

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БРОМНЫХ РАСТВОРОВ АЦЕТАМИДА

В. А. Плотников и С. И. Якубсон

Научно-исследовательский институт химии ВУАН. Киев

Несмотря на незначительную величину диэлектрической постоянной брома, многие вещества при растворении в бrome подвергаются значительной ионизации и обнаруживают электропроводность такого же порядка, как типичные электролиты в водных растворах. Но те же вещества, которые обычно считаются хорошими электролитами, в бrome либо совсем нерастворимы, либо плохо проводят ток в бромном растворе (как например KBr)¹. В бромных растворах хорошими электролитами оказываются такие соединения, которые обычно с точки зрения водных растворов считаются не способными или мало способными распадаться на ионы. До сих пор для брома найдены такие электролиты: PBr_5 ², $SbBr_3$, $AlBr_3 \cdot CS_2$, $AlBr_3$, C_2H_5Br , JCl_3 ³ и PCl_5 . Среди них находится бензамид, исследованный В. С. Финкельштейном⁴. Между тем до сих пор остались, по независящим причинам, неопубликованными измерения электропроводности, уже произведенные А. Н. Ивановым в лаборатории В. А. Плотникова для простейшего кислотного амида — ацетамида.

Вследствие того, что электролит этот представляет большой интерес, мы измерили заново электропроводность его бромных растворов, а также некоторые его другие свойства.

Метод исследования

Для опытов мы пользовались чистым препаратом брома Kahlbaum. Бром сушился и перегонялся обычным способом⁵.

Кальбаумский препарат ацетамида в течение нескольких дней сушился над пятиокисью фосфора и определялась его точка плавления. Препарат плавился при $81^{\circ},5$. В прибор для электропроводности с неплатинированными электродами вливался сначала бром, а затем всыпался ацетамид. Дальнейшие изменения концентрации в одной и той же серии опытов достигались прибавлением из ампулы ацетамида.

Удельный вес раствора, для вычисления разведения и молекулярной электропроводности, определялся пикнометром.

С течением времени электропроводность почти не изменялась. Так, через сутки показания на мостике изменялись в пределах 5 мм (с 500,3 на 495,4). Измерения производились при $18^{\circ}C$.

Результаты измерений

Как видно из рис. 1 и табл. 1, с увеличением концентрации удельная электропроводность сначала возрастает, около 11% образует максимум, и затем постепенно уменьшается. Измерения доведены до 38% . При 41% раствор уже насыщен.

Максимальная удельная электропроводность для 10,6% равна 0,043 обр. ома. Таким образом электропроводность для этой системы для 11% раствора равна электропроводности 15%-ного водного раствора KCl.

Бензамид в броме, по данным Финкельштейна, обнаруживает максимальную удельную электропроводность, при 15% равную $2,04 \cdot 10^{-2}$, т. е. в 2 раза меньшую, нежели для бромного раствора ацетамида.

Табл. 2 содержит значения молекулярной электропроводности и соответствующих разведений раствора.

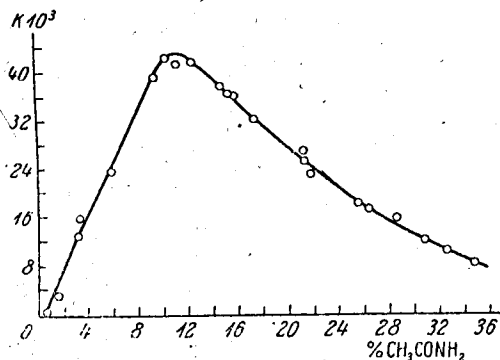


Рис. 1. Кривая удельной электропроводности.

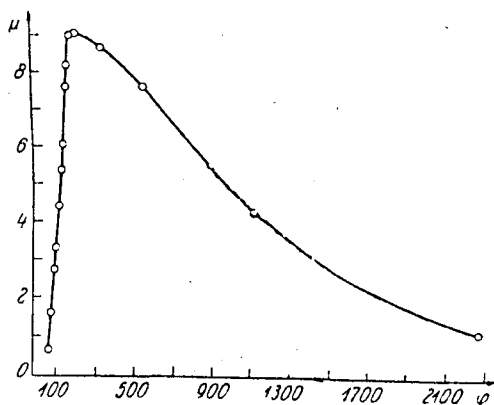


Рис. 2. Кривая молекулярной электропроводности.

Кривая молекулярной электропроводности (рис. 2) показывает максимум при разведении в 250 см³, после чего кривая быстро идет вниз. Максимальная величина молекулярной электропроводности равна 9,05.

ТАБЛИЦА 1

Удельная электропроводность. Температура опытов — 18° С.

CH ₃ CONH ₂ %	η · 10 ³	CH ₃ CONH ₂ %	η · 10 ³
0,84	0,54	16,0	36,4
1,7	3,72	17,34	32,2
3,15	16,0	21,45	28,0
3,37	12,8	21,57	25,2
6,07	23,9	22,06	23,1
7,52	37,6	25,74	18,2
9,5	39,8	26,3	17,5
10,69	43,3	28,81	16,0
11,39	42,0	30,93	12,0
12,5	42,1	32,82	10,6
14,9	38,0	35,21	8,57
15,31	36,6	37,27	7,37

С увеличением содержания CH₃CONH₂ раствор приобретает все большую и большую вязкость. Раствор, близкий к насыщению, представляет собой трудно подвижную прозрачную жидкость темнокрасного цвета.

ТАБЛИЦА 2

Молекулярная электропроводность бромных растворов ацетамида

φ	μ	φ	μ
2295	1,24	145,7	5,31
1146	4,27	137,8	4,44
589	7,54	119,0	3,33
360	8,60	118,9	2,997
		116,8	2,7
225,8	8,99	106,1	1,93
206,0	8,92	104,3	1,83
193,3	8,12	100,4	1,61
178,8	7,53	96,34	1,16
155,2	5,9	91,72	0,68
151,7	5,55	90,98	0,67

Электролиз

При электролизе бромных растворов ацетамида с серебряным анодом покрытым осадком AgBr , на аноде выделяется бром в количестве, отклоняющемся от закона Фарадея на 10 — 30%. На катоде же выделялись кристаллы ацетамида.

Электродвижущая сила концентрационного элемента

Измерения производились в приборе U-образной формы с краном посредине и с пришлифованными трубками, в которые впаивались электроды.

В табл. 3 приведены величины концентраций в процентах в обоих коленах прибора и значение электродвижущей силы в милливольтх. Ток шел внутри прибора от большей концентрации ацетамида к меньшей.

Выкристаллизование ацетамида на катоде при электролизе концентрированного раствора и направление тока в концентрационном элементе показывает, что при прохождении через раствор электрического тока ацетамид переносится в направлении тока, так как образует ион с положительным зарядом.

Данные термического анализа

В добавление к электрохимическим исследованиям растворов CH_3CONH_2 в броме нами был также сделан термический анализ этой системы для того, чтобы выяснить физико-химическую природу электролита.

Криоскопические измерения этой системы были произведены В. С. Финкельштейном⁷ и доведены до концентраций 5,77% CH_3CONH_2 . Мы решили провести опыты как в пределах концентраций, взятых Финкельштейном, так и выше. Но во время работы обнаружилось, что лишь приблизительно до 11% можно было наблюдать момент кристаллизации раствора. Выше этой концентрации вязкость раствора становилась так велика, что раствор, погруженный в криостат, застывал в желеобразную массу. Поэтому нам удалось получить только две точки выше тех концентраций, которые были исследованы Финкельштейном.

ТАБЛИЦА 3

	$\overset{+}{C}_1$ в %	$\overset{-}{C}_2$ в %	E_x в mV
1 серия	$\begin{cases} 1,11 \\ 1,11 \\ 1,11 \\ 6,78 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,11 \\ 15,80 \\ 22,7 \\ 14,13 \end{cases}$	неизмер. мала 13 21,8 19
2 серия	$\begin{cases} 6,78 \\ 6,78 \\ 6,78 \\ 6,78 \end{cases}$	$\begin{cases} 18,65 \\ 22,38 \\ 24,71 \end{cases}$	26 32 35

Результаты наших измерений в той области, которая была исследована Финкельштейном, совпадают с его данными.

Наши наблюдения над более концентрированными растворами показывают, что 38% растворы кристаллизуются лишь на следующий день, более же концентрированные в тот же день.

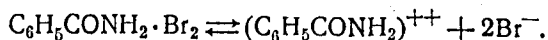
ТАБЛИЦА 4

Наши данные		Данные В. С. Финкельштейна		
CH_3CONH_2 %	Температура заморзания по термометру Бекмана	Δt	CH_3CONH_2 %	Δt
0,0	9,180	—	0,59	0,110
1,36	9,025	0,155	1,01	0,129
2,11	8,989	0,191	1,88	0,172
3,20	8,720	0,460	2,08	0,190
4,12	8,23	0,750	2,68	0,303
4,68	7,70	1,480	2,83	0,331
5,62	6,52	2,66	3,28	0,474
5,72	6,24	2,94	3,95	0,740
6,67	5,06	4,12	5,39	2,059
7,58	2,40	7,70	5,77	2,628
8,10	1,73	7,45	—	—

Выделившиеся кристаллы содержат примесь брома, который улетучивается при обыкновенной температуре. По удалении брома остается чистый ацетамид. Таким образом ацетамид выделяется из бромного раствора в неизменном виде, как это было указано еще Гофманом⁸.

Природа электролита

По мнению проф. В. С. Финкельштейна, исследовавшего бромные растворы бензамида, на ионы распадается дибромид бензамида. Электролитическая диссоциация происходит по уравнению:



Приведенные выше результаты показывают, что и в бромных растворах ацетамида образуются катионы $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)^{++}$, вполне аналогичные катионам $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2)^{++}$, существование которых В. С. Финкельштейн доказал числами переноса ионов⁹. На аноде из бромных растворов ацетамида, как из растворов бензамида, выделяется бром, так как на серебряном аноде при электролизе образуется бромистое серебро. Но ацетамид не образует кристаллического соединения с бромом. Конечно по аналогии с бензамидом можно допустить, что и ацетамид образует дибромид менее устойчивый, существующий только в растворе в виде сольвата. В большинстве случаев электролитическая проводимость объясняется образованием полимерных сольватов, которым часто на кривой электропроводности соответствует приблизительный расплывчатый максимум. Для бромных растворов бензамида максимум соответствует приблизительно 15% бензамида; по формуле $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2 \cdot 8\text{Br}$ требуется 15,9%; для ацетамида максимум соответствует приблизительно 11%, по формуле $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 6\text{Br}$ требуется 11%.

Мы думаем, что электропроводность исследованных нами растворов вероятнее всего объяснить образованием сольвата (пербромид) $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 6\text{Br}$, который находится в равновесии с бромом, ацетамидом, а также с другими бромидо-сольватами.

Так как бензол при смешивании с бромом образует гексабромбензол¹⁰, возможно, что в бромном растворе бензамида образуется дибромид гексабромбензамида $C_6H_5Br_6NH_2Br_2$.

По наблюдениям проф. В. С. Финкельштейна электропроводность исследованных растворов значительно меняется с течением времени, тогда как электропроводность исследованных нами растворов с течением времени не изменяется. Это существенное различие также говорит в пользу того, что при растворении в бромбензольное ядро вступает в химическое взаимодействие с бромом. Так как В. С. Финкельштейн измерял изменчивую электропроводность в самом начале реакции, возможно, что к бензольному ядру присоединилось только два брома; этим можно объяснить различие между числом 6 для ацетамида и 8 для бензамида. Присоединение же 6 атомов брома можно отнести на счет координатных валентностей азота или на счет второй и третьей пары валентностей кислорода.

Поступило в Редакцию
8 февраля 1935 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. anorg. Ch., 25, 220 (1900). — 2. Z. phys. Ch. 115, 303 (1925). — 3. Плотников, 48, 220 (1904); Ж. Р. Х. О. 45, 193 (1913); 47, 723 (1915). — 4. Плотников и Якубсон, Z. phys. Ch. A. 138, 235 (1928); Ж. Р. Ф. Х. О. 60, 1505 (1928). — 5. Z. phys. Ch. 121, 46 (1926) — 6. См. пред. сообщ. Ж. Р. Ф. Х. О. 45, 193 (1913); Z. phys. Ch. 84, 365 (1913) и др. — 7. В. С. Финкельштейн, Z. phys. Ch. 105, 10 (1923); Ж. Р. Ф. Х. О. 55, 84 (1923). — 8. Hofmann, Ber. 15, 413 — 9. Z. phys. Ch. 125, 229 (1927). — 10. Beilstein, A. 231, 189.