

В. А. ПЛОТНИКОВ, Н. Н. ГРАЦНАПСКИЙ

О СОЕДИНЕНИЯХ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ С БЕНЗОЛОМ И КСИЛОЛОМ

В присутствии даже незначительных количеств бромистого алюминия бурно идет в бензоловом растворе реакция бромирования, которая в отсутствие бромистого алюминия протекает весьма медленно.

По мнению Густавсона и Менделеева «механизм этой поучительной реакции основывается на способности вступать в соединения с углеводородами» [1].

Образованием промежуточных комплексных соединений Густавсон объяснил и синтез по Фриделю—Крафту [2], но выделить комплексы в кристаллическом виде ему не удалось. По мнению В. А. Плотникова [3] при синтезах, по Фриделю и Крафту, образуются тройные промежуточные комплексы. Вступая в состав внутренней координационной сферы тройных комплексов, молекулы переходят в активное состояние, которое можно назвать преддиссоциацией. Такие промежуточные комплексы большей частью бывают весьма неустойчивы, и только в редких случаях удается выделить промежуточное тройное комплексное соединение в кристаллическом виде.

Так, например, В. А. Плотникову удалось выделить кристаллическое индивидуальное химическое соединение $AlBr_3 \cdot C_6H_5Br \cdot H_2S$, которое при разложении водой образует этиловый меркаптан почти с теоретическим выходом (3). Легче выделяются комплексы двойные, образование которых предшествует образованию тройных комплексов.

По мнению Густавсона, такое двойное соединение бромистого алюминия с бензолом выделяется в виде масла при пропускании бромистого водорода в бензоловый раствор бромистого алюминия [4]. Но Фридель и Крафтс доказывали, что выделяемая Густавсоном маслянистая жидкость не представляет химического соединения, так как состав ее меняется в зависимости от условий получения [5]. Каблукон и Саханов, на основании термического анализа, также пришли к заключению, что бромистый алюминий не образует соединений ни с бензолом, ни с толуолом, ни с ксилолом; но эти авторы не приводят никаких экспериментальных данных [6].

Чтобы разрешить этот спор, Б. Н. Меншуткин измерил температуры кристаллизации для систем бромистый алюминий—бензол, бромистый алюминий—ксилол и нашел на каждой кривой только одну экзетику. Выделяющиеся из раствора кристаллы, по анализу Меншуткина, представляют чистый бромистый алюминий. Из своих опытов Меншуткин сделал вывод, что бромистый алюминий не образует химического соединения ни с бензолом, ни с ксилолом.

Между тем, физико-химические исследования бензоловых растворов бромистого алюминия ясно указывали на существование в растворе комплексного соединения. Особенно убедительно доказывается существование комплексов исследованиями дипольных моментов [7]. На основании таких исследований Нешпиталь пришел к выводу, что в бензоловом растворе бромистый алюминий находится не в свободном состоянии, а в соединении с растворителем, быть может, в виде комплекса $AlBr_3 \cdot C_6H_6$ [8].

Чтобы иллюстрировать спорное положение вопроса, приведем еще выдержку из книги известного исследователя комплексных соединений Пфейффера: «Меншуткину удалось показать, что некоторые старые литературные данные ошибочны. По Меншуткину соединения ароматических соединений с $AlBr_3$ и $AlCl_3$ не существуют» [9].

В 1939—40 годах американский исследователь Норрис с сотрудниками опубликовали результаты трех докторских диссертаций, посвященных комплексным соединениям хлористого и бромистого алюминия с органическими веществами [10]. Авторы указывают, что исследование этих комплексов связано с исключительными экспериментальными трудностями и что все их попытки «приготовить комплексы определенного состава, содержащие только галогениды алюминия и углеводороды, остались безуспешными».

Как объяснить такое резкое расхождение во взглядах различных исследователей? Ответ на этот вопрос дает внимательное изучение работ Меншуткина, на которые ссылаются авторы, отрицающие существование комплексов.

Опыты Меншуткина неточны, потому что он измерял только температуры появления первых кристаллов; для решения же вопроса о существовании комплексного со-

единения необходимо проследить изменение температуры с течением времени до полной кристаллизации всего раствора.

Мы исследовали полные кривые охлаждения для систем, содержащих бромистый алюминий с бензолом, *m*- и *p*-ксилолами. Полученные нами кривые первых остановок, т. е. начала кристаллизации, приблизительно совпадают с кривыми Меншуткина, только Меншуткин не обратил внимания на мало заметный перегиб при 44,0% мол. AlBr_3 для системы с бензолом, между тем этот перегиб уже указывает на существование разлагающегося при плавлении комплекса.

На фигуре изображена полученная нами диаграмма состояния для системы $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Точка А соответствует температуре плавления чистого бензола, который по нашим измерениям плавится при $+5,48^\circ$. При охлаждении раствора на участке

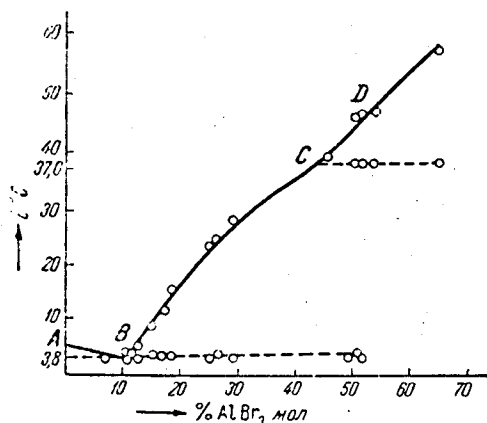


Диаграмма состояния системы бромистый алюминий—бензол

диаграммы *AB* при первых остановках кристаллизуется бензол, в точке *B* наблюдается вторая остановка, при которой раствор застывает в эвтектическую смесь при $3,8^\circ$. Эвтектическая смесь состоит из кристаллов бензола и комплекса $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, между тем как при отсутствии комплексного соединения, по общепринятому ошибочному мнению, смесь должна была бы состоять из бензола и AlBr_3 . На участке *BC* выделяются кристаллы комплекса, которые даже по внешнему виду отличаются от кристаллов AlBr_3 . Точка *C* соответствует инконгруэнтной температуре плавления комплекса $37,0^\circ$; при этой температуре комплекс разлагается на жидкий бензол и твердый AlBr_3 . На участке *BC* наблюдаются две остановки: при первой выделяются кристаллы комплекса, при второй—эвтектическая смесь комплекса и бензола такого же состава и при той же эвтектической температуре $3,8^\circ$, как и для участка *AB*. При 37° насыщенный раствор содержит 44,0% мол. AlBr_3 . При все более высоких концентрациях растворы кристаллизуются при температурах более высоких, чем 37° , и из раствора при начале кристаллизации выделяется уже не комплекс, а AlBr_3 , пока температура не упадет до 37° . Так как при исследовании кристаллов обыкновенно стараются вести кристаллизацию из концентрированных нагретых растворов, то, быть может, этим и объясняется то странное явление, что многочисленные исследователи бензоловых растворов бромистого алюминия не заметили выделения кристаллов комплекса, которые из растворов, насыщенных при температурах ниже 37° , выделяются уже в самом начале кристаллизации.

Точка *D* соответствует составу комплекса, т. е. 50% мол. AlBr_3 , на участке же *CD* раствор содержит бензола больше, чем требуется для образования комплекса, поэтому после выделения кристаллов комплекса начинается эвтектическая смесь бензола и комплекса, совершенно так же, как на участке *AB* и *BC*, при той же эвтектической температуре $3,8^\circ$.

Поэтому для участка *CD* наблюдаются три остановки: на первой выделяются кристаллы AlBr_3 , на второй, при 37° —комплекс и на третьей, при $3,8^\circ$ —эвтектика.

Из растворов, содержащих более 50% мол. AlBr_3 , на второй остановке при 37° также выделяется комплекс, но так как избытка бензола здесь нет, то весь раствор превращается в кристаллы комплекса при постоянной температуре 37° . Третья остановка на этом участке диаграммы появляются только случайно при 50—54% мол. AlBr_3 . Случайное появление третьих остановок в самом начале этого участка диаграммы объясняется тем, что бензол реагирует здесь с твердым AlBr_3 , обволакивая его кристаллы кристаллами комплекса.

Таблица 1

Данные термического анализа системы AlBr_3 —бензол

Содержание AlBr_3 в процентах ¹	Температура первых остановок в °C	Температура вторых остановок в °C	Температура третьих остановок в °C
0	5,48	—	—
6,26(19,68)	3,90	3,78	—
10,65(27,66)	4,20	3,78	—
11,53(30,85)	5,55	3,8	—
14,19(36,13)	8,98	4,2	—
15,99(39,21)	11,68	3,8	—
17,86(42,65)	15,62	3,8	—
24,80(53,0)	22,98	3,8	—
25,55(54,0)	24,38	3,8	—
28,76(58,0)	27,38	3,8	—
45,4 (74,0)	38,98	—	—
50,4 (77,7)	45,38	37,25	4,0
50,7 (77,9)	45,48	37,00	4,5
52,99(79,4)	46,88	37,00	4,0
62,2 (86,0)	57,38	37,00	—

¹ Первая цифра—молекулярные проценты, вторая в скобках—весовые.

Полученная нами диаграмма уже достаточно убедительно доказывает существование комплекса.

Нам удалось получить довольно чистые кристаллы комплекса и для анализа, несмотря на легкую его разлагаемость. Комплексы теряют кристаллосольватный бензол, даже при обыкновенной температуре. В вакууме при 15 мм через несколько минут комплекс превращается в бромистый алюминий.

Работая в герметически закрытом шкафчике, в парах совершенно сухого бензола, с большим трудом удалось нам получить препарат, который при анализе для брома и алюминия дал цифры, соответствующие 46% мол. AlBr_3 (вместо 50% теоретического). При отгонке бензола из довольно большого количества кристаллов (10 г) получаются для бензола цифры, близкие к теоретическим.

Кристаллы начинают плавиться при 37,0° с выделением бензола; при 45° исчезает последний кристаллик, в согласии с диаграммой состояния.

Рентгенографические исследования показали, что кристалл комплекса представляет куб с центрированными гранями, тогда как AlBr_3 принадлежит к гексагональной системе.

Анализы кристаллов, выделяющихся из растворов разных концентраций, дали результаты, вполне согласные с диаграммой состояния.

С *т* и *р*-ксилолом AlBr_3 образует соединения, вполне аналогичные соединению с бензолом. Взятый для работы *р*-ксилол плавился при 13,9°. Температура плавления эвтектической смеси *р*-ксилола и комплекса равняется 9,8°. Инконгруэнтная температура плавления комплекса с *р*-ксилолом равняется 31,2°. При этой температуре наблюдаются вторые остановки для всех концентраций выше 34,2% мол. AlBr_3 (см. табл. 2).

Таблица 2

Данные термического анализа системы AlBr_3 —*р*-ксилол

Содержание AlBr_3 в процентах ¹	Температуры первых остановок в °C	Температуры вторых остановок в °C	Температуры третьих остановок в °C
0	13,9	—	—
11,8(25,0)	9,8	—	—
21,1(40,0)	23,5	9,4	—
36,6(60,0)	32,6	31,1	10,0
42,1(65,0)	37,0	31,2	9,9
54,0(75,0)	44,7	31,2	9,7

¹ Первая цифра молекулярные проценты, вторая в скобках весовые.

При этих концентрациях в начале кристаллизации выделяется $AlBr_3$; при более низких концентрациях, начиная с 34,2% до эвтектической точки, из раствора кристаллизуется комплекс. При анализе кристаллов комплекса, найдено 69% вес. $AlBr_3$, по формуле $AlBr_3 \cdot C_6H_6$, требуется 71,6%.

Для системы с *m*-ксилолом для растворов с 31—59% вес. $AlBr_3$ найдены вторые остановки, указывающие на существование комплекса с инкогруэнтной температурой плавления 4,5°.

В выполнении экспериментальной части работы принимали участие В. И. Михайловская и П. Ф. Калюжная.

Институт общей и неорганической химии
Академии Наук СССР

Поступило
26.IV.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Основы химии, т. 1, 437 (1932).
2. Г. Густавсон, Органические соединения в их отношении к галоидным солям алюминия, Москва (1883).
3. В. А. Плотников, ЖРФХО 48, 189 (1916).
4. Г. Густавсон, ЖРХФО 22, 443 (1890).
5. Friedel et Crafts, Ann. Chim. Phys. 14, 40 (1888).
6. Каблуков и Саханов, ЖРФХО 41, 1755 (1909).
7. Ulich u. Nesbital, Z. Electrochem. 37, 559 (1931).
8. Nesbital, Z. phys. Chem. 16, 153 (1932).
9. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen 211 (1927).
10. Norris, J. Am. chem. Soc. 1298, 1428 (1940).