

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{AlBr}_3\text{—KBr}$ В БРОМИСТОМ ЭТИЛЕ

В. В. Плотников и С. И. Якубсон

Научно-исследовательский институт химии В. У. А. Н.

Как известно, раствор бромистого алюминия в бензоле обладает ничтожной величиной электропроводности; но если к этому раствору прибавить бромистого калия, то образуется хорошо проводящий раствор,¹ несмотря на малую диэлектрическую постоянную бензола, равную 2,26 при 19°. Бромистый же этил принадлежит к числу таких растворителей, в которых AlBr_3 проводит ток довольно хорошо.² Для ионизации AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ не требуется добавление активирующих электролитов. Естественно возникает вопрос, какие изменения произойдут в электрохимических свойствах проводящей ток системы $\text{AlBr}_3\text{—C}_2\text{H}_5\text{Br}$, если к ней прибавить KBr , который обуславливает появление электропроводности бромистого алюминия в таких растворителях, как бензол, толуол и ксилол.

Исходные вещества, методика работы и данные измерений

Бромистый этил, препарат Kahlbaum'a, сушился над хлористым кальцием. При перегонке брались фракции, перегонявшиеся в одной точке, и сохранялись в запаянных ампулах. Бромистый калий той же марки сушился при 250° и сохранялся в эксикаторе. Бромистый алюминий готовился нами обычным способом. Измерения производились обычным способом, описанным в прежних сообщениях.³ Electrodes платинировались.

В прибор вносился сначала бромистый алюминий, затем бромистый этил, а KBr постепенно всыпался из ампулы. Для каждой серии опытов отношение AlBr_3 к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ оставалось постоянным, и менялось лишь процентное соотношение KBr . Измерения производились при 18°. В табл. 1 даны значения удельной электропроводности для 4-х серий опытов, на кривой рис. 1 даны значения только двух серий (I и IV), в виду наложения кривых друг на друга.

Растворимость бромистого калия в растворе бромистого алюминия в бромистом этиле очень невелика. В то время, как при молекулярном соотношении AlBr_3 к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ приблизительно 0,322—0,374 растворяется CuBr 0,2 моля,⁴ — бромистого калия растворяется лишь 0,02 моля. На кривой удельной электропроводности по оси ординат отложены значения удельной электропроводности χ , а по оси абсцисс процентное содержание KBr в растворе AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. В табл. 2 приведены величины удельной электропроводности для раствора AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ с прибавкой и без прибавки KBr .⁵ Для сравнения выбраны опыты с весьма близким процентным содержанием бромистого алюминия.

¹ Zts. phys. Chem. A. 138, 251 (1928).

² Ж. Р. Х. О. 34, 466 (1902).

³ Zts. phys. Chem. A. 138, 251 (1928).

⁴ В. А. Плотников и Горенбейн, Журн. Физ.-хим. цикла ВУАН I, 53 (1933).

⁵ Данные уд. электропров. AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ взяты из работы В. А. Плотникова Ж. Р. Х. О. 34, 466 (1902).

Как показывает таблица, прибавление KBr увеличивает удельную электропроводность системы в некоторых случаях почти в четыре раза.

Электролиз

При электролизе с платиновыми электродами на аноде выделялся бром, а на катоде алюминий в виде кристаллов. Но, как и во всех других исследованных нами неводных растворах, алюминий не удерживался на электродах, а осыпался на дно прибора ¹.

При медном катоде и алюминиевом аноде на катоде в некоторых случаях образовывался черный налет, и выделения кристаллического алюминия не наблюдалось.

ТАБЛИЦА 1

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

ТАБЛИЦА 2

% AlBr_3	KBr	$\kappa \cdot 10^3$
46,3	—	2,21
45,75	1,86	3,38
42,6	—	1,94
43,49	2,47	4,37
30,1	—	0,85
30,52	2,0	3,97

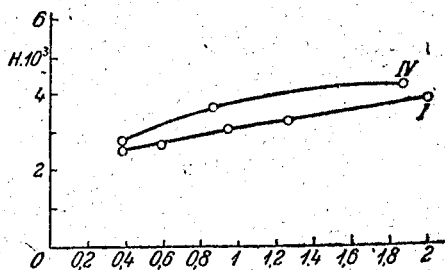


Рис. 1. Удельная электропроводность $\text{AlBr}_3\text{—KBr}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.
I. 30,52% AlBr_3 .
IV. 52,63% AlBr_3

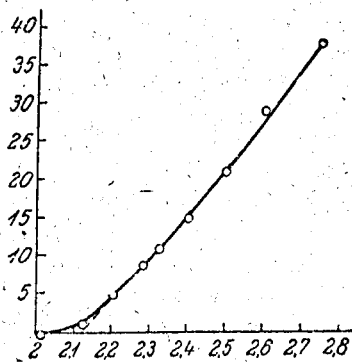


Рис. 2. Потенциал разложения $\text{AlBr}_3\text{—KBr}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

По всей вероятности, между раствором и образовавшимся осадком алюминия происходило химическое взаимодействие и растворение алюминия. Алюминиевый анод по окончании опыта оказывался разведенным.

Следует заметить, что в исследованных нами растворах наблюдалось растворение металлического алюминия даже и в отсутствии электрического тока. В некоторых случаях при этом наблюдалось выделение газа. Выделение газа на катоде при электролизе растворов AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ наблюдал еще Паттен ².

¹ Л. с.

² J. Phys. Ch. 8, 548 (1904).

Потенциал разложения

Измерение voltaжа разложения производилось в сосуде с игольчатыми платиновыми электродами вольтметром с точностью в 0,02 V и гальванометром с точностью 10^{-7} A. Измерению подвергался раствор с содержанием 31,1% AlBr_3 и 1,04% KBr . Потенциал разложения $\text{AlBr}_3 - \text{KBr}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ равен — 2,02 V, в то время как рассчитанный по формуле Томсона он равен 1,78 V (рис. 2).

Высокую величину потенциала разложения следует приписать образованию комплекса в исследованной нами системе.

Выводы

1. Система $\text{AlBr}_3 - \text{KBr}$ в бромистом этиле обнаруживает довольно хорошую проводимость; при содержании 52,63% AlBr_3 и 1,87% KBr значение удельной электропроводности равно $4,24 \cdot 10^{-3}$.
2. При электролизе с платиновыми электродами на аноде выделялся бром, а на катоде кристаллический алюминий, который тотчас осыпался.
При электролизе с алюминиевым анодом последний заметно разъедался.
3. Потенциал разложения равен 2,02 V, как и в случае толуолового раствора той же системы.

Поступило в Редакцию
3 мая 1934 г.