

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БРОМИДОВ АЛЮМИНИЯ И КАЛИЯ
В СМЕСИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

В. А. Плотников, О. К. Кудра и Я. Ф. Меженный

Исследования тройных систем, особенно растворов бромистого алюминия с бромистыми соединениями других металлов, установили возможность электрохимического выделения щелочных металлов. Интересно что в то время как при электролизе растворов KBr и AlBr_3 в бензоле, толуоле и бромистом этиле выделяется на катоде металлический алюминий, в нитробензольных растворах этих же солей наблюдается выделение металлического калия. Это привело нас к мысли произвести исследование названных солей в смеси двух растворителей, из которых в каждом в отдельности выделяются разные металлы. В настоящей работе были исследованы электропроводность, потенциал разложения и электролиз KBr и AlBr_3 в смеси толуола с нитробензолом и бромистого этила с нитробензолом.

Для выяснения влияний концентраций растворителей отношение количеств $\text{KBr}:\text{AlBr}_3$ сохранялось приблизительно постоянным $= 1:5$. Изменялись лишь соотношения растворителей. Общее количество растворителей в молях превышало в 4 раза количество растворенных бромидов. При таком соотношении растворы в случае системы с толуолом были близкими к насыщенным, при работе с бромистым этилом в некоторых случаях получались даже насыщенные растворы.

Все препараты тщательно очищались и сушились. Электропроводность измерялась обычным способом. Растворители приливались из микробюреток и кроме того взвешивались в сосуде.

Потенциалы разложения

Системы с бромистым этилом давали типичные кривые на диаграмме. Более сложные кривые получались в смеси нитробензол-толуол.

В растворах бромидов в бромистом этиле потенциал разложения равен 1,95, при добавке нитробензола он сразу же возрастал до 4,38. Дальнейшее прибавление нитробензола вызывало ничтожное изменение потенциала разложения. Как известно,¹ в нитробензоле выделяется при электролизе металлический калий, в то время как в растворах названных бромидов в бромистом этиле выделяется чистый алюминий.² Это приводит к мысли, что растворы, содержащие нитробензол, должны при электролизе тоже выделять металлический калий. Последнее предположение было подтверждено экспериментально. Это относится также и к смеси растворителей нитробензол-толуол, хотя там большие концентрации нитробензола способствуют сильному осмолению и бромированию и не дают возможности получить определенные числа.

На табл. 1 собраны результаты исследований.

При добавке нитробензола происходит реакция, сопровождающаяся изменением цвета и тепловым эффектом. Поэтому после каждой добавки нитробензола раствор выдерживался в продолжение 20 минут, пока не заканчивалась реакция.

Весьма интересно было исследовать также растворы с меньшими концентрациями нитробензола. При этом было важно установить, как меняется величина

ТАБЛИЦА 1
Температура 25°

№	Количество компонентов в молях на 1 моль KBr			Электропровод- ность $\times 10^3$	Потенциал разложения
	AlBr ₃	C ₂ H ₅ Br	C ₆ H ₅ NO ₂		
1	5,029	28,51	0	4,019	1,95
2	7,889	37,42	0	3,752	1,96
3	6,653	24,00	3,222	2,288	4,40
4	4,754	17,99	4,933	2,154	4,37
5	5,048	12,39	11,99	4,098	4,45
6	5,082	6,324	19,97	3,670	4,17
7	4,798	2,698	21,04	3,599	4,46
8	5,048	0	25,53	3,193	4,28
9	5,024	0	23,33	3,181	4,30
	AlBr ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ NO ₂		
10	5,164	24,83	0	1,291	1,47
11	5,122	18,28	6,109	1,250	4,26
12	5,129	11,67	12,39	2,293	—
13	5,036	5,875	18,54	2,801	—
14	5,024	0	24,33	3,181	4,30

Примечание к табл. 1: Растворы №№ 12 и 13 быстро осмолняются, так что не удалось получить постоянных чисел.

потенциала разложения в зависимости от концентрации нитробензола, а именно: идет ли это изменение постепенно или в виде скачка, а если так, то при каких молекулярных соотношениях этот скачек происходит. Чтобы выяснить этот вопрос, были произведены опыты следующим образом: к раствору, содержащему определенное количество KBr, AlBr₃ и C₂H₅Br постепенно, очень небольшими порциями добавлялся нитробензол и каждый раз измерялся потенциал разложения. На табл. 2 приведена одна серия подобных измерений.

ТАБЛИЦА 2
Температура 20°

C ₆ H ₅ NO ₂	0	1,236	2,472	3,708	4,326	5,562
Потенциал разложен.	2,22	3,72	4,88	4,68	4,52	4,40

Примечание к табл. 2: Количества других компонентов в растворе, в миллимолях: KBr — 0,7790, AlBr₃ — 3,985, C₂H₅Br — 29,66.

Рис. 1 показывает зависимость потенциала разложения от количеств добавленного нитробензола. Количества нитробензола в таблице и на рисунке даны в миллимолях.

Кроме того были приведены кондуктометрические измерения растворов с постоянным количеством бромистого калия.

Результаты приведены в табл. 3.

Приведенные в табл. 3 числа показывают, что при эквимолекулярных соотношениях нитробензола и бромистого алюминия получается минимум электропро-

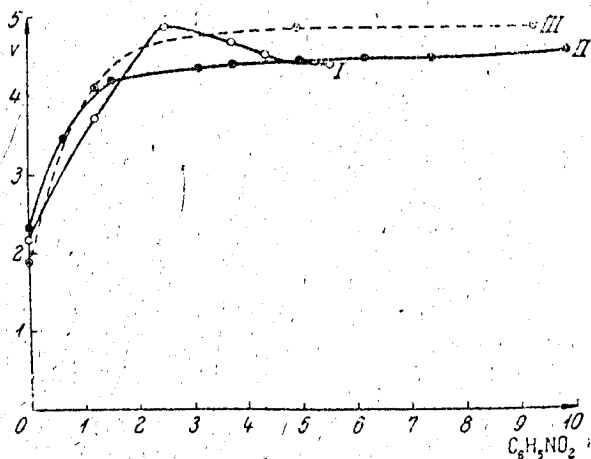


Рис. 1.

водности в растворах больших концентраций AlBr_3 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (серия I, II) и максимум в растворах слабых концентраций (серия III).

ТАБЛИЦА 3
Температура 20°

Серия	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Сопротивление раствора	Серия	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Сопротивление раствора
I	0	18,4	II	26,8	381
	1,85	22,3		28,0	315
	4,33	26,1		29,2	101
	8,65	34,5		30,5	74,2
	12,4	43,9		33,0	72,7
	16,1	61,3		35,4	67,4
	19,8	132		39,1	61,2
	21,0	134	III	0	260
	22,3	121		0,618	228
II	0	20,8		1,24	208
	1,24	22,9		1,85	198
	4,94	29,6		2,23	199
	9,89	40,8		2,47	204
	14,8	58,8		2,72	214
	19,8	191		3,09	257
	23,5	315		3,46	355
	25,5	355			

Примечание к табл. 3. Количество других компонентов в миллимолях:

в серии I KBr — 2,917 AlBr_3 21,77 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 13,57
 " II " — 3,680 " 23,47 " 13,20
 " III " — 0,2285 " 2,501 " 25,50

В серии II при эквимолекулярных соотношениях образовалась твердая кристаллическая система. Кристаллы постепенно растворялись при дальнейшем прибавлении нитробензола. Рис. 2 показывает изменения сопротивления в зависимости от количества нитробензола.

(Количества нитробензола даются в миллимолях). Кривая III серии (для слабых концентраций) дана в увеличенном масштабе. Часть кривой, изображенная пунктиром, соответствует насыщенному раствору, в котором выпали кристаллы.

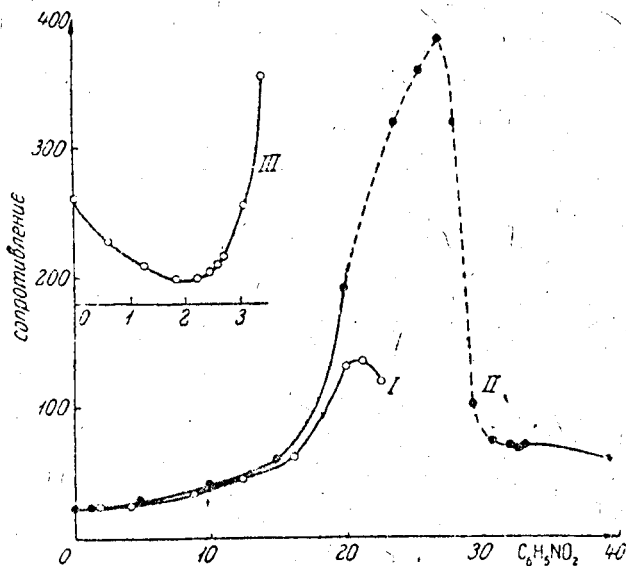


Рис. 2.

Минимум электропроводности соответствует образованию комплекса $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, который в очень концентрированных растворах мало диссоциирован и поэтому слабо проводит ток. Напротив, в разбавленных растворах прибавка нитробензола вызывает образование хорошо проводящих комплексов. Бромистый калий растворяется в бромистом этиле только в присутствии бромистого алюминия, при этом наблюдается увеличение электропроводности. Это указывает, что здесь имеет место образование комплекса $\text{KBr} \cdot \text{AlBr}_3$ возможно еще и с участием растворителя. Выделение при электролизе на катоде металлического алюминия показывает, что этот комплекс образует ионы алюминия. Прибавка нитробензола ведет к образованию еще более сложного комплекса. При диссоциации последнего образуются очевидно ионы калия, так как при электролизе выделяется на катоде металлический калий.

На рис. 1 приводится зависимость потенциалов разложения от концентрации нитробензола. Кривая II, отвечающая раствору с содержанием 17,89 миллимолей бромистого алюминия, имеет загиб не при 17 миллимолях нитробензола, а несколько раньше. Это доказывает, что достаточно связать бромистый алюминий, входящий в комплекс, чтобы при электролизе начал выделяться металлический калий. Если допустить, что KBr с AlBr_3 образует комплекс $\text{KBr} \cdot 3\text{AlBr}_3$, тогда в серии I (кривая I, рис. 1) в комплекс должно войти 0,779 миллимолей KBr и 2,237 миллимолей AlBr_3 , в серии II (кривая II) 0,5017 KBr и 1,5051 AlBr_3 и в серии III (кривая III) 0,5176 KBr и 1,5528 AlBr_3 . Числа для нитробензола, соответствующие перегибу 2,4; 1,5; 1,9, близко подходят к миллимолярным количествам бромистого алюминия.

Электролиз

Плотность тока 4 А/см². Напряжение 7—7,5 В. Электроды платиновые. Системы с молекулярным соотношением $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} : \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 3:1$ и 1:9 дают при электролизе на катоде плотный слой металлического калия. Катод промывался бромистым этилом и высушивался. После минутного пребывания на воздухе осадок

вспыхивал. При погружении в воду катода, образовавшаяся при вспышке масса растворялась с шипением. Раствор показывал щелочную реакцию. Титрование показывало выхода от 2,5 до 4,7%. Такие низкие выходы обуславливались вторичными реакциями с анодными продуктами. Для уменьшения этих потерь была применена керамиковая диафрагма. Результаты последних исследований приведены на табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

№	Состав раствора в миллимолях				Плотность тока мА/см ²	Время электролиз в час	Выход тока в %
	KBr	AlBr ₃	C ₂ H ₅ Br	C ₆ H ₅ NO ₂			
1	0,502	3,456	61,10	9,888	4,14	11	11,45
2	3,680	23,47	60,62	39,13	16,57	6	15,52
3	"	"	"	"	8,88	6	18,41

Полученный калий выделялся в виде тонкой фольги темносерого металлического цвета. На углах и ребрах электрода нарастали дендриты; отрываясь от времени до времени и всплывая на поверхность раствора, они постепенно окислялись.

Более поздние исследования с другими растворителями и с алюминиевым анодом привели к выходам, достигающим 40%.

Резюме

1. Были исследованы электропроводность, потенциалы разложения, а также проведены кондуктометрические измерения и электролиз растворов KBr—AlBr₃ в смеси растворителей: толуол-нитробензол и бром-этил-нитробензол.

2. При эквимолекулярном отношении бромистого алюминия к нитробензолу в концентрированных растворах получается минимум электропроводности, а в разведенных — максимум.

3. Данные электропроводности и потенциалов разложения приводят к выводу, что в растворе образуется комплекс, в состав которого входит бромистый алюминий, бромистый калий и нитробензол. Выделения калия при электролизе указывает на образование ионов калия при диссоциации этого комплекса.

4. При электролизе выделяется ровный плотный слой металлического калия на катоде.

5. Получены для калия выходы по току, приближающиеся к 40%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Известия Киевского политехнического института, 62 (1929). — 2. Укр. Академия Наук, Записки Института Химии, 1, 43 (1934).

Поступило в Редакцию
26 декабря 1935 г.