

СОЕДИНЕНИЕ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ С БЕНЗОЛОМ

В. А. Плотников и Н. Н. Грацианский

В работе принимали участие В. И. Михайловская и П. Ф. Калюжная

Институт химии Академии Наук УССР

Свойства бензола резко изменяются, если в нем растворить бромистый алюминий. Так, например, реакция бромирования бензола до гексабромбензола в отсутствие бромистого алюминия требует продолжительного времени и сильного нагревания, тогда как в присутствии бромистого алюминия эта реакция протекает бурно и начинается при обыкновенной температуре.

Ни бромистый алюминий, ни бензол в отдельности не обнаруживают дипольного момента; между тем в бензольном растворе бромистого алюминия наблюдается поляризация.¹

Активность бензола, проявляющаяся при растворении в нем бромистого алюминия, Г. Г. Густавсон² еще в 1883 г. объяснял образованием комплексного соединения бромистого алюминия с бензолом. Образованием комплексных соединений бромистого и хлористого алюминия Г. Густавсон³ объясняет синтезы по Фриделю и Крафту.

По мнению В. А. Плотникова⁴ при этих синтезах образуются промежуточные тройные комплексы. Вступая в состав внутренней Вернеровской сферы, органические вещества становятся весьма активными и тотчас же по образовании тройного комплекса вступают в энергичное взаимодействие. В сложной молекуле комплекса органические вещества находятся в особом активном состоянии, которое можно назвать преддиссоциацией. В появившейся в 1931 году статье Wohl и Wertyporoch⁵ приходят к таким же выводам, какие были опубликованы В. А. Плотниковым в 1902 г.⁶ и впоследствии в других сообщениях.⁷

При взаимодействии по Фриделю и Крафту эти промежуточные комплексы нельзя выделить, так как легкая их разлагаемость как раз и составляет одно из условий успешности синтеза. Но иногда удается затормозить реакцию, если тройной комплекс оказывается достаточно устойчивым.

Так, например, бромистый этил и сероводород образуют с бромистым алюминием кристаллический комплекс $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{S}$. Молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и H_2S находятся в особенно тесном сближении, но реакция начинается лишь при нагревании или при действии воды. При этом образуется меркаптан. Подобные комплексы должны образовываться при синтезах в присутствии бромистого алюминия, но такие тройные комплексы обыкновенно бывают неустойчивы и в кристаллическом виде выделяются редко.

Легче выделяются комплексы двойные, образование которых по всей вероятности часто предшествует образованию тройных комплексов.

Значительная каталитическая активность бромистого алюминия в бензольном растворе заставляет думать, что здесь образуется двойное комплексное соединение. Однако, несмотря на все признаки существования комплекса бромистого алюминия с бензолом, до сих пор не удавалось выделить из раствора кристаллическое соединение.

При охлаждении раствора бромистого алюминия в толуоле Г. Г. Густавсон⁸ получил кристаллы бромистого алюминия. Для раствора бромистого алюминия в бензоле Густавсон получил такие же результаты. Только при действии бромистого водорода на раствор бромистого алюминия в бензоле выделяется на дне сосуда слой маслянистой жидкости, в состав которой, по Густавсону² AlBr_3 и C_6H_6 входят в отношении 1:3. Но микрокристаллизовать комплексное соединение бромистого алюминия с бензолом до сих пор никому не удалось.

По Фриделю и Крафту⁹ полученная Густавсоном маслянистая жидкость не представляет комплексного соединения бромистого алюминия с бензолом, так как в зависимости от условий образования маслянистого слоя отношение AlBr_3 и C_6H_6 меняется.

Не удалось выделить комплекс бромистого алюминия с бензолом и Б. Н. Меншуткину,¹⁰ который многочисленными опытами подтвердил указание В. Густавсона о кристаллизации из бензольных растворов чистого бромистого алюминия.

Б. Н. Меншуткин произвел термический анализ систем: AlBr_3 — бензол; AlBr_3 — толуол, AlBr_3 — *p*-ксилол.

Исследования Б. Н. Меншуткина¹¹ производил в стеклянной трубке, закрытой плотно пробкой с двумя отверстиями: через одно в трубку был вставлен термометр, а в другое — стеклянная трубочка для ввода в сосудик AlBr_3 и бензола. После загрузки исследуемых веществ трубочка закрывалась пробкой. Нагрев производился на бане из безводного глицерина. Исследования делались, приблизительно, в условиях криоскопических определений. Полученные результаты измерений выражены на кривой, которая на рис. 1 обозначена пунктирной линией. В результате анализа кристаллов, полученных из раствора с содержанием AlBr_3 около 78% (весовых), автор приходит к такому выводу: „не остается никакого сомнения в том, что кристаллическая фаза является бромистым алюминием“, а на основании полученных кривых автор заключает, что „исследованная система не образует соединений“. „...Если бы здесь получилось соединение $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$, то ему отвечало бы содержание в системе 51.24% (весовых) AlBr_3 ; как видно, в этом месте кривой никаких переломов не наблюдается“.

При этом Б. Н. Меншуткин указывает,¹² что „системы, где одним из компонентов является галогидный алюминий, представляют вообще значительные трудности для исследования; кроме крайней чувствительности к влажности, почти все системы, в известных пределах состава, очень быстро буреют, а иные чернеют и даже осмоляются; в таких случаях становится невозможным вполне точно определить температуру плавления систем, и в таблицах опытных данных нередко приходится отмечать, что точка плавления при данном составе системы лежит около такой-то температуры“.

В последнее время с бензольными растворами бромистого алюминия работали Улик и Нешпитель,¹³ а также Вертипорох.¹⁴ И эти авторы не обнаружили комплексного соединения в кристаллическом состоянии.

Мы исследовали температуры кристаллизации для системы AlBr_3 — C_6H_6 , наблюдая изменение температуры с течением времени.

Температуры кристаллизации мы определяли в обыкновенной пробирке Бекмана с платиновой мешалкой и электромагнитом. Термометр имел деления на десятые доли градуса. Высушенный над натрием чистый бензол перегонялся

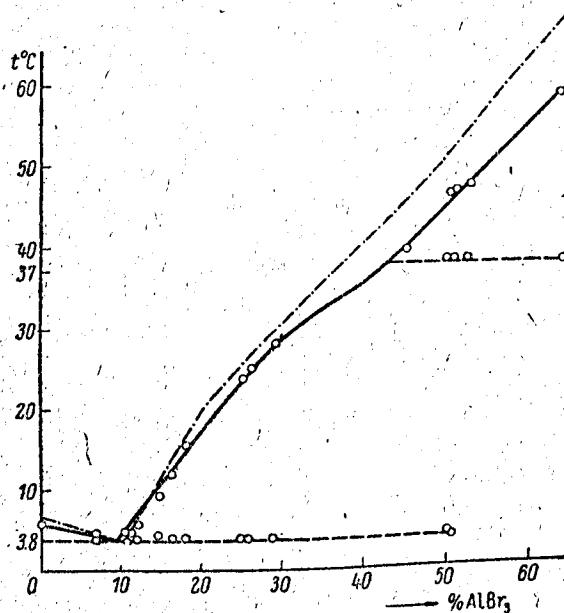


Рис. 1

ТАБЛИЦА 1

Данные термического анализа системы AlBr_3 — бензол

Содержание AlBr_3 в молекулярных процентах. В скобках — весовые проценты	Температуры первых остановок	Температуры вторых остановок
0	5.48	—
6.26 (19.68)	3.90	3.78
10.05 (27.66)	4.20	3.78
11.53 (30.85)	5.55	3.8
14.19 (36.13)	8.93	4.2
15.99 (39.21)	11.68	3.8
17.83 (42.65)	15.62	3.8
24.80 (53.0)	22.98	3.8
25.55 (54.0)	24.38	3.8
28.76 (58.0)	27.88	3.8
45.4 (74.0)	38.98	—
50.4 (77.7)	45.38	37.25
50.7 (77.9)	45.48	37.00
52.99 (79.4)	46.88	37.00
62.2 (86.0)	57.38	37.00

в одной точке при 80.3°C . Белоснежные кристаллы бромистого алюминия сохранялись в запаянных ампулах. В пробирку наливали расплавленный бромистый алюминий, затем из бюретки приливали бензол. Растворение велось при легком подогревании.

Результаты опытов приведены в табл. 1 и изображены на рис. 1.

Температуры выделения первых кристаллов изображены на рисунке сплошной кривой. Полученная кривая, в общем, сходна с кривой Б. Н. Меншуткина.

Чистый бензол плавится, по Б. Н. Меншуткину, при $+5.7^\circ$; мы получили более низкую температуру -5.48° , вполне соответствующую и литературным данным. Найденная нами эвтектическая точка 3.8° также выше указанной Б. Н. Меншуткиным. Для части же кривой, лежащей вправо от эвтектики, наши наблюдения дают точки ниже, чем у Б. Н. Меншуткина. Это расхождение можно объяснить различием в методике измерений. Мы производили термический анализ общепринятым теперь способом, наблюдая падение температуры с течением времени. Этот метод дает возможность не только находить точно температуру выделения первых кристаллов по первой остановке термометра, но и отмечать вторые остановки для каждой исследованной концентрации. Таким образом одну и ту же эвтектическую остановку мы получаем многократно на кривых для разных концентраций, тогда как по прежнему методу эвтектическая точка наблюдалась только при эвтектической температуре. Наблюдение же над исчезновением и появлением кристалликов может показать, при более высоких температурах, температуру выше действительной вследствие трудности расплавления последних кристалликов, а при более низких температурах может привести к температуре ниже действительной вследствие переохлаждения.

Главное преимущество нашего метода состоит в том, что он дает возможность отмечать не только первую, но и вторую и третью остановки.

Если бы выводы Б. Н. Меншуткина были правильны, мы получили бы для всех концентраций одинаковые вторые остановки, соответствующие одной и той же эвтектической температуре. Между тем для концентрированных растворов мы наблюдали многократно совершенно ясные и постоянные вторые остановки при 37.0° , т. е. при температуре, совершенно отличной от температуры первой эвтектики -3.8° .

При отсутствии дистектики и второй эвтектики существование вторых остановок при температуре, отличающейся от эвтектической, указывает на существование неконгруэнтной точки плавления, а это значит, что AlBr_3 образует с бензолом такое комплексное соединение, которое при нагревании разлагается на AlBr_3 и бензол. Горизонталь на рис. 1, соответствующая температуре 37.0° , пересекает кривую в точке, для которой концентрация равняется около $40.4(70)\% \text{ AlBr}_3$.

В области концентраций, лежащих вправо от точки, соответствующей содержанию в бензольном растворе около $40.4(70)\% \text{ AlBr}_3$, температура выделения первых кристаллов выше температуры разложения комплекса; поэтому здесь кристаллизуется из раствора в начале кристаллизации не комплекс, а чистый бромистый алюминий. Но когда при кристаллизации температура снизится до 37.0° , начинают выделяться кристаллы комплекса. Изменение природы кристаллов заметно даже и по внешнему виду. До 37.0° выделяются мелкие кристаллы, а при 37.0° начинают выделяться более крупные кристаллы.

Кривая кристаллизации образует излом в точке, для которой концентрация равняется около $40.4(70)\% \text{ AlBr}_3$, как раз соответствующей вторым остановкам. Уже этот излом указывает на существование комплекса с неконгруэнтной точкой плавления. Вторые остановки при температуре, соответствующей излому кривой, подтверждают этот вывод.

При концентрациях выше $40.4(70)\%$ бромистого алюминия сначала кристаллизуется AlBr_3 , а при 37.0° появляются кристаллы комплекса. Вследствие появления второй твердой фазы система становится неинвариантной, и температура остается постоянной, пока бензол не соединится с бромистым алюминием. Таким образом на всем участке кривой с содержанием AlBr_3 больше $40.4(70)\%$ мы наблюдаем вторые остановки при 37.0° — температуре разложения комплекса.

* Первая цифра указывает молярные проценты, вторая — в скобках — весовые.

Но по отношению к дальнейшему охлаждению системы этот участок кривой делится еще на две части: одна от 40.4 (70)% до состава, соответствующего комплексу $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, т. е. до 50 (77.35)% , другая от 50.00 (77.35)% до конца кривой. При концентрациях выше 50 (77.35)% раствор содержит бромистого алюминия больше, чем требуется для комплекса $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$; поэтому при 37.0°, когда начинается кристаллизация комплекса, весь находящийся в растворе бензол соединяется с бромистым алюминием и система при 37.0° нацело затвердевает. Поэтому в части кривой с содержанием AlBr_3 больше 50.00 (77.35)% третьей остановки не должно наблюдаться.

Совершенно иначе протекает кристаллизация для участка кривой с содержанием в растворе 40.4 (70)% — 50.00 (77.35)% AlBr_3 .

Первая остановка и здесь соответствует выделению бромистого алюминия; при 37.0° и здесь начинают выделяться кристаллы комплекса $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, поэтому вторые остановки лежат на той же горизонтали, как и для участка с содержанием в растворе больше 50.00 (77.35)% AlBr_3 . Но на участке с содержанием в растворе 40.4 (70) — 50.0 (77.35)% AlBr_3 , раствор содержит бензола больше, чем требуется для комплекса; поэтому после исчезновения фазы AlBr_3 получается моновариантная система из трех фаз (пар, раствор, кристаллы комплекса). Здесь при 37.0° уже не происходит полного затвердевания, как на участке с содержанием больше 50.00 (77.35)% AlBr_3 . При дальнейшем охлаждении после выделения кристаллов комплекса концентрация раствора изменяется в зависимости от температуры и при эвтектической температуре 3.8° вся система застывает, выделяя кристаллы бензола и комплекса. И действительно, для некоторых растворов нам удалось совершенно ясно отметить третьи остановки при температуре около 4°. Так, например, для раствора с 50.4 (77.7)% AlBr_3 мы наблюдали три остановки: первая — при 45.38°, вторая — при 37.25° и третья — при 4.2°.

Правда, раствор, для которого мы наблюдали третьи остановки, содержал AlBr_3 немного больше, чем следует по приведенному выше расчету, но это небольшое расхождение вполне объясняется тем, что взаимодействие AlBr_3 с бензолом происходит на поверхности кристаллов AlBr_3 ; образующиеся же при этом кристаллы комплекса заподниют пробирку и обволакивают не успевшие вступить в реакцию кристаллы AlBr_3 . Перемешивание при этом становится невозможным; таким образом фактически в процессе принимает участие не весь бромистый алюминий, который выделяется при кристаллизации.

Результаты термического анализа, во-первых, с несомненной очевидностью доказывают существование комплексного соединения $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, которое при 37.0° разлагается на бромистый алюминий и бензольный раствор (нонконгруэнтная точка плавления); во-вторых, результаты термического анализа показывают, что из бензольных растворов, содержащих больше 40.4 (70)% AlBr_3 , кристаллизуется сначала чистый бромистый алюминий и только при 37.0° начинает кристаллизоваться комплекс. Из бензольных же растворов, содержащих меньше 40.4 (70)% бромистого алюминия, кристаллизуется сразу комплексное соединение.

Каким же образом объяснить то странное явление, что Фридель и Крафтс, Густавсон и другие довольно многочисленные исследователи, работавшие с бензольными растворами бромистого алюминия, упустили из виду кристаллизацию комплексного соединения, а Фридель с Крафтсом и Б. Н. Меншуткин даже полагают, что они доказали отсутствие такого соединения.

Неудача эта объясняется главным образом легкой разлагаемостью комплекса, который не только обладает нонконгруэнтной точкой плавления, но и теряет весьма легко свой кристалло-сольватный бензол даже при обыкновенной температуре; при высушивании в вакууме при 15 мм через несколько минут комплекс превращается в чистый бромистый алюминий.

Для получения возможно чистого комплекса мы поступали следующим образом. Растворив при нагревании AlBr_3 в бензоле, мы охлаждали колбочку холодной водой; при этом происходит обильное выделение кристаллов, по внешнему виду резко отличающихся от кристаллов бромистого алюминия. Слив

маточный раствор, мы быстро вносили колбочку в герметически закрывающийся шкаф, в стенки которого вделаны резиновые перчатки. Воздух в шкафчике просушивался фосфорным ангидридом, затем насыщался парами бензола. В этом шкафчике при помощи резиновых перчаток кристаллы отжимались между пористыми пластинками и помещались в ампулку для взвешивания. Комплекс анализировался двумя способами.

По первому способу кристаллы вносились в холодную воду и взбалтывались в плотно закрытой колбочке; в полученном растворе определялся бром титрованием по Фольгарду и алюминий — осаждением в виде окиси алюминия.

По второму способу довольно большое количество кристаллов (до 10.0 г), полученное откачиванием бензола водоструйным насосом при разрежении около 50 мм, нагревалось на водяной бане в колбочке, бензол отгонялся и взвешивался. Конечно, вполне сходящихся чисел при анализе получить нельзя, так как даже при работе в шкафчике, насыщенном парами бензола, кристаллы теряют часть бензола, и эта потеря меняется в зависимости от быстроты эксперимента и навыка экспериментатора. Отгонка бензола также дает только приближительные результаты.

После многочисленных опытов нам удалось получить при анализе по первому способу от 41 (16.9) до 46.08 (20)% бензола для растворов, содержащих меньше 40.4 (70)% AlBr_3 , т. е. из которых при остывании вначале выделяется комплекс $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ и от 4.06 (1.1) до 41 (16.9)% бензола для растворов, содержащих больше 40.4 (70)% AlBr_3 , т. е. таких растворов, из которых при остывании вначале выделяются кристаллы AlBr_3 и только при 37.0° начинает выкристаллизовываться комплекс; по формуле же $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ требуется 50.0 (22.65)% бензола.

По второму способу мы анализировали кристаллы, полученные из раствора с содержанием около 38.3 (68)% AlBr_3 . По теории из этого раствора должен выделяться комплекс $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. В результате произведенных шести анализов мы получили содержание бензола в среднем 22.65%, т. е. 50 мол. процентов.

Произведенный Б. Н. Меншуткиным анализ кристаллической фазы, полученной из растворов с содержанием около 73% (весовых) AlBr_3 , показал, что кристаллическая фаза является бромистым алюминием.

Это вполне возможно, если взять для анализа первые кристаллы, так как при содержании в системе 73% (весовых) AlBr_3 вначале выкристаллизовывается чистый AlBr_3 и только при температуре 37.0° начинает выкристаллизовываться комплекс $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

Кроме того следует принять во внимание, что вследствие весьма легкого улетучивания кристалло-сolvатного бензола кристаллы комплекса очень быстро выветриваются и превращаются в бромистый алюминий.

Доказав существование комплекса как термическим анализом, так и непосредственными аналитическими определениями, мы произвели опыт плавления выделенного нами кристаллического комплекса. При 37.0° кристаллы начинают смачиваться жидкой фазой, при температуре около 45° исчезает последний кристаллик. Эта температура совпадает с температурой кристаллизации, которую мы наблюдали при термическом анализе для состава, соответствующего формуле $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Таким образом и этот опыт вполне подтверждает сделанные нами выводы.

В заключение следует указать, что полученный нами комплекс легко образует с бензолом пересыщенный раствор. Быть может, этим объясняется тот странный случай, что многочисленные исследователи, наблюдавшие кристаллизацию, по всей вероятности, и в весьма концентрированных растворах, не заметили выделения комплекса. Между тем при нормальной кристаллизации при охлаждении до 37.0° весь раствор превращается в кристаллическую массу, которую, конечно, даже при поверхностном наблюдении нельзя принять за чистый бромистый алюминий. Мы в первый раз наблюдали кристаллизацию комплекса, когда концентрированный раствор был оставлен на ночь с погруженной в раствор алюминиевой пластинкой.

Резюме

Термический анализ системы $\text{AlBr}_3\text{—C}_6\text{H}_6$ показывает, что при концентрациях до 50 (77.35)% наблюдаются вторые остановки при 3.8° ; при концентрациях выше 40.4 (70)% наблюдаются вторые остановки при 37.0° . Кроме того, для концентраций около 50.2 (77.5)% наблюдаются еще и третьи остановки. Между тем кривая начала кристаллизации (первых остановок) обнаруживает только одну эвтектику при 3.8° и перегиб около 40.4 (70)% AlBr_3 .

Такой характер кривой указывает на существование комплексного соединения с неконгруэнтной точкой плавления при 37.0° .

Состав комплекса соответствует формуле $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

Кристаллы комплекса плавятся при 37.0° с разложением, выделяя кристалло-сольватный бензол, последний же кристаллик исчезает при температуре около 45° в полном согласии с диаграммой термического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Плотников, И. Шека и З. Янкелевич. Зап. Инст. химии АН УССР, IV, 363 (1938) (в конце статьи приведена литература по данному вопросу).—2. Г. Густавсон. Органические соединения в их отношении к галогидным солям алюминия. Москва (1883).—3. Г. Густавсон. Ж.Р.Ф.-Х.О., 22, 443 (1890).—4. В. А. Плотников. Изв. Киевск. политехнич. инст., 1916.—5. Wohl und Wertyporoch. Ber., 61, 1357 (1931).—6. В. А. Плотников. Изв. Киевск. политехнич. инст., II, кн. 2. О сложных соединениях хлористого и бромистого алюминия.—7. Z. phys. Ch., 48, 228 (1904);—Z. allg. anorg. Ch., 56 (1907); Ж. О. Х., 3, 498 (1933).—8. Т. Густавсон. Органические соединения в их отношении к галогидным солям алюминия, 23.—9. Friedel et Crafts. Ann. chim. phys., 14, 40 (1888).—10. Б. Н. Меншуткин. Ж.Р.Ф.-Х.О., 41, 1089 (1909).—11. Б. Н. Меншуткин. Ж.Р.Ф.-Х.О., 41, 1054 (1909).—12. Б. Н. Меншуткин. Ж.Р.Ф.-Х.О., 41, 1056 (1909).—13. Ulich und Nespital. Z. Electroch., 37, 559 (1931).—14. Wertyporoch. Ber., 61, 1369 (1931).

Поступило в Редакцию

1 ноября 1938 г.