

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БРОМИДОВ ЛИТИЯ, РУБИДИЯ, СЕРЕБРА В БРОМЭТИЛОВОМ РАСТВОРЕ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ

В. А. Плотников и Е. Я. Горенбейн

Научно-исследовательский институт химии ВУАН, г. Киев

Электрохимия тройных систем, в состав которых входят бромистый алюминий, бромиды первой группы периодической системы и соответствующий растворитель, исследовались: В. А. Плотниковым и С. И. Якубсон — системы AlBr_3 — KBr в толуоле и ксилоле,¹ AlBr_3 — KBr в бензоле² AlBr_3 — KBr в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$;³ В. А. Плотниковым и В. А. Кикецом — AlBr_3 — KBr ;⁴ AlBr_3 — CuBr ; AlBr_3 — AgBr в бромистом этилене,⁵ В. А. Плотниковым и З. А. Янкелевич — AlBr_3 — CuBr в толуоле,⁶ В. А. Плотниковым, И. А. Шека и З. А. Янкелевич — AlBr_3 — бромиды лития, меди, серебра и для растворителя — бензол, толуол, ксилол;⁷ В. А. Плотниковым и Е. Я. Горенбейн — AlBr_3 — CuBr в бромистом этиле.⁸ Все эти исследования показывают, что бинарные системы, имеющие в своем составе бромистый алюминий (AlBr_3 — растворитель) или совершенно не проводят ток, или обладают ничтожной электропроводностью, как например AlBr_3 — C_6H_6 .⁹

Если же к бинарным системам прибавить соответствующий бромид первой группы периодической системы, то получается хорошо проводящая ток система, что указывает на образование сложных соединений, хорошо диссоциирующих на ионы.

Бромистый этил отличается от перечисленных выше растворителей тем, что уже бинарная система AlBr_3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ обладает значительной электропроводностью.¹⁰ Возникает вопрос, как влияет прибавка третьего компонента на такую систему, которая сама по себе обладает заметной электропроводностью.

Настоящая работа является продолжением наших исследований тройных систем с бромистым этилом.

Исходные вещества и метод работы

Бромистый этил Кальбаума очищался по обычному методу.¹¹ Бромистый литий перекристаллизовывался несколько раз, сушился в эксикаторе над фосфорным ангидридом и затем прокаливался в фарфоровой лодочке в токе водорода. Полученный LiBr был совершенно безводный и сохранялся в ампулах с притертыми пробками в эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Бромистое серебро¹² получали из неоднократно перекристаллизованного AgNO_3 и HBr , полученного действием воды на PBr_3 . Бромистое серебро сушилось и сохранялось в темноте. Бромистый рубидий Кальбаума сушился при температуре 150 — 180°C и сохранялся в ампулах с притертыми пробками, в эксикаторе. Бромистый алюминий готовился и очищался обычным способом и сохранялся в запаянных ампулах.

Электропроводность измерялась при температуре 18°C обычным методом — мостиком и телефоном.

Измерение производилось в сосуде с платиновыми электродами, покрытыми платиновой чернью. Сосуд был снабжен шлифованной пробкой. Растворение производилось в самом сосуде для электропроводности, причем вначале вводился расплавленный AlBr_3 , затем бромистый этил и наконец постепенно прибавлялся соответствующий бромид Li , Rb или Ag . Для определения электропроводности брались постоянные молекулярные соотношения AlBr_3 к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Вычисленные количества $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ прибавлялись из микробюретки и контролировались взвешиванием прибора.

Электропроводность

При измерении удельной электропроводности молекулярное соотношение бромистого алюминия к бромистому этилу для системы $\text{LiBr} - \text{AlBr}_3$ равнялось 0,289; для системы $\text{AgBr} - \text{AlBr}_3$ молекулярное соотношение AlBr_3 к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ менялось в таких пределах: 0,106, 0,223—0,234; 0,35—0,37. Для системы $\text{RbBr} - \text{AlBr}_3$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ расчет дается на весовые проценты, вследствие незначительной растворимости RbBr в растворе AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

Результаты измерений приведены в табл.

1—6.

Для сравнения электропроводности систем $\text{RbBr} - \text{AlBr}_3$ с $\text{KBr} - \text{AlBr}_3$ в бромэтиле мы приводим данные, полученные В. А. Плотниковым и С. И. Якубсон для системы $\text{KBr} - \text{AlBr}_3$ в этом же растворителе.¹³

Из приведенных данных в табл. 1—6 видно, что с прибавлением соответствующего бромида к раствору AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ удельная электропроводность растет, причем наибольшей электропроводностью обладает система $\text{AgBr} - \text{AlBr}_3$, при прочих равных условиях, затем следуют системы $\text{LiBr} - \text{AlBr}_3$, $\text{CuBr} - \text{AlBr}_3$,¹⁴ $\text{KBr} - \text{AlBr}_3$ ¹⁵ и наконец $\text{RbBr} - \text{AlBr}_3$ в бромэтиле.

Растворимость бромидов Li , K , Rb в растворе AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ совпадает с ростом удельной электропроводности этих систем, т. е. идет в таком порядке: $\text{LiBr} > \text{KBr} > \text{RbBr}$.

Отсюда можно заключить, что в растворе AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ растворимость бромидов щелочных металлов уменьшается по мере роста порядкового номера щелочного металла, а с уменьшением растворимости идет и уменьшение удельной электропроводности.

При одинаковом молекулярном соотношении бромидов элементов 1-й группы периодической системы к бромистому алюминию, удельная электропроводность падает с увеличением содержания бромистого этила, т. е. с разведением, что особенно наглядно передается кривыми 1, 2, 3 рисунка 1 для системы $\text{AgBr} - \text{AlBr}_3$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

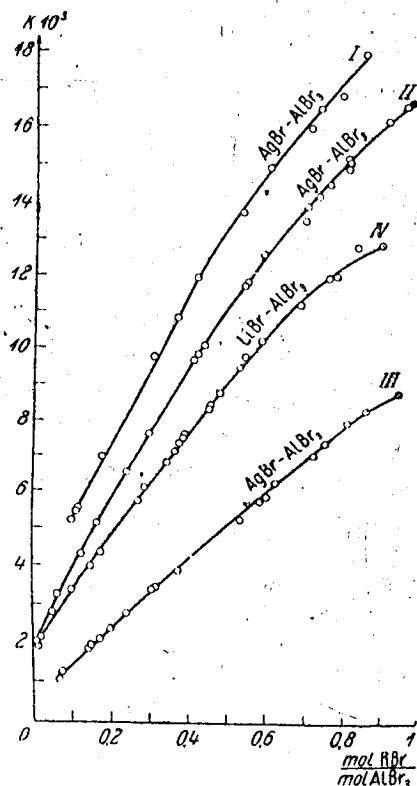


Рис. 1.

- I. $\frac{\text{mol AlBr}_3}{\text{mol C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 0,35-0,37;$
- II. $\frac{\text{mol AlBr}_3}{\text{mol C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 0,223-0,234;$
- III. $\frac{\text{mol AlBr}_3}{\text{mol C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 0,106;$
- IV. $\frac{\text{mol AlBr}_3}{\text{mol C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 0,289.$

На оси абсцисс отложено молекулярное соотношение $\frac{\text{mol RBr}}{\text{mol AlBr}_3}$, где R—обозначает Ag , Li , а на оси ординат—удельная электропроводность. Ход изображен—

ТАБЛИЦА 1

Электропроводность системы $\text{AlBr}_3 - \text{LiBr}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ Молекулярное отношение AlBr_3 к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,289$

№ серий	$\frac{\text{mol LiBr}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\text{K} \cdot 10^3$	№ серий	$\frac{\text{mol LiBr}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\text{K} \cdot 10^3$
5	0,017	2,04	2	0,382	7,63
5	0,046	2,74	6	0,385	7,51
5	0,098	3,33	4	0,449	8,39
4	0,158	4,25	3	0,455	8,45
4	0,177	4,75	7	0,475	8,84
5	0,184	4,72	2	0,519	9,58
10	0,225	5,34	9	0,528	9,90
6	0,237	5,47	2	0,587	10,37
4	0,249	5,79	7	0,689	11,14
5	0,344	6,58	11	0,760	11,94
4	0,357	7,21	10	0,779	11,9
10	0,372	7,47	11	0,839	12,78
			9	0,905	12,77

ТАБЛИЦА 2

Электропроводность системы $\text{AlBr}_3 - \text{KBr}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

№ серий	% AlBr_3	% KBr	$\text{K} \cdot 10^3$	№ серий	% AlBr_3	% KBr	$\text{K} \cdot 10^3$
I	30,52	0,38	2,63	II III	45,78 43,49	1,50	3,40
		0,58	2,79			0,59	2,54
		0,95	3,13			0,89	2,85
		1,27	3,32			1,56	3,57
		2,00	3,97			1,77	3,72
II	45,75 45,78	0,42	2,64	IV	52,63	2,03	3,95
		0,59	2,40			4,47	4,37
		0,82	3,12			0,39	2,73
		0,86	3,52			0,85	3,67
		1,08	3,36			1,87	4,24

ТАБЛИЦА 3

Электропроводность системы $\text{AlBr}_3 - \text{RbBr}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

№ серий	% AlBr_3	% RbBr	$\text{K} \cdot 10^3$	№ серий	% AlBr_3	% RbBr	$\text{K} \cdot 10^3$
I	37,01 36,98 36,89	0,028	1,64	II III	35,57 33,51 33,47	0,867	2,37
		0,115	1,80			0,242	1,34
		0,355	2,14			0,371	1,47
II	35,94 35,77 35,74 35,71 35,68	0,027	1,43	IV	33,39 33,29 37,57 37,52 37,39	0,615	1,71
		0,285	1,54			0,901	2,00
		0,383	1,74			0,130	1,47
		0,452	1,82			0,286	1,68
		0,638	2,00			0,64	2,15

ТАБЛИЦА 4

Электропроводность системы $\text{AlBr}_3 - \text{AgBr}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

Молекулярное отношение AlBr_3 к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,106$

№ серий	$\frac{\text{mol AgBr}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\text{K} \cdot 10^3$	№ серий	$\frac{\text{mol AgBr}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\text{K} \cdot 10^3$
19	0,063	1,09	1	0,373	3,86
1	0,138	1,94	7	0,543	5,30
17	0,142	2,02	17	0,590	5,75
19	0,167	2,16	17	0,754	7,50
7	0,193	2,38	17	0,813	8,10
1	0,234	2,82	17	0,863	8,40
7	0,303	3,42	7	0,954	8,87
7	0,317	3,51	—	—	—

ТАБЛИЦА 5

Молекулярное отношение AlBr_3 к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,223 - 0,234$

№ серий	$\frac{\text{mol AgBr}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\text{K} \cdot 10^3$	№ серий	$\frac{\text{mol AgBr}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\text{K} \cdot 10^3$
8	0,017	1,73	2	0,539	11,74
2	0,019	1,83	5	0,546	11,80
3	0,024	2,02	5	0,589	12,57
2	0,056	2,76	5	0,700	13,85
2	0,125	4,24	11	0,740	14,07
1	0,183	5,28	3	0,771	14,35
3	0,233	6,56	14	0,819	15,06
2	0,238	6,64	2	0,820	15,00
2	0,290	7,71	5	0,827	14,82
4	0,404	9,71	14	0,919	16,12
5	0,413	9,90	5	0,976	16,52
3	0,423	10,13	14	0,987	16,59

ТАБЛИЦА 6

Молекулярное отношение AlBr_3 к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,35 - 0,37$

№ серий	$\frac{\text{mol AgBr}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\text{K} \cdot 10^3$	№ серий	$\frac{\text{mol AgBr}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\text{K} \cdot 10^3$
6	0,102	5,19	12	0,549	13,66
4	0,111	5,38	6	0,609	14,87
12	0,114	5,45	12	0,728	15,82
6	0,175	6,97	2	0,747	16,46
6	0,289	9,79	2	0,809	17,20
12	0,371	10,85	2	0,866	17,97
6	0,420	11,89	—	—	—

Потенциал разложения

Определение вольтажа разложения производилось в сосудице с игольчатыми платиновыми электродами, впаянными в стеклянные трубки. При этом мы пользовались вольтметром с точностью 0,02 V, а гальванометром с точностью 10^{-7} А. Были исследованы растворы с концентрацией 0,0788 г LiBr, 4,9017 г AlBr₃ и 7,2819 г C₂H₅Br; 0,0468 г RbBr, 2,9672 г AlBr₃ и 4,3212 г C₂H₅Br; 0,2055 г AgBr, 3,401 г AlBr₃ и 6,3236 г C₂H₅Br.

Потенциалы разложения для систем LiBr—AlBr₃, RbBr—AlBr₃ и AgBr—AlBr₃ в C₂H₅Br соответственно равны: 2,00 V, 1,66 V и 1,3 V, как это наглядно видно из рис. 2.

Потенциалы же, вычисленные по формуле Томсона из термохимических данных для AlBr₃ $E = 1,76$ V, а для AgBr $E = 1,04$ V.

Сравнение величин теоретических с экспериментальными показывают, что потенциал разложения для систем с LiBr, RbBr больше подходит к потенциалу разложения AlBr₃, а для системы с AgBr потенциал разложения AgBr, что находится в полном соответствии с наблюдениями над катодным выделением металлов.

Выводы

1. Системы LiBr—AlBr₃, KBr—AlBr₃, RbBr—AlBr₃, CuBr—AlBr₃ и AgBr—AlBr₃ в бромистом этиле довольно хорошо проводят ток.

Максимальная удельная электропроводность для системы с AgBr $K = 17,96 \cdot 10^{-3}$, с LiBr $K = 12,77 \cdot 10^{-3}$, с CuBr $K = 8,22 \cdot 10^{-3}$, с KBr $K = 4,24 \cdot 10^{-3}$, с RbBr $K = 2,15 \cdot 10^{-3}$.

2. Электропроводность бромэтилового раствора бромистого алюминия возрастает с ростом концентрации соответствующего бромида первой группы периодической системы и падает с разведением.

3. По величине электропроводности исследованные тройные системы с бромистым этилом образуют такой убывающий ряд: AgBr, LiBr, CuBr, KBr, RbBr.

4. Дипольный момент не может характеризовать электрохимическую активность молекул растворителя.

5. При электролизе систем LiBr—AlBr₃, RbBr—AlBr₃ с C₂H₅Br — на катоде выделяется алюминий, а при электролизе системы AgBr—AlBr₃ с C₂H₅Br — серебро.

6. Потенциал разложения для системы с LiBr равен 2 V, с RbBr — 1,66 V, с AgBr — 1,3 V.

Поступило в Редакцию
3 марта 1935 г.

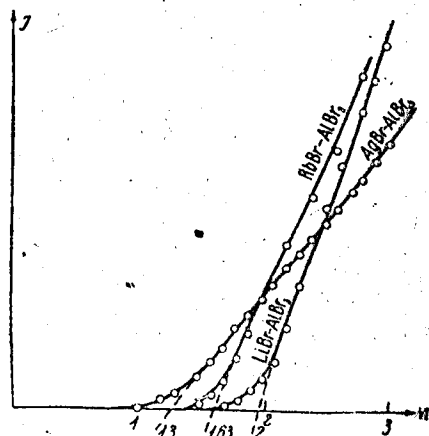


Рис. 2.