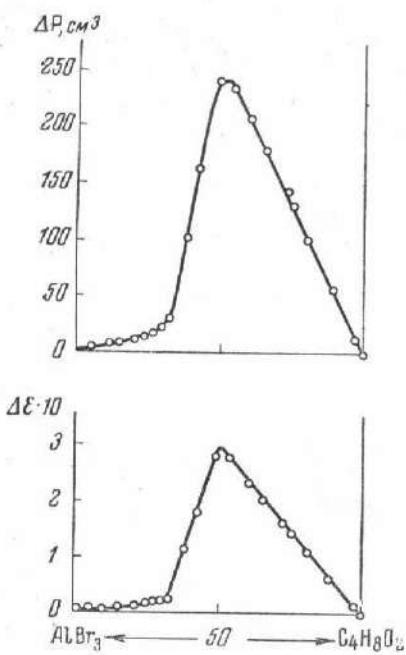


Фиг. 9. Бромистый алюминий — бромистый этил в сероуглероде

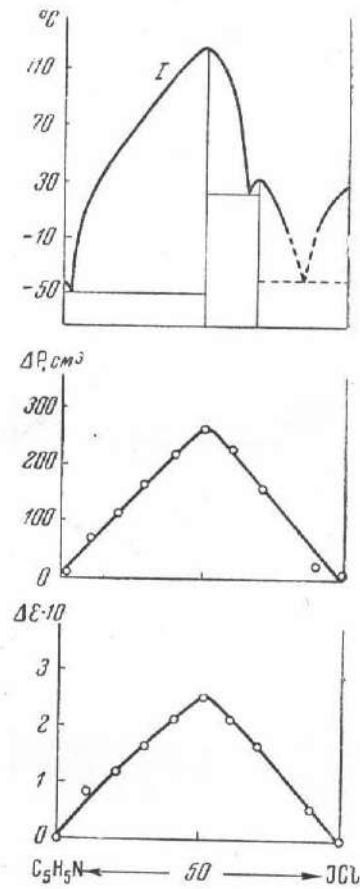
выделить третье соединение  $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Это соединение уже раньше было получено Я. Ф. Меженным [28]. Соединение  $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  не прочно: одна молекула диоксана легко отщепляется при нагревании или под вакуумом. В бензольных растворах соединение  $\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  распадается на диоксан и комплекс  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Поэтому обнаружить его на кривой  $\Delta P$  — состав или  $\Delta\varepsilon$  — состав не удается.

Повидимому, вторая молекула диоксана присоединяется к комплексному соединению  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  за счет поляризационного взаимодействия полярной молекулы комплекса и неполярной молекулы диоксана.

Сопоставление свойств соединений, получающихся при взаимодействии бромистого алюминия и диоксана, с полученными для них диаграммами  $\Delta P$  и  $\Delta\varepsilon$  позволяет сделать следующий вывод, имеющий, повидимому, общее значение: на



Фиг. 10. Бромистый алюминий — диоксан в бензоле



Фиг. 11. Отклонение диэлектрических постоянных  $\Delta\varepsilon$  и поляризации  $\Delta P$  системы хлористый иод — пиридин в хлороформе.

I — диаграмма плавкости системы  $\text{ICl} - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

диаграммах  $\Delta P$  и  $\Delta\varepsilon$  отчетливо обнаруживаются такие соединения, образование которых связано с изменением валентного состояния связующих атомов, т. е. комплексные соединения с координационной связью. Наличие такой связи, как указывалось выше, приводит к повышенным значениям диэлектрической поляризации соединения, значительно отличающимся от аддитивных. Соединения же сольватного типа, обусловленные действием вандерваальсовых сил, на кривых  $\Delta P$  — состав и  $\Delta\varepsilon$  — состав, повидимому, не обнаруживаются.

Этот вывод относится и к системе хлористый иод — пиридин в хлоро-

форме. На диаграмме состояния  $\text{JCl} - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , по исследованиям Я. А. Филакова и И. Д. Музыки [29], имеются две дистектические точки — одна резко выраженная, соответствующая прочному соединению  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{JCl}$ , которое легко может быть получено препаративным путем, и вторая — слабо выраженная дистектика, отвечающая малоустойчивому соединению  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot2\text{JCl}$ . В полном согласии с этими данными находятся и наши наблюдения. На кривых  $\Delta P$  — состав и  $\Delta\varepsilon$  — состав хорошо обнаруживается только соединение  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{JCl}$  (фиг. 41).

Присоединение второй молекулы хлористого иода, которое заметно на диаграмме плавкости, обязанное, повидимому, поляризационному взаимодействию сильно полярной комплексной молекулы  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{JCl}$  с молекулой хлористого иода, на кривой  $\Delta P$  — состав не обнаруживается, возможно, вследствие распадения комплекса  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot2\text{JCl}$  в растворе на  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{JCl}$  и  $\text{JCl}$ .

В заключение следует отметить, что настояще исследование, насколько нам известно, является первой попыткой применить диэлектрическую поляризацию для исследования образования и состава комплексных соединений в растворах по методу непрерывных изменений Остромысленского — Джоба.

Из приведенных исследований и сопоставления полученных результатов с данными для тех же систем, полученными при помощи других физико-химических методов определения состава комплексных соединений в растворе видно, что предлагаемый метод в первом приближении дал удовлетворительные результаты.

Изучение диэлектрической поляризации растворов показывает, что этот метод является достаточно тонким, позволяющим обнаруживать незначительные взаимодействия между компонентами системы, если эти взаимодействия связаны с изменением валентного состояния связующих атомов в комплексной молекуле.

Настоящий метод исследования растворов может быть с успехом применен для установления комплексообразования в неэлектропроводных или малоэлектропроводных средах. По степени резкости максимума можно судить об устойчивости образовавшегося соединения в растворе.

## ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен вопрос о возможности применения диэлектрической поляризации для установления процессов комплексообразования и определения комплексных соединений в растворах.

2. Сопоставление результатов настоящего исследования с данными, полученными для тех же систем при помощи других методов физико-химического анализа, показывает, что предлагаемый метод дал удовлетворительные результаты, и определение отклонений диэлектрической поляризации от аддитивной величины может служить методом физико-химического анализа растворов.

3. Предлагаемый метод дает возможность обнаружить на диаграммах  $\Delta P$  — состав и  $\Delta\varepsilon$  — состав такие соединения, образование которых связано с изменением валентного состояния связующих атомов, т. е. комплексные соединения с координационной связью. Соединения, образованные в результате вандерваальсового взаимодействия, на диаграммах  $\Delta P$  и  $\Delta\varepsilon$ , повидимому, не обнаруживаются.

4. Вид кривых  $\Delta P$  — состав и  $\Delta\varepsilon$  — состав зависит от соединений, образующихся в растворах. Положение максимума определяет состав комплексного соединения.

Высокие значения прироста диэлектрической поляризации и острые

максимумы на кривых  $\Delta P$  — состав соответствуют образованию прочных комплексов в растворах.

Малая величина прироста поляризации и размытый максимум на кривых  $\Delta P$  — состав характерны для соединений непрочных, в большей или меньшей степени распадающихся в растворе на составляющие компоненты.

При отсутствии комплексообразования между растворенными компонентами прирост поляризации или диэлектрической постоянной равен нулю, и кривые  $\Delta P$  — состав и  $\Delta \epsilon$  — состав совпадают с осью абсцисс.

Институт общей и неорганической  
химии АН УССР  
Лаборатория комплексных соединений

### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев. Соч., т. 3, Л., Госхимиздат, 1934, и т. 4, Л., ОНТИ, Химтеорет., 1937.
2. Д. Добросердов. Исследование диэлектрической постоянной смесей. Казань, 1910.
3. В. Я. Красильников. ЖФХ, 1944, 18, 174.
4. A. Chretien et P. Laurent. C. r., 1932, 195, 792; P. Laurent. C. r., 1934, 199, 582; 1935, 201, 554.
5. D. Eager a. S. Glassston. J. Chem. Soc. (London), 1935, 1709.
6. D. L. Hammick, A. Norris a. L. E. Sutton. J. Chem. Soc. (London), 1938, 1755.
7. A. V. Few a. J. W. Smith. J. Chem. Soc. (London), 1949, 2781.
8. P. A. McCusker a. B. C. Curran. J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 614.
9. F. Fairbrother. J. Chem. Soc. (London), 1945, 503.
10. Н. А. Шека. ЖФХ, 1940, 14, 340; 1942, 16, 99; W. Nesprital. Z. phys. Chem., 1932, B., 16, 153.
11. H. Ulich u. G. Neupane. Z. phys. Chem., B, 1941, 49, 284.
12. H. Ulich, E. Hertel u. W. Nesprital. Z. phys. Chem., B, 1932, 17, 21; Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина. Химическая связь и строение молекул. М.—Л., Госхимиздат, 1946, стр. 323.
13. C. Kelley a. R. Cusker. J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 1307.
14. И. А. Шека и К. Ф. Карлышева. ЖОХ, 1951, 21, 833.
15. W. Nesprital. Z. phys. Chem., B, 1932, 16, 153.
16. P. Pfeiffer. Organische Molekülverbindungen, 1927, 224.
17. Н. С. Куриаков и С. Ф. Жемчужный. ЖРФХ, 1912, 44, 1975.
18. Я. А. Фиалков и И. Д. Музыка. Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1949, 19, 314.
19. Б. Н. Меншуткин. ЖРФХ, 1909, 41, 1053.
20. М. А. Клочко. Изв. АН СССР, сер. химическая, 1937, 641.
21. Н. С. Куриаков и С. Ф. Жемчужный. ЖРФХ, 1912, 44, 1972.
22. В. Я. Аносов и С. А. Погодин. Основные начала физико-химического анализа. Изд. АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 146.
23. В. Я. Аносов, см. Н. С. Куриаков. Введение в физико-химический анализ. М.—Л., Изд. АН СССР, 1940, стр. 422.
24. В. Я. Аносов и С. А. Погодин, см. [22], стр. 530—531.
25. H. Reinboldt u. R. Bouy. J. prakt. Chem., 1931 (2), 129, 237.
26. И. А. Шека и З. А. Шека. ДАН СССР, 1950, 73, 739.
27. Н. Н. Лебедев. ЖФХ, 1948, 22, 1505.
28. Я. Ф. Меженный. ЖОХ, 1946, 16, 447.
29. Я. А. Фиалков и И. Д. Музыка. ЖОХ, 1948, 18, 1205.