

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{AlBr}_3 - \text{NaJ}$ в БЕНЗОЛЕ

В. А. Плотников и С. И. Якубсон

Бензол, применяемый как растворитель, очищался обычным способом.¹ Очищенный бензол сушился над хлористым кальцием, а затем несколько раз над металлическим натрием, после чего перегонялся над натрием же и запаивался в ампулы.

Иодистый натрий освобождался от кристаллизационной воды прокаливанием на пламени и сохранялся в ампуле с притертой пробкой, откуда вносился в прибор для измерения. AlBr_3 готовился обычным способом. Измерения производились при температуре 18°C . Растворимость NaJ в растворе AlBr_3 в бензоле доходит до $\sim 14\%$.

Цвет раствора AlBr_3 в бензоле слабо желтый, с прибавлением NaJ он краснеет и при больших концентрациях последнего раствор становится красным.

Электропроводность раствора во времени почти не изменяется.

В табл. 1 приведены результаты измерений, а рис. 1 дает кривые удельной электропроводности. На оси ординат отложены значения для χ , а на оси абсцисс — молярное отношение NaJ к AlBr_3 .

Каждой кривой соответствует постоянное молярное отношение бромистого алюминия к бензолу, для различных же кривых оно различно.

ТАБЛИЦА 1

I. Молярное отношение AlBr_3 к C_6H_6 равно $\sim \frac{1}{7}$

$\frac{\text{mol NaJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\chi \cdot 10^4$	$\frac{\text{mol NaJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\chi \cdot 10^4$	$\frac{\text{mol NaJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\chi \cdot 10^4$
0,09	0,49	0,29	12,12	0,51	27,65
0,14	2,08	0,35	18,40	0,53	28,30
0,15	2,06	0,40	20,90	0,55	29,14
0,19	4,29	0,41	22,74	0,56	29,76
0,23	7,35	0,45	25,01	0,68	28,66
0,27	8,79	0,47	25,60	0,69	28,39

II. Молярное отношение AlBr_3 к C_6H_6 равно $\sim \frac{1}{5}$

$\frac{\text{mol NaJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\chi \cdot 10^4$	$\frac{\text{mol NaJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\chi \cdot 10^4$	$\frac{\text{mol NaJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\chi \cdot 10^4$
0,11	1,93	0,29	19,97	0,45	39,73
—	—	0,32	24,23	0,50	43,94
0,19	7,83	0,33	24,24	0,54	45,68
0,22	12,01	0,35	25,77	—	44,89
0,23	11,98	0,37	31,07	—	—
0,24	13,92	0,38	34,26	0,68	43,76

III. Молярное отношение AlBr_3 к C_6H_6 равно $\sim \frac{1}{4}$

$\frac{\text{mol NaJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\kappa \cdot 10^4$	$\frac{\text{mol NaJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\kappa \cdot 10^4$	$\frac{\text{mol NaJ}}{\text{mol AlBr}_3}$	$\kappa \cdot 10^4$
0,10	3,16	0,34	39,65	0,45	52,77
0,11	3,34	0,36	41,55	0,454	53,73
0,15	9,49	0,37	44,53	0,48	55,25
0,22	18,59	0,38	45,25	—	—
0,23	21,69	0,42	50,14	0,58	55,25

Из кривых и таблиц видно, что с увеличением содержания NaJ электропроводность системы сначала возрастает и при отношении $\frac{\text{mol NaJ}}{\text{mol AlBr}_3}$ прибл. 0,55 достигает максимума, а затем падает.

Сравнение же кривых между собою показывает влияние концентрации растворителя: удельная электропроводность уменьшается с разведением.

Электролиз

При электролизе с платиновым катодом и серебряным анодом на катоде выделяется металлический алюминий в виде дендритов, а на аноде образуется осадок галоидного серебра. Для исследования выделившегося на аноде продукта полученный осадок восстанавливался; к фильтрату прибавлялся хлороформ и затем капля хлорной воды; хлороформенный слой окрашивался в малиновый цвет, что указывает на наличие иода. С дальнейшим прибавлением хлорной воды малиновая окраска исчезала, и слой хлороформа окрашивался в слегка желтоватый цвет, что указывает на присутствие брома. Таким образом при электролизе образуется иодистое и бромистое серебро.

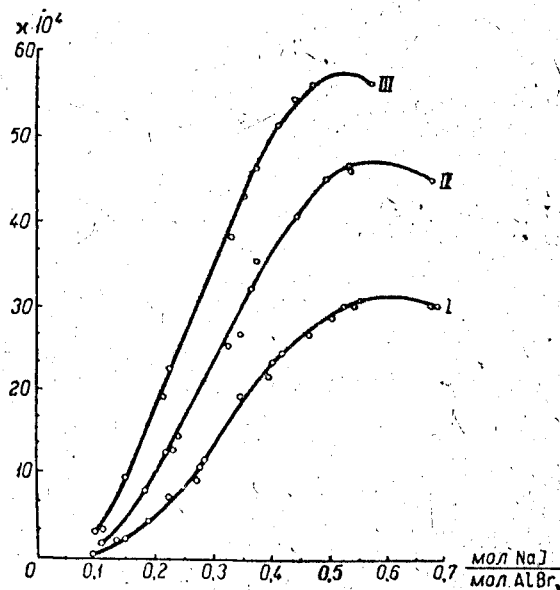


Рис. 1.

Потенциал разложения

Раствор, взятый для измерения, содержал 52% AlBr_3 и 2,66% NaJ . Как показывает рис. 2, на кривой имеется два перегиба: первый—1,08 В, второй—1,78 В, что соответствует потенциалам разложения AlJ_3 и AlBr_3 ; рассчитанные же из термодинамических данных потенциалы равны 1,01 В для AlJ_3 и 1,78 для AlBr_3 .

Надо отметить, что полной воспроизводимости измерений потенциалов разложения мы не получили, вероятно вследствие вторичных процессов, происходящих на аноде.

В табл. 2 приведены результаты криоскопических исследований, производившихся в приборе Бекмана с электромагнитной мешалкой.

Криоскопические исследования

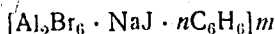
ТАБЛИЦА 2

C_6H_6 в 2	$AlBr_3$ в 2	NaJ в 2	Δt
15,8964	2,6830	—	1,632
15,8964	2,6830	0,0661	1,595
15,8964	2,6830	0,1075	1,570
12,0570	1,8242	—	1,431
12,0570	1,8242	0,1884	1,225
12,0570	1,8242	0,2444	1,100
12,0570	1,8242	0,2813	1,020
10,90	0,70	—	0,625
10,90	0,70	0,0261	0,620
10,90	0,70	0,1750	0,570

Как и во всех наших предыдущих опытах,² молекулярный вес бромистого алюминия в бензоле близко подходит к удвоенной его формуле $AlBr_3$ и указывает на ассоциацию его молекул.

Если к раствору $AlBr_3$ в бензоле прибавить иодистого натрия, то температура замедления раствора не только не понижается, а, наоборот, становится выше. Это указывает на то, что молекулы NaJ соединяются с молекулами $AlBr_3$ в комплексное соединение и что образование комплекса сопровождается значительной полимеризацией.

Описанные выше опыты показывают, что ионизация исследованных нами растворов вызывается образованием проводящих ток полимеризованных комплексов, в состав которых входит бромистый алюминий, иодистый натрий, и по всей вероятности, еще и бензол. На том основании, что максимуму на кривой электропроводности соответствует отношение NaJ к $AlBr_3$, равное 0,5 моля на 1 моль бромистого алюминия, можно нашему комплексу приписать такую схематическую формулу:



В работе принимал участие дипломант Киевского Индустриального института т. Биренбойм, которым была выполнена большая часть измерений электропроводности.

Выводы

1. $AlBr_3$ с NaJ в бензоле образуют систему, проводящую ток. Величина удельной электропроводности растет с увеличением концентрации NaJ и уменьшается с разведением.

2. При соотношении, равном 0,5 мол. NaJ на моль $AlBr_3$, удельная электропроводность достигает максимума и с дальнейшим увеличением содержания NaJ падает.

Величина удельной электропроводности при отношении $\frac{\text{мол } AlBr_3}{\text{мол } C_6H_6} = \sim \frac{1}{4}$ и $\frac{\text{мол } NaJ}{\text{мол } AlBr_3} = 0,5$ равна $55,25 \cdot 10^{-4}$.

3. При электролизе с платиновым катодом и серебряным анодом на катоде выделяется алюминий, а на серебряном аноде образуется осадок AgJ и AgBr .

4. Кривая потенциала разложения имеет два скачка, соответствующие 1,08 V и 1,78 V.

5. Криоскопические измерения показали, что молекулы NaJ образуют сильно ассоциированное комплексное соединение с AlBr_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Кацнельсон. Приготовление органических и фармацевтических препаратов, 106.
2. Z. Phys. Ch. A. 138, 251 (1928) и Ж. Р. Ф. X. O. LX 1585 (1928).

Поступило в Редакцию
23 марта 1936 г.