

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. А. ПЛОТНИКОВ, М. Л. КАПЛАН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФИРАТОВ ХЛОРИСТОГО И БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ

I. Вступление

Эфираты галогенидов алюминия уже привлекали к себе неоднократно внимание различных исследователей. Для разъяснения природы комплексобразования интересно сравнить хорошо изученные гидраты с эфиратами, так как молекула эфира построена по той же схеме, как и молекула воды с заменой атомов водорода на органические радикалы.

Эфираты галогенидов алюминия как по своей чрезвычайно большой теплоте образования, так и по своим химическим, а особенно электрохимическим свойствам, представляют весьма ценный материал для разъяснения структуры тех комплексов, которые галогениды алюминия образуют с органическими веществами.

Эфираты хлористого и бромистого алюминия интересны еще и потому, что они хорошо проводят ток в тех растворителях, которые по гипотезе Периста—Томсона относятся к числу «неионизирующих». Хотя число исключений из правила Периста—Томсона непрерывно возрастает, но даже и в настоящее время некоторые физико-химики переоценивают значение этой уже устаревшей гипотезы; поэтому отыскание новых электролитов для веществ с незначительной диэлектрической постоянной имеет большое значение для теории электролитных растворов.

II. Эфираты

Комплексное соединение бромистого алюминия с этиловым эфиром мы получали по способу В. А. Плотникова [1], получившего этот комплекс в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 47°. Сосудик с отвешенным количеством $AlBr_3$ соединялся изогнутой трубкой с другим сосудиком, в котором находился эфир. Пары эфира поглощались бромистым алюминием; при ретинии сначала образовывалась бесцветная жидкость, которая при дальнейшем поглощении эфира превращалась в массу бесцветных кристаллов, в согласии с приведенной ниже диаграммой состояния. Количество поглощенного эфира определялось взвешиванием полученных кристаллов.

Эфират хлорида алюминия был получен в первый раз Спенсером и Уокером [2] в виде темных кристаллов; температуры плавления авторы не приводят. Франкфортер и Даниэльс [3] выделили комплекс такого же состава из эфирного раствора в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 33—35°.

Мы приготовили эфират хлористого алюминия действием паров эфира на хлористый алюминий; получались бесцветные кристаллы с т. пл. 33—33,8°.

III. Термический анализ

При соединении с органическими веществами бромистый алюминий часто образует несколько комплексов различного состава. Чтобы решить вопрос о существовании эфирата $Al_2Br_6C_4H_{10}O$, мы исследовали диаграмму состояния системы бромистый алюминий—эфир в интервале концентраций от 5,21 до 29,1 и от 41,6 до 54,6% мол. эфира. Мы не определяли температур кристаллизации для других концентраций, так как полученные нами данные уже достаточно ясно указывают на отсутствие эфирата $Al_2Br_6C_4H_{10}O$, между тем, наблюдение температуры кристаллизации при более низких температурах потребовало бы более сложной аппаратуры, которой не было в на-

Таблица 1

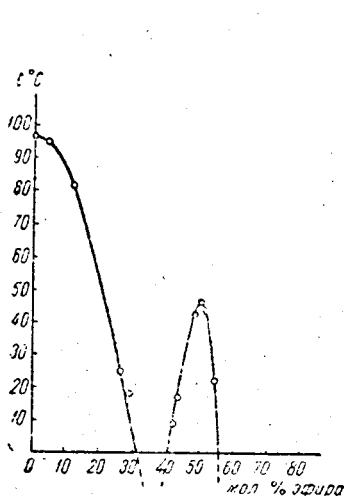
Мол. % эфира	Температура кристаллизации	Мол. % эфира	Температура кристаллизации
5,21	+95,0	41,6	+9,0
12,1	+82,0	43,7	+17,0
25,6	+25,0	49,3	+42,0
29,1	+18,0	50,0	+47,0
31,4	Меньше —5	51,4	+44,0
36,7	Меньше —5	54,6	+22,0

тем растворении. Но тем же соображениям мы ограничились наблюдениями температуры выделения первых кристалликов.

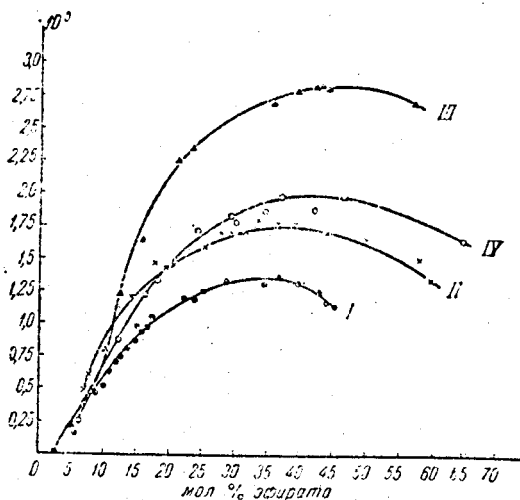
Как видно из табл. 1 и фиг. 1, исследованная нами система в указанных выше интервалах концентраций образует дистиллику при концентрации, соответствующей составу $AlBr_3 \cdot C_4H_{10}O$ и при температуре плавления комплекса 47°.

IV. Электропроводность

Диэлектрические постоянные брома, хлороформа и сероуглерода соответственно равны 3,2; 5,14; 2,61 [4]. Но, как неоднократно указывал В. А. Плотников, и для



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы бромистый алюминий—эфир



Фиг. 2. Кривые удельной электропроводности эфиров хлористого и бромистого алюминия: I—эфират $AlBr_3$ в бром; II—эфират $AlBr_3$ в хлороформе; III—эфират $AlBr_3$ в сероуглероде; IV—эфират $AlCl_3$ в бром.

гешет в с малой диэлектрической постоянной можно найти соответствующий электролит. Так, например, на основании опытов, давших отрицательный результат, Вальден [5, 3] признал, что бром не обладает диссоциирующей силой в согласии с его малой диэлектрической постоянной. Вывод этот был опровергнут В. А. Плотниковым, который нашел и для брома несколько весьма хороших электролитов [6].

В этой работе мы определили электропроводность двух новых «бромных» электролитов—эфиратов бромистого и хлористого алюминия.

Кривые удельной электропроводности на фиг. 2 для обоих эфиратов весьма сходны. На кривых наблюдается максимум около 35% мол. для эфирата бромид с уд. эле-

Таблица 2

Эфират AlBr_3 в броме		Эфират AlBr_3 в сероуглероде		Эфират AlBr_3 в хлороформе		Эфират AlCl_3 в броме	
мол. % эфирата	$\chi \cdot 10^3$	мол. % эфирата	$\chi \cdot 10^3$	мол. % эфирата	$\chi \cdot 10^3$	мол. % эфирата	$\chi \cdot 10^3$
2,50	0,010	5,5	0,23	7,0	0,49	6,1	0,27
5,80	0,166	10,5	0,81	8,0	0,61	12,2	0,88
7,00	0,391	12,8	1,24	14,1	1,20	16,3	1,22
9,62	0,488	16,2	1,64	17,5	1,56	18,0	1,32
10,2	0,528	21,0	2,25	17,7	1,31	24,2	1,70
11,10	0,645	23,0	2,34	19,1	1,41	29,3	1,80
12,20	0,711	35,5	2,70	20,2	1,44	30,0	1,76
12,25	0,711	39,0	2,82	25,3	1,56	34,6	1,84
12,90	0,77	42,1	2,87	27,6	1,71	37,2	1,96
13,80	0,821	42,7	2,85	29,0	1,70	41,7	1,86
14,90	0,865	43,4	2,80	31,8	1,70	46,6	1,96
15,20	0,980	57,3	2,70	33,2	1,80	65,0	1,64
16,60	0,964			36,3	1,76		
16,60	0,969			39,1	1,77		
17,30	1,06			44,0	1,79		
22,50	1,21			50,0	1,66		
23,90	1,17			58,0	1,50		
25,00	1,25			60,0	1,36		
29,00	1,32						
34,70	1,30						
36,70	1,35						
39,70	1,31						
43,60	1,24						
45,30	1,14						

электропроводностью $1,35 \cdot 10^{-3}$ и около 45,0% мол. с уд. электропроводностью $1,96 \cdot 10^{-3}$ для хлорида.

Удельная электропроводность бромных растворов эфирата бромистого алюминия возрастает с температурой в линейной зависимости.

Электропроводность некоторых растворов в хлороформе была измерена Плотниковым [7], Вальдемом [8], Сахановым [9], Велекиным [10] и Ганчем [11]. Почти все исследованные растворы обнаруживают лишь незначительную проводимость за исключением исследованных В. А. Плотниковым растворов эфиробромидов, удельная электропроводность которых при больших концентрациях достигает величины 0,02. В эфирате бромистого алюминия мы находим новый хороший электролит для хлороформного раствора.

Кривая удельной электропроводности и здесь образует максимум; он соответствует уд. электропроводности $1,77 \cdot 10^{-3}$ и концентрации около 39,0% мол. эфирата. Что касается третьего исследованного нами растворителя—сероуглерода, нам не удалось найти в литературе указаний на заметную проводимость каких-либо сероуглеродных растворов. Американские исследователи Кэвлер и Монре [12] выполнили большую работу по измерению удельного веса сероуглеродных растворов бромистого алюминия при разных концентрациях и температурах; в этой работе они делают заключение, что сероуглеродный раствор бромистого алюминия обнаруживает электропроводность, превышающую в 1000 раз электропроводность чистого сероуглерода. Но авторы не приводят никаких числовых данных и не сообщают, каким методом была определена электропроводность. Как известно, сероуглерод принадлежит к числу диэлектриков. Электропроводность же сероуглеродного раствора бромистого алюминия равняется незначительной величине— $1 \cdot 10^{-8}$. Таким образом, надо полагать, что эфират бромистого алюминия представляет собой первый и пока единственный сероуглеродный электролит. Но незначительной величине диэлектрической постоянной (2,6) из всех растворителей, образующих электролитные растворы, сероуглерод превышает только бензол, для которого диэлектрическая постоянная 2,2.

Наибольшая электропроводность сероуглеродного раствора эфирата AlBr_3 равна $2,87 \cdot 10^{-3}$ и соответствует концентрации около 45% мол.

Для всех описанных здесь растворов изменение удельной электропроводности со временем не превышает погрешности опыта.

Электропроводность хлористого и бромистого алюминия в эфире была измерена Плотиным и Городиным [13]. Так как ни эфир, ни $AlCl_3$, ни $AlBr_3$ в чистом виде тока почти не проводят, то надо полагать, что электропроводность эфирных растворов $AlCl_3$ и $AlBr_3$ объясняется образованием проводящих ток эфиратов. Максимальная удельная электропроводность достигает величин $1,0 \cdot 10^{-3}$.

Диэлектрическая постоянная эфира 4,4 [4]. Таким образом, эфираты $AlCl_3$ и $AlBr_3$ представляют хорошие электролиты и для эфира, несмотря на его малую диэлектрическую постоянную.

Приводим некоторые реакции, которые иллюстрируют то глубокое химическое взаимодействие, которое происходит при образовании комплекса:

1) Растворение эфира в броме сопровождается весьма значительным выделением тепла и образованием трибромида, при растворении же эфира в броме признаков химического взаимодействия не наблюдается [1].

2) При действии хлороформа на сероуглеродный раствор бромистого алюминия происходит обменная реакция и выпадает белый порошкообразный осадок хлористого алюминия, между тем, при растворении эфира в хлороформе выделения осадка не наблюдается [1].

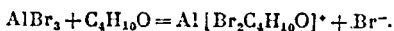
3) При действии сероуглерода на бромный раствор бромистого алюминия каждая капля сероуглерода реагирует почти со взрывом, образуя осадок комплекса $AlBr_3 \cdot CS_2$, тогда как при приливании сероуглерода к бромному раствору эфира бромистого алюминия никаких признаков химической реакции не замечается [1].

4) В присутствии бромистого алюминия бром вступает с бензолом в энергичную реакцию бромирования, на бензолый же раствор эфира бром не действует [1].

Параллельно с таким глубоким изменением в химических свойствах происходит превращение неполимеризованной молекулы бромистого алюминия в полимеризованную молекулу эфира: бромный и сероуглеродный растворы бромистого алюминия обнаруживают лишь весьма незначительную проводимость, тогда как растворы эфира хорошо проводят ток.

На глубокое изменение в электрохимических свойствах комплекса указывает также значительное возрастание дипольного момента: дипольный момент бромистого алюминия в расплавленном состоянии равен нулю [14], эфира 1,15 [4], эфира бромистого алюминия 6,59 [15].

Описанные здесь результаты измерений электропроводности подтверждают предложенную В. А. Плотиным еще в 1906 г. [16] координационную формулу эфира, по которой реакцию образования эфира можно выразить следующим уравнением:



Молекула эфира, вступая во внутреннюю координационную сферу, вытесняет атом брома, который переходит в состояние иона.

Образование органических бромидов при сухой перегонке комплекса [1] находится в полном согласии с приведенной выше формулой, по которой составные части первой координационной сферы находятся в особенно тесном взаимодействии.

Для полученных экспериментально чисел были вычислены по способу наименьших квадратов приведенные ниже уравнения кривых:

$$\begin{aligned} \text{Для эфира } AlBr_3 \text{ в броме} & \quad y = 7,73 x - 11,3 x^2 \\ & \quad \text{в сероуглероде} \quad y = 12,6 x - 13,8 x^2 \\ & \quad \text{в хлороформе} \quad y = 9,67 x - 11,4 x^2 \\ \text{Для эфира } AlCl_3 \text{ в броме} & \quad y = 8,8 x - 9,6 x^2 \end{aligned}$$

Через y обозначена удельная электропроводность, через x — молярная дробь эфира, которой мы заменили молярный процент для удобства вычисления.

Если отбросить 2—3 начальные точки в каждой кривой, остальные точки довольно хорошо укладываются на кривые. Величину y , вычисленные по уравнению кривых, в среднем отличаются на 3% от экспериментальных данных и не превосходят 7—9%.

В табл. 3 приводим экспериментальные и вычисленные данные, через Δ обозначена разность между этими числами.

Уравнения кривых удельной электропроводности, представляющие параболы, содержат два слагаемых с противоположными знаками. Положительное слагаемое, содержащее x в первой степени, пропорционально величине той электропроводности, которая появляется в системе вследствие растворения эфира. Отрицательное слагаемое показывает, что растворение эфира наряду с положительным вызывает и отрицательный эффект, величина которого пропорциональна квадрату концентраций.

Возможно, что приводит электрический ток молекулы мономерные, при увеличении же концентрации образуются молекулы димерные, не обладающие электролитическими свойствами.

Таблица 3

Мол. эфира AlBr_3 Мол. эфира AlBr_3 + мол. CS_2	$\chi \cdot 10$	y	Δ
0,162	1,64	1,68	+0,04
0,21	2,25	2,04	-0,22
0,23	2,34	2,17	-0,17
0,355	2,70	2,73	+0,03
0,39	2,82	2,82	0,0
0,421	2,87	2,86	-0,01
0,424	2,85	2,86	+0,01
0,437	2,80	2,87	+0,07
0,573	2,70	2,69	-0,01

Это предположение находится в согласии с опытами Вертинороха [17], который назвал для AlBr_3 в разбавленных эфирных растворах простой молекулярный гес.

Несмотря на то, что хлороформ и сероуглерод принадлежат к совершенно различным классам химических соединений, а бром представляет простое тело, кривые удельной электропроводности для всех трех растворителей имеют одинаковую форму, а удельная электропроводность одинакового порядка. Даже величины максимальной электропроводности весьма близки друг к другу.

ВЫВОДЫ

1. Исследована удельная электропроводность эфира бромистого алюминия в бrome, хлороформе и сероуглероде и эфира хлористого алюминия в бrome.

Кривые удельной электропроводности для всех четырех растворов имеют весьма сходную форму с образованием максимума. Максимумы соответствуют для эфира бромистого алюминия в бrome около 3,0% мол. и уд. эл. $1,35 \cdot 10^{-3}$, в хлороформе около 39,0% мол. и уд. эл. $1,77 \cdot 10^{-3}$, в сероуглероде около 45,0% мол. и уд. эл. $2,87 \cdot 10^{-3}$, для бромного раствора эфира хлористого алюминия около 45% мол. и уд. эл. $1,96 \cdot 10^{-3}$. При математической обработке по способу наименьших квадратов для всех четырех кривых получены уравнения параболы.

2. Частично была исследована диаграмма состояния для концентраций от 5,21 до 29,1 и от 41,6 до 54,6% мол. эфира.

Доказано отсутствие комплексного соединения $\text{Al}_2\text{Br}_6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$.

3. Эфиры представляют хорошие электролиты для трех растворителей, которые по теории Нернста-Томсона вследствие своей незначительной диэлектрической постоянной принадлежат к числу «неионизирующих». Оба эфира хорошо проводят ток в бrome, который, по мнению Вальдева [5], не обладает диссоциирующей силой.

Найден хороший электролит для сероуглерода, для которого до сих пор не было известно заметно проводящих ток растворов.

Институт Физический химии
Академии Наук СССР

Поступило
5. VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Plotnikow, Z. anorg. Chem. 56, 53 (1907).
2. Walker a. Spencer, J. Chem. Soc. 85, 1106 (1904).
3. G. B. Frankforter a. E. A. Daniels, J. Am. Soc. 37, 2563 (1915).
4. J. Dans u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker (1943).
5. Z. anorg. Chem. 25, 220 (1900).
6. W. Plotnikow, Z. phys. Chem. 48, 220 (1904); ЖРХО 45, 193 (1913); Плотников В. А., Рокотян В. Е., ЖРХО 47, 723 (1915); W. A. Plotnikow u. S. Jakubson, Z. phys. Chem. 138, 235 (1928); Плотников В. А., Якубсон С. И., ЖРХО, 5, 1337 (1935).
7. W. A. Plotnikow, Ber. 39, 1794 (1906); Z. Elektrochem. 19, 211 (1913).
8. P. Walden, Electrochemie nichtwässriger Lösungen 234 (1924).
9. Сахаров, Исследования по электропроводности неводных растворов (1913), Z. Elektrochem. 20, 529 (1914).

10. Wekekind u. Paschke, Ber. **44**, 3072 (1911).
 11. Hantzsch, Ber. **38**, 1045 (1905).
 12. Kavilera. Монрое, J. Am. Chem. Soc. **1**, 2421 (1928).
 13. Плотников В. А., Городинский В. И., Зап. Ин-та химии АН УССР, т. VIII, в. 1 (1941).
 14. Плотников В. А., Шка Н. А., Янкевич З. А., ЖОХ **6**, 876 (1939).
 15. W. Nesbital, Z. phys. Chem. **16**, 153 (1932).
 16. ЖРФ-ХО **39**, 163 (1907).
 17. Wertyporoch, Ber. **64**, В. 1369 (1931).
-