

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В БЕНЗОЛОВОМ И НИТРОБЕНЗОЛОВОМ РАСТВОРАХ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ

В. А. Плотников и Е. Я. Горенбейн

Электрохимическое исследование раствора бромистого алюминия в нитробензоле¹ В. А. Плотниковым и М. А. Бендецким показало, что удельная электропроводность этого раствора образует максимум при концентрации $\text{AlBr}_3 = 17,2\%$ для температуры 18° .

По опытам В. А. Плотникова и В. В. Неминского насыщенный раствор AlBr_3 в бензоле² обнаруживает едва заметную электропроводность.

Дальнейшие исследования тройных систем в органических растворителях³ (бензол, толуол, бромэтил, бромэтилен и др.) показали, что если к раствору, содержащему AlBr_3 , прибавить галогидную соль, то получаем довольно хорошо проводящий раствор.

Чтобы выяснить с одной стороны влияние растворителей бензола и нитробензола на электрохимические свойства тройных систем, с другой — значение аниона вводимой соли, мы и приступили к исследованию галогидных солей щелочных металлов в нитробензоловом и бензоловом растворах бромистого алюминия.

Хлориды лития, натрия и калия уже были исследованы в нитробензоловом растворе бромистого алюминия Я. Ф. Меженным⁴ для молярного отношения AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ — 1/24. Мы расширили опыты Меженного на более значительные концентрации бромистого алюминия, чтобы сравнить хлориды с бромиды при одинаковых условиях.

Исходные вещества и метод работы

Хлористый алюминий перегонялся до тех пор, пока качественная проба не показала отсутствие следов железа; чистый препарат перегонялся в пробирки с оттянутыми шейками, которые сейчас же запаивались.

Бромистый алюминий получали так, как описано в предыдущих работах.⁵

Галогидные соли калия и рубидия (от Кальбаума) растирались в агатовой ступке и затем сушились при $150\text{--}180^\circ$ и сохранялись в ампулках с притертыми пробками. Бромистый литий (Кальбаума) обезжизнялся в токе водорода, как было описано в предыдущей работе.⁶

Нитробензол промывался сначала щелочным раствором, затем водой, перегонялся, сушился над хлористым кальцием и фракционировался в ампулки, которые запаивались.

Для работы мы пользовались препаратом, перегнавшимся в одной точке. Бензол очищался и перегонялся обычным способом.⁷

Метод работы такой же, как и в предыдущих наших сообщениях.

Электропроводность

Хлориды калия и рубидия и бромиды калия и лития мы прибавляли к раствору с молярным соотношением бромистого алюминия к нитробензолу, равным

0,23; бромид же рубидия мы прибавляли к растворам разной концентрации AlBr_3 , чтобы проследить влияние третьего компонента на величину удельной электропроводности двойной системы ($\text{AlBr}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) до и после максимума.

В табл. 1—10 приведены результаты измерений, причем каждая таблица включает от 2—5 серий измерений. Электропроводность нитробензольного раствора с течением времени совершенно не меняется.

ТАБЛИЦА 1

Электропроводность системы $\text{LiBr} - \text{AlBr}_3$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Молярное соотношение AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 0,23$

$\frac{\text{мол. LiBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$	$\frac{\text{мол. LiBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$
0,145	17,7	0,312	22,3
0,211	19,0	0,399	24,7
0,229	19,1	0,564	24,7

ТАБЛИЦА 2

Электропроводность системы $\text{KCl} - \text{AlBr}_3$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Молярное соотношение AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 0,23$

$\frac{\text{мол. KCl}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$	$\frac{\text{мол. KCl}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$
0,033	13,7	0,493	40,3
0,041	13,8	0,627	44,6
0,108	17,8	0,677	47,0
0,144	19,2	0,703	49,5
0,154	20,2	0,707	49,4
0,227	24,0	0,731	50,7
0,336	30,2	0,796	54,9
0,354	30,5	—	—
0,469	37,2	—	—

ТАБЛИЦА 3

Электропроводность системы $\text{KBr} - \text{AlBr}_3$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Молярное соотношение AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 0,23$

$\frac{\text{мол. KBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$	$\frac{\text{мол. KBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$
0,103	18,8	0,433	33,4
0,134	18,9	0,480	36,5
0,180	21,6	0,549	39,0
0,189	23,3	0,607	42,5
0,315	27,2	0,738	48,1
0,357	31,4	0,826	50,8
0,391	32,0	0,861	53,0
0,433	33,5	—	—

ТАБЛИЦА 4

Электропроводность системы $\text{KBr} - \text{AlCl}_3$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Молярное соотношение AlCl_3 к $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 0,225 - 0,235$

$\frac{\text{мол. KBr}}{\text{мол. AlCl}_3}$	$K \cdot 10^4$	$\frac{\text{мол. KBr}}{\text{мол. AlCl}_3}$	$K \cdot 10^4$
0,012	15,6	0,255	31,5
0,031	17,6	0,279	32,1
0,048	19,1	0,329	30,8
0,094	21,1	0,461	43,1
0,105	21,7	0,503	45,2
0,113	22,7	0,572	48,9
0,124	23,9	0,625	50,2
0,140	24,0	0,695	52,6
0,180	26,9	0,771	54,5
0,219	27,9	—	—

ТАБЛИЦА 5

Электропроводность системы $\text{RbCl} - \text{AlBr}_3$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Молярное соотношение AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 0,23$

$\frac{\text{мол. RbCl}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$	$\frac{\text{мол. RbCl}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$
0,033	14,5	0,320	29,8
0,037	14,4	0,414	34,9
0,073	16,1	0,417	35,3
0,090	16,8	0,523	40,1
0,115	18,5	0,545	41,6
0,123	18,6	0,575	41,8
0,210	23,7	0,670	47,3
0,234	25,5	0,700	48,2
0,237	25,2	0,789	52,6
0,267	27,0	0,810	52,6

ТАБЛИЦА 6

Электропроводность системы $\text{RbBr} - \text{AlBr}_3$ в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Молярное соотношение AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 0,0504$

$\frac{\text{мол. RbBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$	$\frac{\text{мол. RbBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$
0,049	20,8	0,477	41,4
0,080	21,5	0,483	41,9
0,328	34,3	0,523	44,5
0,377	36,6	—	—
0,448	40,4	—	—

ТАБЛИЦА 7

Молярное соотношение AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 0,103$

$\frac{\text{мол. RbBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$	$\frac{\text{мол. RbBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$
0,044	24,3	0,379	44,9
0,066	25,4	0,439	49,5
0,200	32,3	0,597	60,9
0,235	35,4	0,708	65,6

ТАБЛИЦА 8

Молярное соотношение AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 0,238$

$\frac{\text{мол. RbBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$	$\frac{\text{мол. RbBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$
0,013	12,8	0,236	23,7
0,044	14,2	0,274	26,1
0,069	15,4	0,316	27,2
0,073	15,4	0,329	28,9
0,131	18,3	0,425	32,5
0,149	18,8	0,626	43,7
0,183	21,1	0,688	45,6
0,184	21,2	0,768	48,7
0,196	21,9	—	—

ТАБЛИЦА 9

Молярное соотношение AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
0,35 — 0,37

$\frac{\text{мол. RbBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$	$\frac{\text{мол. RbBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$
0,025	4,5	0,331	15,6
0,066	5,4	0,392	16,0
0,123	7,7	0,456	19,6
0,163	8,6	0,496	20,1
0,171	9,0	0,509	20,8
0,222	10,5	0,540	21,8
0,250	11,6	0,585	23,7
0,303	13,7	0,683	27,9
0,314	14,4	0,700	28,5

ТАБЛИЦА 10

Электропроводность системы $\text{RbBr}-\text{AlBr}_3$ в
 C_6H_6 . Молярное соотношение AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_6 = 0,23$

$\frac{\text{мол. RbBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$	$\frac{\text{мол. RbBr}}{\text{мол. AlBr}_3}$	$K \cdot 10^4$
0,058	1,3	0,208	22,5
0,073	2,0	0,214	22,4
0,090	4,0	0,253	29,1
0,102	4,5	0,272	32,4
0,103	5,5	0,307	39,6
0,174	14,8	0,326	42,7

Табл. 1—10 и рис. 1—5 показывают, что по мере увеличения концентрации галоидной соли щелочного металла удельная электропроводность растет, причем эта зависимость в нитробензольном растворе преимущественно линейная. Однако при больших концентрациях для RbHd при молекулярном соотношении AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 0,23$ и RbHd к AlBr_3 около 0,75 намечается перегиб.

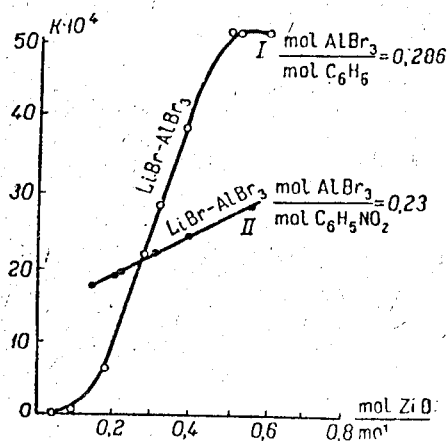


Рис. 1.

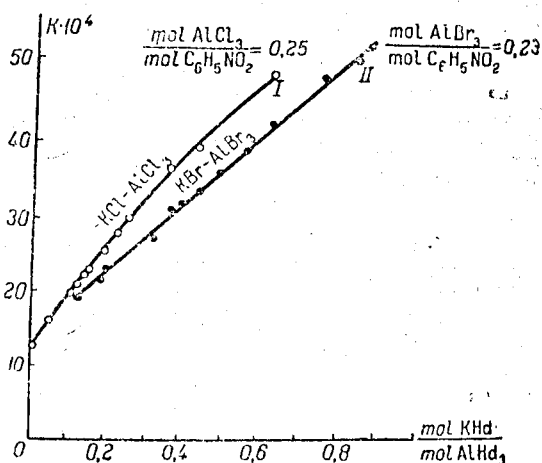


Рис. 2.

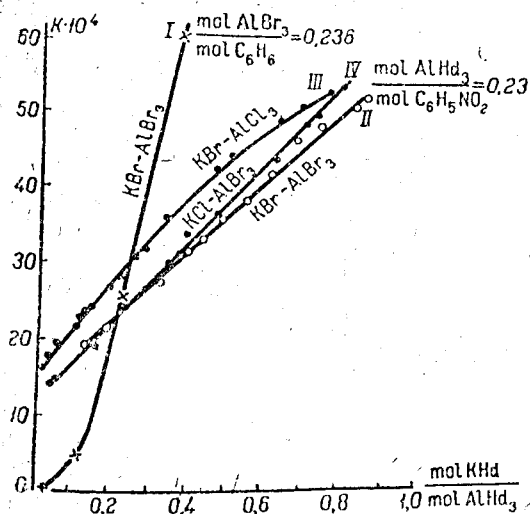


Рис. 3.

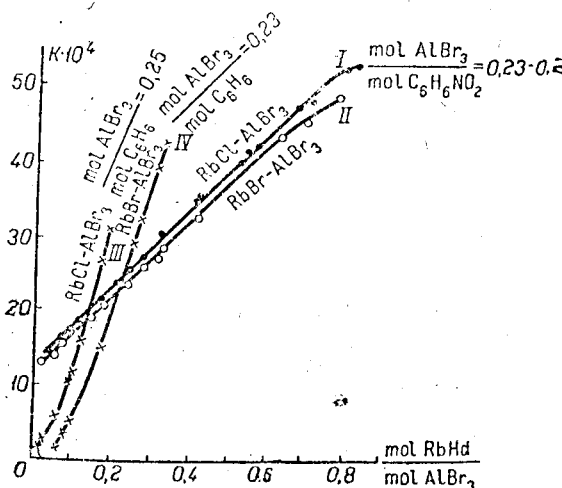


Рис. 4.

Влияние аниона видно на кривых I—II рис. 2, III—IV рис. 3 и I—IV рис. 4. Кривые I рис. 2 и III рис. 4 взяты из других работ.^{8/9}

Как видно из чертежей, хлориды проводят ток лучше бромидов.

Кривые рис. 5 показывают влияние концентрации бромистого алюминия и нитробензола на величину удельной электропроводности системы $\text{RbBr} - \text{AlBr}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

Если опустить перпендикуляр на ось абсцисс так, чтобы он пересекал все четыре кривые, то мы получим на этих четырех кривых различные точки, отвечающие одинаковому молекулярному соотношению RbBr к AlBr_3 и различному молеку-

лярному соотношению бромистого алюминия к нитробензолу. Из чертежа видно, что с ростом концентрации нитробензола, т. е. с разведением в пределах молярных соотношений AlBr_3 к $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 0,1—0,37$, электропроводность растет. Здесь наблюдается совершенно противоположное явление, чем для этих же систем в бензоле, толуоле, бромэтиле и бромэтилене.³

Влияние растворителей (бензол, нитробензол) на величину удельной электропроводности для тех же систем видно из кривых рис. 1, 3, 4. Кривые 1 рис. 1 (и 3) заимствованы из работ других исследователей.^{10, 11}

Удельная электропроводность при больших концентрациях почти в два раза больше в бензольном растворе, нежели в нитробензольном, тогда как диэлектрическая постоянная нитробензола почти в 15 раз больше диэлектрической постоянной бензола, а дипольный момент μ^{12} для нитробензола равен $3,9 \cdot 10^{-18}$ абсолютных электростатических единиц, для бензола $\mu = 0$. Вязкость бензола¹³ $\eta_{18,4} = 0,00675$, а нитробензола — $\eta_{20} = 0,0202$. CGS.

Эти данные подтверждают сделанные ранее выводы, что диэлектрическая постоянная и дипольный момент не могут полностью характеризовать электрохимическую и химическую активность молекул растворителя.

Электролиз

Электролиз щелочных бромидов уже был описан Бендецким,¹⁴ а электролиз хлоридов Меженным⁴ в цитированных выше работах.

Но так как опыты этих авторов так же, как и наши, носят только предварительный характер, мы приводим здесь, результаты наших наблюдений. Полученные нами данные в общем мало отличаются от данных Бендецкого и Меженного, но содержат некоторый новый материал.

Электроды брались платиновые и серебряные.

Напряжение менялось от 5 до 10 В.

Электролиз системы $\text{LiBr}—\text{AlBr}_3$ в нитробензоле показал, что при концентрациях 30—35% AlBr_3 и 8—12% LiBr при плотности тока 0,006—0,015 А на см^2 выход лития по току колеблется в пределах 18—30%. Осажденный литий растворялся в воде. Электроды платиновые.

Из системы $\text{K}^+\text{Hd}—\text{AlBr}_3$ в нитробензоле при концентрациях 20—25% AlBr_3 и 4—6% KHd при плотности тока 0,0035 А на см^2 выход калия по току колеблется от 4 до 32%. Электроды для систем, содержащих только бромиды, брались платиновые, а для системы, содержащей и бромиды и хлориды, — платиновый катод и серебряный анод.

Электролиз систем $\text{RbHd}—\text{AlBr}_3$ в нитробензоле производился при напряжении тока 6—10 В; концентрация бромистого алюминия менялась в пределах 13—30%, а концентрация RbHd в пределах 2—8%.

Выход рубидия по току колеблется в пределах 9—43%. Выход в 43% был получен для системы $\text{RbCl}—\text{AlBr}_3$ в нитробензоле при составе раствора — 2,7309 г AlBr_3 , 0,2974 г RbCl и 5,4515 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

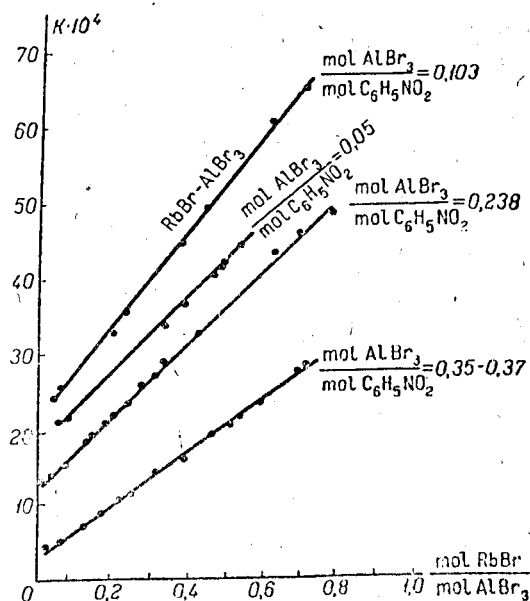


Рис. 5.

Напряжение 18 V и сила тока 8 mA.

Электролиз всех указанных систем длился не более двух часов.

Для того чтобы установить, какой из галоидов выделяется на аноде при электролизе систем, содержащих хлориды и бромиды, мы пользовались серебряным анодом. Полученный осадок на серебряном электроде обрабатывался $Zn + H_2SO_4$ до полного восстановления серебра.

Раствор отфильтровывали и к нему добавляли сероуглерод или хлороформ и хлорную воду. Во всех случаях обнаружено выделение брома.

Электролиз системы $RbBr - AlBr_3$ в бензоле показал, что на катоде выделяется металлический алюминий в виде темно-серой массы растворимой в щелочном растворе.

Потенциал разложения

Потенциал разложения был определен для системы $KCl - AlBr_3$, $KBr - AlBr_3$, $RbCl - AlBr_3$ и $RbBr - AlBr_3$ в нитробензоле и $RbBr - AlBr_3$ в бензоле.

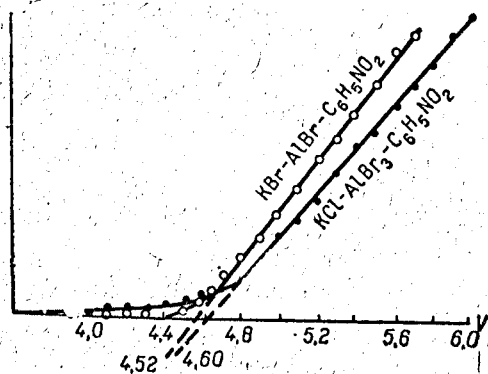


Рис. 6.

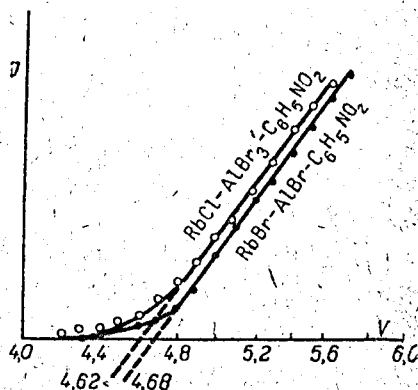


Рис. 7.

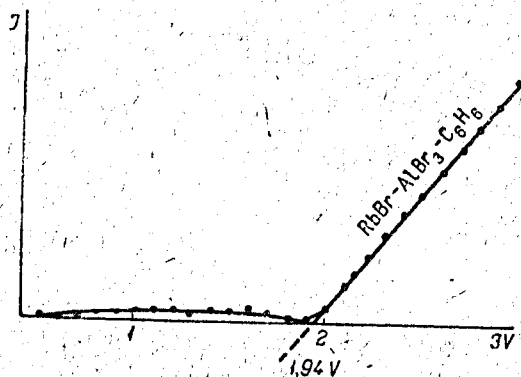


Рис. 8.

Потенциал разложения для первой из перечисленных 5 систем был уже определен Меженным,⁴ для второй и четвертой — Бендецким-Клочко.¹⁴ Для сравнения мы приводим наши данные и для этих систем.

Измерения производились в судинке с игольчатыми электродами и пришлифованной пробкой. Вольтметр был с точностью до 0,02 V, а гальванометр — до 10^{-5} A. Концентрация веществ и результаты измерений приведены в табл. 11. Как видно из табл. 11 и рис. 6, 7, 8,

потенциалы разложения в нитробензольном растворе соответствуют бромидам щелочных металлов, независимо от присутствия в растворе хлоридов, что вполне согласуется с анализом продуктов, выделяющихся при электролизе.

В бензольном растворе (рис. 8) потенциал разложения соответствует бромистому алюминию, что также находится в согласии с результатами электролиза.

ТАБЛИЦА 11.

Система	Навеска			Потенциал разложения по термохимич. данным	Найденный потенциал разложения в вольтах
	AlBr ₃ г	Соли г	Растворитель г		
KCl — AlBr ₃ в C ₆ H ₅ NO ₂	1,7307	0,084	4,8137	4,54	4,60
KBr — AlBr ₃ „ C ₆ H ₅ NO ₂	1,6176	0,2622	6,7026	4,23	4,52
RbCl — AlBr ₃ „ C ₆ H ₅ NO ₂	2,7373	0,0876	8,6437	4,57	4,62
RbBr — AlBr ₃ „ C ₆ H ₅ NO ₂	1,9548	0,0604	6,6918	4,30	4,68
LiBr — AlBr ₃ „ C ₆ H ₅ NO ₂	—	—	—	—	4,08 ¹³
RbCl — AlBr ₃ „ C ₆ H ₆	3,1593	0,1360	4,6868	1,77 для AlBr ₃	1,9 ⁸
RbBr — AlBr ₃ „ C ₆ H ₆	2,1348	0,2130	5,7208		1,94

Расхождения найденных потенциалов с теоретически рассчитанными из термохимических данных объясняется тем, что нами не учтены теплота комплексообразования и температурный коэффициент.

Когда наша работа была уже закончена, в печати появилась работа М. А. Ключко,¹⁵ который исследовал электролиз и потенциал разложения щелочных металлов в нитробензоловом растворе бромистого алюминия.

Найденные нами величины потенциалов разложения для систем KBr — AlBr₃ и RbBr — AlBr₃ в нитробензоле сходны с результатами, полученными М. А. Ключко.

Выводы

1. Исследована электропроводность галоидных солей щелочных металлов в бензоловом и нитробензоловом растворах бромистого алюминия.

2. При больших концентрациях электропроводность бензолового раствора почти в два раза больше, нежели у соответствующего нитробензолового, тогда как диэлектрическая постоянная нитробензола почти в 16 раз больше диэлектрической постоянной бензола.

3. Зависимость удельной электропроводности от концентрации галоидных солей щелочных металлов в нитробензоловом растворе бромистого алюминия в большинстве случаев линейная.

4. При электролизе галоидных соединений щелочных металлов в нитробензоловом растворе бромистого алюминия на катоде выделяется всегда щелочной металл, а из бензолового раствора бромистого алюминия — алюминий.

5. Выход по току доходит для LiBr до 30%, для KBr до 32%, для RbBr до 43%.

6. Потенциалы разложения в нитробензоловом растворе бромистого алюминия для KCl = 4,60 V, для KBr = 4,52 V, для RbBr = 4,68 V, для RbCl = 4,62 V, а в бензоловом растворе бромистого алюминия в присутствии RbCl = 1,98 V, а в присутствии RbBr = 1,94 V, что приближается к потенциалу разложения бромистого алюминия.

7. Потенциалы разложения систем, содержащих одновременно хлориды и бромиды, соответствуют бромиду как в бензоловом, так и в нитробензоловом растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Труды физ. мат. отдела УАН, IV, в. 5, 349 (1927).—2. Ж.Р.Ф.Х.О. 40, 391 (1908).—3. Ж.Р.Ф.Х.О. 60, 1583 (1928), 62, 1001 (1930).—4. Записки Ин-та химии УАН, III, 211 (1936); Ж.О.Х. III, 52 (1933), 481 (1933); 4, 1042 (1934). Научные записки Киевского Гос. Университета в IV, 101 (1935). Записки Института Химии УАН III, 89 (1936).—5. Ж.Р.Ф.Х.О. 62, 1001 (1930).—6. Е. Я. Горенбейн, Научные записки Киевского Гос. Университета I, вып. IV, 101 (1935).—7. Записки Института Химии УАН III, 89 (1936).—8. То же I, 35, (1934).—9. В. А. Плотников и И. Б. Бармашенко (работа в печати).—10. Ж.О.Х., 481 (1933).—11. Ж.Р.Ф.Х.О. 60, 1585 (1928).—12. Дебай, Полярные молекулы, 226 (1931).—13. Л.-В.Т. (1923).—14. М. Бендецкий. Научные записки КПИ, 62 (1929).—15. Ж. Пр. Х. IX, 420 (1936).—

Поступило в Редакцию
31 июля 1936 г.