

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{AlBr}_3 - \text{AsBr}_3$ В БРОМИСТОМ ЭТИЛЕ

В. А. Плотников и С. И. Якубсон

При электрохимическом исследовании бензоловых растворов бромистого алюминия и бромида мышьяка мы нашли изменение электропроводности во времени¹ и вычислили константу скорости. Интересно было исследовать, как ведет себя эта система в других растворителях.

В первую очередь нами был взят бромистый этил; этот растворитель представляет собой интерес потому, что бромистый алюминий проводит в нем хорошо электрический ток и без добавки третьего компонента.

Бромистый этил синтезировался и очищался нами согласно литературным указаниям,² после осушки над хлористым кальцием перегонялся над хлористым же кальцием, и фракции, кипевшие в одной точке, запаивались в ампулы.

Трехбромистый мышьяк фирмы Кальбаум был желтого цвета. Для очистки он перегонялся, и фракции, кипевшие в одной точке, также собирались в ампулы. Полученный нами трехбромистый мышьяк был слегка желтоват.

Бромистый алюминий готовился, как обычно.

Измерения электропроводности производились при 25°С мостиком Уитстона и телефоном в сосуде с платиновыми и платинированными электродами.

Растворимость трехбромистого мышьяка в этил-бромидном растворе AlBr_3 очень велика, например при концентрации в 41,5% AlBr_3 растворимость AsBr_3 достигает 55% по отношению ко всей тройной системе. Растворы почти бесцветны, цвет раствора во время измерений не изменяется.

В табл. 1 приведены результаты измерений, а на рис. 1 даны кривые удельной электропроводности в зависимости от концентрации: на оси ординат отложены значения удельной электропроводности, а на оси абсцисс молярные отношения AsBr_3 к AlBr_3 .

ТАБЛИЦА 1

I. Молярное отношение AlBr_3 к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,19$

$\frac{\text{mol AsBr}_3}{\text{mol AlBr}_3}$	$\cdot 10^4$	$\frac{\text{mol AsBr}_3}{\text{mol AlBr}_3}$	$\cdot 10^4$	$\frac{\text{mol AsBr}_3}{\text{mol AlBr}_3}$	$\cdot 10^4$
0,03	4,29	1,10	2,69	2,22	2,13
0,22	3,38	1,28	2,62	2,55	2,05
0,34	3,15	1,46	2,49	2,71	1,94
0,44	3,08	1,59	2,16	3,24	1,76
0,54	2,95	1,92	2,15	4,56	1,24
				5,80	1,03

II. Молярное отношение AlBr_3 к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,35$

$\frac{\text{mol AsBr}_3}{\text{mol AlBr}_3}$	$\times 10^4$	$\frac{\text{mol AsBr}_3}{\text{mol AlBr}_3}$	$\times 10^4$	$\frac{\text{mol AsBr}_3}{\text{mol AlBr}_3}$	$\times 10^4$
0,09	11,22	1,35	5,22	2,26	4,06
0,35	8,16	1,55	5,10	2,44	3,73
0,41	7,74	1,70	4,82	3,42	2,93
0,86	6,37	1,93	4,22	4,40	2,28
				4,84	2,05

III. Молярное отношение AlBr_3 к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,54$

$\frac{\text{mol AsBr}_3}{\text{mol AlBr}_3}$	$\times 10^4$	$\frac{\text{mol AsBr}_3}{\text{mol AlBr}_3}$	$\times 10^4$	$\frac{\text{mol AsBr}_3}{\text{mol AlBr}_3}$	$\times 10^4$
0,04	19,52	0,27	16,23	1,01	10,43
0,09	19,17	0,50	13,80	1,25	10,05
0,10	18,82	0,55	13,47	1,70	9,06
0,25	17,11	0,87	11,10		

Каждой кривой соответствует постоянное молярное отношение бромистого алюминия к бромистому этилу; оно различно для различных кривых.

Из кривых и таблиц видно, что с увеличением содержания трехбромистого мышьяка для одного и того же соотношения AlBr_3 к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ электропроводность падает. Сравнение же кривых между собой показывает, что с увеличением концентрации бромистого алюминия электропроводность возрастает.

Электролиз и потенциал разложения

Взятый для электролиза раствор содержал 19,95% AlBr_3 и 51,93% AsBr_3 . При электролизе системы с платиновыми электродами на катоде выделяется металлический мышьяк в виде дендритов. У анода раствор заметно окрашивается в красно-оранжевый цвет. Раствор на дне сосуда разделяется на два слоя. Окраска вызвана выделяющимся при электролизе бромом. Осадок мышьяка, выделившегося на катоде, частично растворяется, вследствие чего наблюдается значительное отклонение выхода от закона Фарадея. Если, выключив ток, оставить катод погруженным в раствор, то через несколько часов осадок мышьяка растворялся полностью, красно-оранжевый слой исчезал, и раствор принимал свой обычный светложелтый цвет.

Для того чтобы установить природу выделившегося осадка, последний помещался в чистую сухую пробирку. Пробирку нагревали, и тогда на верхних холодных стенках ее образовывались кристаллы возогнанного мышьяка.

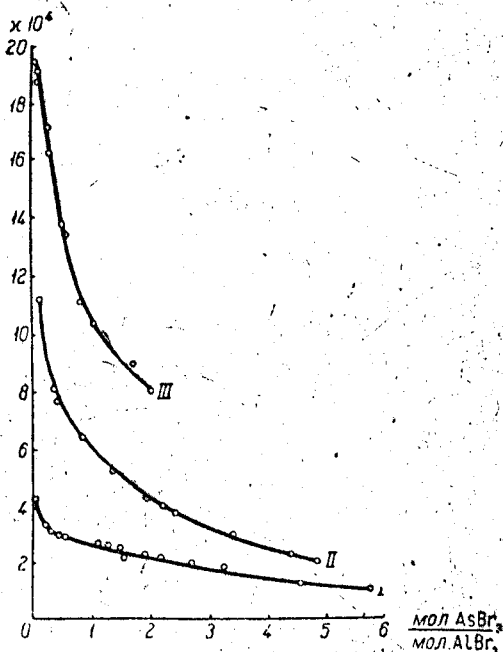


Рис. 1.

Для измерения потенциала разложения был взят раствор, содержащий 27,0% AlBr_3 и 21,1% AsBr_3 , в приборе с платиновыми проволочками.

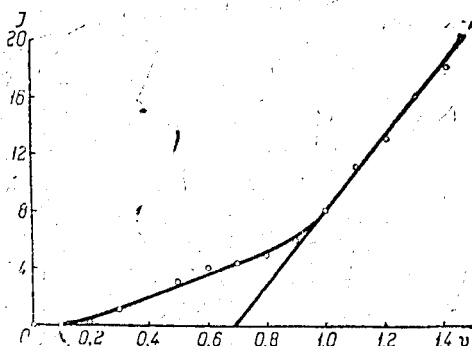


Рис. 1.

Рис. 2 дает кривую измерений потенциала разложения. Как видно из чертежа, величина ее равна 0,69 V. Рассчитанный из термохимических данных потенциал разложения трехбромистого мышьяка равен 0,659 V.

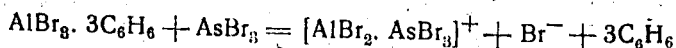
Природа электролита

Бромистый алюминий в бромистом этиле образует систему, довольно хорошо проводящую ток. Если к этой двойной системе прибавить третий компонент, например KBr , CuBr , AgBr и др., электропроводность системы возрастает в 4 и больше раза. В нашем же случае, с прибавлением трехбромистого мышьяка электропроводность падает. Так, если взять 19,7%-ный раствор AlBr_3 в бромистом этиле, величина χ равна $3,0 \cdot 10^{-4}$. Если ж такому раствору прибавлено 5,8 молей AsBr_3 на моль AlBr_3 , то $\chi = 1,03 \cdot 10^{-4}$, т. е. электропроводность тройной системы в три раза меньше, нежели двойной.

Проводимость двойной системы В. А. Плотников объяснил образованием сольвата $n \text{AlBr}_3 \cdot m \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, который распадается на ионы.*

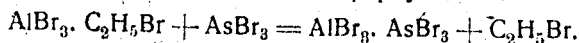
Можно предположить, что при введении молекул трехбромистого мышьяка образуется новое комплексное соединение, проводящее ток хуже указанного выше комплекса.

На своеобразное поведение AsBr_3 в бензоловом растворе AlBr_3 нами уже было указано: там образуются растворы, изменяющие электропроводность во времени. Мы предположили, что образуется нестойкий комплекс состава $\text{AlBr}_3 \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$; растворитель играет роль катализатора, выходя с течением времени из реакции, а образовавшийся комплекс $\text{AlBr}_3 \cdot \text{AsBr}_3$ распадается на ионы. Процесс протекает по уравнению:



Возможно предположить, что в нашем случае к уже имеющемуся в растворе комплексу $n \text{AlBr}_3 \cdot m \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ присоединяются молекулы трехбромистого мышьяка, образуя комплекс, обладающий меньшей электропроводностью.

Так как сольватация способствует ионизации, то уменьшение электропроводности в рассматриваемом случае можно также объяснить десольватацией, т. е. обменным разложением по такой схематической формуле:



* Из работы В. А. Плотникова, „Известия КПИ“ 1916 г., стр. 3.

Эта схема находится в согласии с прежним нашим выводом,⁶ так как мономолекулярная реакция в бензольном растворе системы $\text{AlBr}_3 - \text{AsBr}_3$ объясняется совершенно аналогичной десольватацией бромистого алюминия.

Бромистый мышьяк в расплавленном бромистом алюминии тока не проводит; при кристаллизации же системы $\text{AlBr}_3 - \text{AsBr}_3$ дистектики не наблюдается, и молекулы AsBr_3 в расплавленном AlBr_3 мономерны. Отсюда можно заключить, что молекулы AsBr_3 и AlBr_3 не образуют хорошо проводящего комплекса.

Эти результаты прежних наших опытов также находятся в согласии с приведенной выше схемой, по которой уменьшение электропроводности объясняется менее проводящим десольватированным комплексом.

Выводы

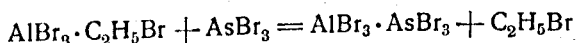
1. Трехбромистый мышьяк в бромэтиловом растворе бромида алюминия проводит электрический ток. Удельная электропроводность с концентрацией AsBr_3 уменьшается.

2. Величина удельной электропроводности для соотношения $\frac{\text{mol AsBr}_3}{\text{mol AlBr}_3} = 5,8$ при молекулярном отношении AlBr_3 к $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,19$ равна $1,03 \cdot 10^{-4}$. Она приблизительно в три раза меньше, чем для такого же раствора AlBr_3 в бромэтиле без прибавки трехбромистого мышьяка. С разведением электропроводность уменьшается.

3. При электролизе на катоде выделяется мышьяк, а на аноде бром.

4. Потенциал разложения равен 0,69 V.

5. По аналогии с поведением этой системы в бензоле можно думать, что и в бромистом этиле происходит десольватация бромистого алюминия. Процесс протекает по схеме:



ЛИТЕРАТУРА

1. Записки Института Химии УАН, том. II, 99 (1935). — 2. Например см. Кацнельсон, Приготовление синтетических химико-фармацевтических препаратов, 121. — 3. В. А. Плотников, Ж.Р.Х.О. 34, 466 (1902). — 4. Плотников и Якубсон, Ж.О.Х. V, 224 (1935). — 5. Плотников и Горенбейн, Ж.О.Х. 4, 1042 (1934); 5, 1434 (1935). — 6. Записки Института химии, II, 99 (1935).

Поступило в Редакцию
23 марта 1936 г.