

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ И ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ
БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ

В. А. Плотников, И. А. Шека и З. А. Янкелевич

Институт химии Академии Наук УССР. Киев

1. Вступление

Среди различных солей хлористый и бромистый алюминий выделяются своей особенной способностью образовывать многочисленные и очень разнообразные по составу комплексные соединения как с органическими, так и с неорганическими веществами. Другое замечательное свойство хлористого и бромистого алюминия, находящееся в тесной связи с их большой склонностью к комплексообразованию, это их каталитическое действие на самые разнообразные химические процессы. Этими особенными свойствами галоидных солей алюминия и объясняется, главным образом, их большое значение в современной промышленности. Но почему именно хлористый и бромистый алюминий имеют такие свойства, какие у хлористых и бромистых солей других металлов или почти отсутствуют, или же, как например у солей магния, развиты в меньшей степени? Несмотря на чрезвычайно многочисленные как теоретические, так и экспериментальные исследования в области валентности, этот вопрос до сего времени остается нерешенным, а между тем через эту область лежит путь к выяснению природы катализа.

В нашем институте исследовались комплексные соединения хлористого и бромистого алюминия в кристаллическом состоянии, в расплавленном виде, а также в различных растворах. Мы применяли методы: кондуктометрический, потенциометрический, криоскопический, термохимический и метод термического анализа. Так как современные теории связывают образование сложных молекулярных агрегатов с дипольными моментами, мы начали измерения диэлектрических постоянных, и данная работа представляет наши первые опыты в этой области.

Известно, что бромистый алюминий в чистом виде имеет гомеополярный характер.¹ Вместе с тем, многочисленные исследования показывают, что в комплексных соединениях это гомеополярное соединение переходит в гетерополярное. Это подтверждается электрохимическими исследованиями бинарных систем галоидных соединений алюминия с галоидными соединениями других металлов в расплавленном состоянии,² а также многочисленными исследованиями тройных систем бромистого алюминия с галоидными соединениями других металлов в разнообразных не водных растворителях.³

При образовании комплекса не только галоидное соединение алюминия приобретает полярные свойства, но подвергается существенным изменениям также и молекула органического вещества, входящего в состав комплексного соединения. Особенно ярко это иллюстрируется поведением третьего компонента в тройных комплексах; как на пример можно указать на комплекс $\text{AlBr}_3 \cdot \text{PBr}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.⁴ Большие изменения, которым подвергается в данном случае вещество при образовании комплексного соединения, подтверждаются процессом гидролитического разложения. Действительно, азотнокислое серебро осаждает из этого соединения после разложения водю весь бром, т. е. во время разложения водой гидролизуются не только бромистый алюминий и пятибромистый фосфор, но и бромистый этил.

В тех случаях, когда выделить тройное соединение не удастся, можно в растворе в присутствии бромистого алюминия обнаружить активированное состояние растворителя; например, бензол в присутствии бромистого алюминия легко броминуется. Очевидно, что изменение полярности бромистого алюминия находится в связи с изменением структуры молекул бромистого алюминия при образовании комплексных соединений.

Растворы различных веществ в расплавленном бромистом алюминии электрохимически уже исследовались; однако диэлектрическая постоянная расплавленного бромистого алюминия, судя по литературным данным, еще не измерена. Измерения же диэлектрической постоянной и определение дипольного момента являются одним из лучших методов определения структуры молекулы данного соединения.

Дипольный момент бромистого алюминия в разбавленных растворах определяли W. Nespital и H. Ulich.⁵ Эти авторы нашли, что дипольный момент бромистого алюминия в сероуглероде находится в пределах между 0.55 и 0 (в единицах Дебая: $D = 10^{-18}$ абс. эл.-ст. ед.); в бензоле эта величина достигает 5.1 D. Однако необходимо принять во внимание, что формулы Дебая дают точные результаты только для веществ, находящихся в газообразном состоянии; для растворов значения дипольных моментов имеют в большей мере ориентировочный характер. Что же касается диэлектрической постоянной и поляризации, то определение этих величин безусловно должно иметь большое значение для новых теорий жидкого состояния и поляризации.

Мы определяли дипольный момент бромистого алюминия, исследуя зависимость диэлектрической постоянной расплавленного бромистого алюминия от температуры, а также изучая диэлектрические постоянные растворов бромистого алюминия в бензоле, сероуглероде и бrome при различных концентрациях.

2. Исходные вещества и метод работы

Бензол очищался от тиофена серной кислотой, затем промывался раствором едкого натра, водой и сушился над хлористым кальцием. Перегонялся бензол несколько раз над металлическим натрием. При приготовлении очень разбавленных растворов бромистого алюминия в бензоле оказалось, что просушенный над металлическим натрием и сохраненный в запаянных ампулах бензол все же не лишен следов влаги и с бромистым алюминием образует в растворе муть. Эта муть, являющаяся результатом гидролитического разложения бромистого алюминия, при увеличении концентрации бромистого алюминия исчезает. Чтобы избежать попадания влаги во время переливания бензола из ампул в измерительный сосуд, мы перегоняли бензол над металлическим натрием непосредственно в измерительный сосуд.

Бромистый алюминий приготовлялся обычным способом из брома и алюминия; он вводился в измерительный сосуд в виде порошка.

Диэлектрическую постоянную чистого бензола⁶ при температуре 20° мы принимали равной 2.282; удельный вес бензола при этой же температуре равнялся 0.8790.

Сероуглерод сушился над плавленым хлористым кальцием, затем над фосфорным ангидридом и также непосредственно перед опытом перегонялся в измерительный сосуд. Диэлектрическая постоянная применяемого нами сероуглерода оказалась равной 2.641 при 20°. Эта величина сходится с данными, найденными другими исследователями (табл. 1). Удельный вес сероуглерода по нашим измерениям равен 1.2639.

ТАБЛИЦА 1

t°	ϵ	d	Исследователи
20	2.630	—	W. Nespital ⁷
25	2.633	1.2600	M. G. Malone and A. L. Ferguson ⁸ Williams and Ogg ⁹ Авторы
36	2.610	1.2501	
25	2.633	1.2591	
20	2.641	1.2639	

В качестве растворителя при определении дипольного момента бромистого алюминия мы применяли также бром.

Бром, по указаниям многих исследователей,¹⁰ является веществом неассоциированным. Что касается полярных свойств брома, то имеются некоторые расхождения между данными различных исследователей. Так, по Smyth¹¹ дипольный момент брома равен 0.58 D. Anderson¹² указывает, что величина дипольного момента брома, измеренного в жидком состоянии температурным способом в интервале от 1 до 18°, равна 0.4 ± 0.04 D. Этим же методом в интервале от 0 до 53.8° измерил дипольный момент брома Doborzynski¹³ и нашел $D = 0.49$. Новейшие измерения Müller и Sack,¹⁴ проведенные в бензоле и н-гексане, показали, что дипольный момент брома равен нулю. К таким же выводам пришел и Luft,¹⁵ измеряя диэлектрическую постоянную брома в газообразном состоянии в температурном интервале 19.7—138.8°.

ТАБЛИЦА 2

°	ϵ	Авторы
23	3.18	H. Schlundt ¹⁶
19	3.10	W. Schmidt ¹⁷
1	4.6	P. Walden ¹⁸
15	3.119	} A. Anderson ¹²
17.65	3.103	
16.7	3.2059	} D. Doborzynski ¹³
23.1	3.1573	

Таким образом из приведенных данных можно сделать заключение, что дипольный момент у брома отсутствует или же чрезвычайно мал. Отклонения от нуля, найденные отдельными авторами, объясняются, очевидно, недостаточной точностью методики работы. Мы принимали бром неполярным растворителем и применяли его для определения дипольного момента бромистого алюминия.

Химически чистый бром добавочно очищался от следов железа

концентрированной серной кислотой, промывался водой, сушился над окисью кальция, затем над фосфорным ангидридом и несколько раз повторно перегонялся.

Диэлектрическая постоянная брома измерялась многими исследователями. Результаты представлены в табл. 2.

Согласно нашим измерениям диэлектрическая постоянная чистого брома при температуре 20° равна 3.006. Удельный вес брома при 20° равен 3.1190. Последняя величина довольно хорошо сходится с данными, приведенными L. Andrews и H. Carlton¹⁹ для удельного веса брома: при 20° $d = 3.11932$.

Измерения диэлектрических постоянных производились методом биений при длине волны 88.5 м. При измерениях употреблялись цилиндрический конденсатор Вульфа, переменная емкость которого равна 27 μF , с делениями до 0.005 μF , а также конденсатор с переменной емкостью от 100 до 190 μF , имеющий 164 деления и нониус. Так как зависимость между делениями шкалы и емкостью не совсем линейна, нами были введены поправочные коэффициенты.

Измерительный жидкостный конденсатор, употреблявшийся для работы, состоял из двух цилиндрических пластинок, помещенных в стеклянный сосуд. Диаметр внешнего цилиндра составлял 17 мм, внутреннего — 15 мм; высота цилиндров — 41 мм; расстояние между пластинками приблизительно 1 мм. Объем сосуда 18 мл.

Измерительный жидкостный конденсатор и переменный эталонный конденсатор включались в нашей системе параллельно; поэтому расчетная формула для диэлектрической постоянной имела довольно простой вид:

$$C = C_1 + F;$$

С в этом уравнении — емкость введенного переменного конденсатора; C_1 — постоянная емкость жидкостного конденсатора; для нашего сосуда $C_1 = 3.1 \mu F$; F — емкость жидкостного конденсатора, зависящая от диэлектрической постоянной ϵ вещества, которым наполнялся конденсатор. Величины F и ϵ связаны уравнением:

$$F = K, \epsilon,$$

где K — постоянная; для нашего сосуда K равнялось 20.7 μF .

Таким образом диэлектрическая постоянная рассчитывалась по уравнению:

$$\epsilon = \frac{C - C_1}{K},$$

или для нашего конденсатора:

$$\epsilon = \frac{C - 3.1}{20.7}.$$

Константы сосуда устанавливались по бензолу и по смеси бензола с эфиром.²⁰

Измерения диэлектрических постоянных производились двумя путями: первый — измерение диэлектрических постоянных растворов бромистого алюминия различных концентраций при постоянной температуре $20 \pm 0.02^\circ$; второй — исследование изменения диэлектрической постоянной расплавленного бромистого алюминия в зависимости от температуры.

3. Расплавленный бромистый алюминий

Измерения диэлектрических постоянных расплавленного бромистого алюминия показали, что с увеличением температуры диэлектрическая постоянная бромистого алюминия равномерно уменьшается (табл. 3, рис. 1). Температурную зависимость диэлектрической постоянной бромистого алюминия можно выразить следующим уравнением:

$$\epsilon_t = 3.375 - 0.0030 (t - 100).$$

Здесь t — температура в градусах Цельсия.

В уравнение входит величина $(t - 100)$, так как все измерения диэлектрических постоянных производились нами в расплавленном бромистом алюминии при температуре выше 100° .

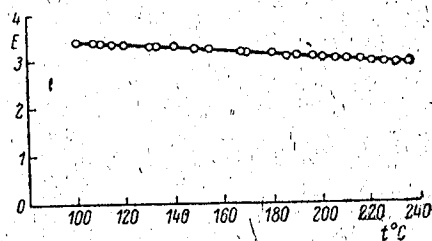


Рис. 1. Зависимость диэлектрической постоянной расплавленного $AlBr_3$ от температуры.

ТАБЛИЦА 3

Бромистый алюминий в расплавленном состоянии

T° абс.	ϵ	d	P	T° абс.	ϵ	d	P
373	3.375	2.6400	89.3	453	3.129	2.4480	90.5
380	3.361	2.6282	89.6	458.5	3.084	2.4348	89.8
388	3.357	2.6160	89.7	462.5	3.075	2.4252	89.9
388	3.333	2.6040	89.6	469	3.056	2.4096	90.0
392	3.323	2.6044	89.4	473	3.043	2.4000	90.1
403	3.285	2.5680	89.8	478	3.028	2.3880	90.1
405	3.288	2.5632	90.0	483	3.011	2.3760	90.1
413	3.260	2.5440	90.1	488.5	3.003	2.3628	90.4
421	3.234	2.5248	90.2	493	2.983	2.3520	90.3
427	3.227	2.5104	90.5	498	2.971	2.3400	90.4
440	3.184	2.4792	90.6	503	2.956	2.3280	90.4
442	3.115	2.4744	89.1	509	2.947	2.3136	90.7

Диэлектрические постоянные бромистого алюминия измерены в температурном интервале $373\text{—}509^\circ$ абс. По этим данным вычислялась поляризация молекул в электрическом поле, а также дипольный момент бромистого алюминия. Поляризация вычислялась по известной формуле:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d},$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная, M — молекулярный вес расплавленного бромистого алюминия, который мы принимали¹ равным 533.44; d — удельный вес при данной температуре. Последняя величина d вычислялась по уравнению, выведенному Biltz'ем и

Клемм'ом,²¹ представляющему зависимость удельного веса расплавленного бромистого алюминия от температуры

$$d_t = 2.64 - 0.0024 (t - 100),$$

где t — температура в градусах Цельсия.

Приведенные величины поляризации расплавленного бромистого алюминия показывают, что величина поляризации довольно постоянная, с температурой не изменяется и в среднем равна 90 см^3 .

Известно, что зависимость между дипольным моментом μ и поляризацией P представляется уравнением Дебая:

$$P = \frac{4}{3} \pi N \alpha + \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{9kT},$$

где α — поляризуемость одной молекулы, μ — дипольный момент молекулы, N — число Авогадро, k — константа Больцмана.

Как показали наши исследования, поляризация расплавленного бромистого алюминия при изменении температуры не изменяется; следовательно, дипольный момент μ в этом случае равен нулю.

Приведенная нами для расплавленного бромистого алюминия величина поляризации 90 см^3 представляет собой, очевидно, поляризацию деформации электронных орбит P_E и поляризацию деформации атомов, входящих в состав молекулы бромистого алюминия P_A .

Итак, согласно нашим измерениям в расплавленном бромистом алюминии, рассчитывая на удвоенные молекулы бромистого алюминия:

$$P_D = P_E + P_A = 90.$$

Для ординарных молекул бромистого алюминия можно считать $P_D = 45 \text{ см}^3$ только приближенно, так как при ассоциации молекул изменяются внутри-молекулярные энергетические уровни.

4. Растворы бромистого алюминия

Измерения диэлектрических постоянных бензольных растворов бромистого алюминия мы провели для растворов с концентрацией от 0.053 до 50.69%, т. е. почти до предела растворимости бромистого алюминия в бензоле. Следует отметить, что измерения диэлектрических постоянных в концентрированных растворах не имеют значения для вычисления дипольного момента. В основе метода определения дипольных моментов в растворах лежит допущение, что молекулы данного вещества в растворе находятся в свободном состоянии; не взаимодействуют между собой и не зависят от растворителя. В тех случаях, когда растворенное вещество образует с неполярным растворителем сольваты или же другие неустойчивые соединения, почти невозможно определить дипольный момент вещества. В концентрированных растворах имеется много процессов, как например ассоциация и сольватация молекул, изменяющих величину дипольного момента исследуемого вещества. Поэтому для вычисления дипольного момента величины поляризации экстраполируются на бесконечное разведение. Уже самый способ вычисления дипольного момента показывает, что современные теории поляризации носят только характер первого приближения. Приступая к этой работе, мы решили, что дальнейшее развитие теории поляризации должно учесть образование сложных агрегатов, которые, по нашему мнению, составляют характерный признак жидкого состояния. Поэтому мы измерили диэлектрическую постоянную и поляризацию также и для концентрированных растворов бромистого алюминия.

За тот период времени, который прошел от составления первоначального плана нашей работы, гипотеза о предкристаллизации или псевдокристаллизации

в жидком состоянии стала общепринятой, а автор приведенной выше формулы, Дебай, предложил новую теорию. Так как новая теория пока еще находится в стадии предварительной разработки, мы вычисляем дипольный момент по старой формуле Дебая. Что же касается приведенных нами измерений для концентрированных растворов, то полученный нами экспериментальный материал должен оказаться ценным для создания новой теории, принимающей во внимание ассоциацию молекул в жидком состоянии.

Приведенные в табл. 4 и рис. 2 данные показывают, что диэлектрические постоянные растворов бромистого алюминия в бензоле в области небольших концентраций с увеличением концентрации (до 2.5%) быстро возрастают; в области концентраций 2.5—35% возрастают очень медленно, а при больших концентрациях снова быстро возрастают.

Совершенно иная картина наблюдается для диэлектрических постоянных бромистого алюминия в сероуглероде и бrome. В этом случае, как показывают данные табл. 5 и 6 и рис. 2, диэлектрическая постоянная растворов с изменением концентрации бромистого алюминия равномерно возрастает

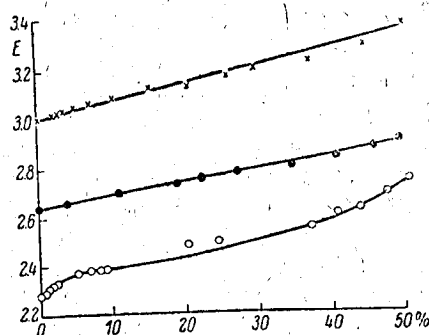


Рис. 2. Диэлектрические постоянные AlBr_3 : X — в бrome; ● — в сероуглероде; ○ — в бензоле.

ТАБЛИЦА 4
Бромистый алюминий в бензоле

%	C_2 — молекулярные дроби	ϵ	d	$\frac{M_{1,2}}{d}$	$P_{1,2}$	P_2
0.00	0.000	2.282	0.8790	88.73	26.56	—
0.05	0.00014	2.287	0.8792	88.75	26.89	572
0.63	0.00121	2.309	0.8820	88.88	27.00	384
1.81	0.00306	2.336	0.8880	89.19	27.50	390
2.15	0.00326	2.338	0.8902	89.10	27.55	300
5.34	0.00846	2.372	0.9110	89.68	28.14	193
7.06	0.01116	2.375	0.9217	90.02	28.28	165
8.21	0.01298	2.372	0.9300	90.22	28.30	148
9.28	0.01473	2.375	0.9373	90.37	28.39	139
20.16	0.03557	2.480	1.0225	92.13	30.43	131
24.57	0.04548	2.497	1.0595	93.16	31.00	121
37.10	0.07942	2.556	1.1817	96.61	32.99	105
40.89	0.09188	2.603	1.2237	97.93	34.17	102
43.66	0.10175	2.634	1.2577	98.86	34.85	106
47.69	0.11764	2.700	1.3070	100.66	36.41	108
50.69	0.13053	2.750	1.3690	100.89	36.97	105

Величины поляризации бромистого алюминия P_2 для растворов в бензоле, сероуглероде и бrome приведены в табл. 4, 5, 6 и на рис. 2.

Вычисления поляризации производились по известной формуле для смеси двух веществ:

$$P_{1,2} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M_{1,2}}{d_{1,2}} = P_1 c_1 + P_2 c_2,$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная раствора, $d_{1,2}$ — удельный вес раствора, $M_{1,2}$ — средний молекулярный вес, определяемый уравнением:

$$M_{1,2} = c_1 M_1 + c_2 M_2,$$

M_1 — молекулярный вес растворителя; M_2 — молекулярный вес растворенного вещества
 c_1 и c_2 — молекулярные доли компонентов, определяемые отношениями:

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где n_1 и n_2 — количество г-моль первого и второго вещества.

Так как $P_{1,2}$ вычисляется непосредственно из данных опыта, то, зная поляризацию растворителя P_1 , легко можно найти поляризацию растворенного вещества.

P_2 в свою очередь, состоит из поляризации ориентации молекул в электрическом поле P_0 , из которой собственно вычисляется дипольный момент, и поляризации деформации атомов и электронных орбит. Таким образом

$$P_2 = P_0 + P_D,$$

где

$$P_D = P_E + P_A.$$

Дипольный момент μ вычислялся по известной формуле:

$$\mu = 0.0127 \sqrt{P_0 T} \cdot 10^{-18} \text{ эл.-ст. ед.}$$

ТАБЛИЦА 5
Бромистый алюминий в сероуглероде

θ	c_2	ϵ	d	$\frac{M_{1,2}}{d}$	$P_{1,2}$	P_2
0.00	0.000	2.641	1.2639	60.22	21.28	—
4.01	0.00594	2.660	1.2920	61.02	21.73	97.6
10.99	0.01732	2.706	1.3454	62.46	22.64	99.9
18.96	0.03231	2.747	1.4088	64.52	23.74	97.5
22.07	0.03821	2.756	1.4376	65.104	24.04	93.4
27.24	0.05073	2.792	1.4891	66.697	24.94	93.4
34.88	0.07103	2.816	1.5658	69.363	26.16	90.0
40.47	0.08944	2.854	1.6800	71.793	27.42	89.9
45.46	0.10631	2.881	1.6884	73.879	28.47	88.9
49.07	0.1209	2.910	1.7336	75.801	29.48	89.1

ТАБЛИЦА 6
Бромистый алюминий в броме

θ	c_2	ϵ	d	$\frac{M_{1,2}}{d}$	$P_{1,2}$	P_2
0.00	0.000	3.006	3.119	51.24	20.53	—
2.34	0.00712	3.021	3.112	52.21	21.02	89.9
2.90	0.00884	3.032	3.108	52.49	21.20	96.0
3.88	0.01191	3.041	3.105	52.91	21.41	94.9
5.11	0.01589	3.056	3.102	53.44	21.73	96.3
7.13	0.02252	3.074	3.095	54.36	22.22	95.0
10.4	0.03363	3.097	3.084	55.90	22.96	92.8
15.4	0.05181	3.134	3.068	58.40	24.28	93.2
20.94	0.07347	3.135	3.049	61.42	25.54	88.7
25.93	0.09425	3.181	3.034	64.37	27.10	90.8
29.82	0.11297	3.215	3.022	66.85	23.89	90.0
37.06	0.15000	3.238	3.002	71.91	30.72	88.5
44.44	0.19941	3.300	2.982	78.57	34.09	88.5
49.84	0.22947	3.331	2.970	82.68	36.15	88.6

Необходимые для вычислений удельные веса растворов бромистого алюминия в бензоле, бrome, сероуглероде интерполировались по кривым рис. 3, построенным по нашим экспериментальным данным. Удельные веса измерялись пикнометрами, объем которых составлял 15—18 мл, а диаметр капилляра — 1.5—2 мм.

Большое значение при вычислениях поляризации, следовательно, и дипольного момента имеет величина молекулярного веса данного вещества в исследуемых растворителях.

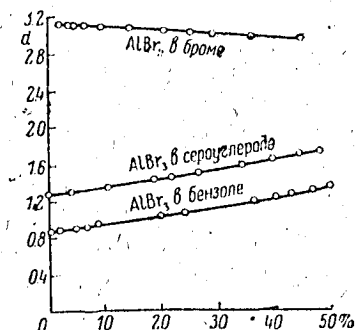


Рис. 3. Удельные веса растворов.

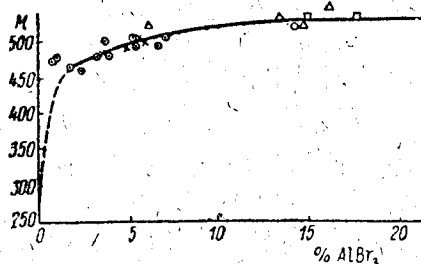


Рис. 4. Молекулярный вес AlBr_3 в бензоле.

△ Ягубсон, Плотников. × Olivier,
 ○ Ulich.
 □ Авторы. ○ Плотников и Бормашенко.

Исследования Вескманна²² а также других исследователей²³ показали, что бромистый алюминий в бромe находится в виде удвоенных молекул. Поэтому при вычислениях поляризации бромистого алюминия в бромe мы принимали $M_2 = 533.4$, что соответствует Al_2Br_6 . Поляризацию деформации P_d для бромистого алюминия в бромe мы принимали равной 90, согласно найденной нами величине поляризации расплавленного бромистого алюминия, где мы принимали молекулярный вес также соответствующий Al_2Br_6 .

Удвоенный молекулярный вес для бромистого алюминия мы принимали при определении поляризации также и в сероуглеродном растворе, так как согласно абзудископическим исследованиям Kohler'a²⁴ а также Ulich'a²⁵ в сероуглероде при различных концентрациях бромистый алюминий всегда находится в виде удвоенных молекул. Соответственно полимеризованному состоянию молекул бромистого алюминия в сероуглероде мы и в данном случае принимали $P_d = 90$.

Что касается молекулярного веса бромистого алюминия в бензоле, то здесь совсем иное положение. Согласно нашим измерениям, измерениям Ulich'a и многих других исследователей, несмотря на значительное расхождение данных (рис. 4), все же можно установить, что при малых концентрациях бромистого алюминия в бензольных растворах наряду с удвоенными молекулами одновременно существуют и простые молекулы бромистого алюминия. При подсчетах поляризации бромистого алюминия в бензоле мы определяли по кривой рис. 4 для различных концентраций соответствующий молекулярный вес бромистого алюминия. Из кривой рис. 4 очевидно, что молекулы бромистого алюминия при бесконечном разведении должны делаться мономерными; поэтому поляризацию деформации P_d для бензольных растворов при бесконечном разведении мы принимали, рассчитывая на простые молекулы бромистого алюминия, равной 45 см^3 ; так как при вычислении дипольного момента бромистого алюминия в бензоле эта величина вычисляется из значительно большей величины поляризации $P = 580$, сделанные нами допущения не вносят большой ошибки в определение дипольного момента бромистого алюминия в бензольных растворах.

Величина общей поляризации P_2 бромистого алюминия в бромe и в сероуглероде, как мы уже указывали, равна в среднем 90 см^3 . Отклонения составляют $5-6 \text{ см}^3$. Эти отклонения следует отнести за счет следов влаги, которая, несмотря на все предпринятые меры предосторожности, все же могла попасть

в раствор. В таких случаях под влиянием влаги происходит гидролиз бромистого алюминия. Это особенно заметно в разбавленных растворах. Частичным гидролизом растворов бромистого алюминия в броме и сероуглероде и следует объяснить те повышенные значения поляризации бромистого алюминия, которые наблюдаются в отдельных опытах. Учитывая указанные причины несколько повышенных значений поляризации бромистого алюминия в броме и сероуглероде, приходим к выводу, что поляризация представляет собой постоянную величину; следовательно, дипольный момент бромистого алюминия в броме и сероуглероде равен нулю.

Что же касается бензольных растворов бромистого алюминия, то из табл. 4 и рис. 5 видно, что поляризация бромистого алюминия в бензоле с уменьшением концентрации сильно возрастает и при экстраполировании на бесконечное разведение достигает величины 580 см³.

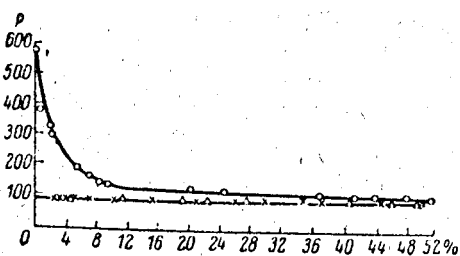


Рис. 5. Поляризация $AlBr_3$:

Δ — в сероуглероде; $\times$ — в броме; $\circ$ — в бензоле.

Поляризационная кривая в бензоле с возрастанием концентрации сначала (0—4%) резко падает; от 4 до 10% это спадание идет значительно медленнее, а затем поляризация остается почти постоянной, достигнув в концентрированных растворах величины 105 см³.

Дипольный момент, вычисленный для бромистого алюминия в бензоле, составляет 5.03 D; эта величина сходится с данными, полученными Nespital'ем. (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Растворитель	Бензол		Сероуглерод		Бром	Расплавленный бромистый алюминий
	Авторы	Nespital	Авторы	Nespital	Авторы	
P_{∞}	580	600	90	44.8	90	90
$P_E + P_A$	45	38.3	90	38.2	90	90
μ	5.03	5.2	0	0—0.55	0—0.5	0

Сравнивая кривые поляризации (рис. 5) и молекулярного веса (рис. 4) в зависимости от концентрации бромистого алюминия в бензоле, замечаем, что при значительных концентрациях бромистого алюминия в растворе (8—19%), где молекулы бромистого алюминия согласно криоскопическим данным находятся в виде удвоенных молекул, поляризация при изменении концентрации почти не изменяется и приближается к величине поляризации деформации бромистого алюминия. Это приводит к мысли об отсутствии дипольного момента у бромистого алюминия в концентрированных растворах. При малых концентрациях (0—8%) молекулярный вес с уменьшением концентрации уменьшается, одновременно возрастает величина поляризации, т. е. увеличивается и дипольный момент бромистого алюминия. Так как дипольный момент бромистого алюминия в расплавленном состоянии в броме, сероуглероде, а также в бензоле при больших концентрациях равен или близок к нулю, то, очевидно, что дипольный момент, обнаруживаемый у бромистого алюминия в разбавленных бензольных растворах, обусловлен существованием в растворе при очень слабых концентрациях мономерных молекул бромистого алюминия.

Падение поляризационной кривой с ростом концентрации бромистого алюминия в бензоле объясняется тем, что в растворе существует равновесие между удвоенными аполлярными мономерными и сольватированными молекулами бромистого алюминия.

Таким образом мы измеряем суммарный дипольный момент, состоящий из дипольного момента простых молекул бромистого алюминия и его сольватированных молекул.

Следует отметить, что заключение о сольватации молекул бромистого алюминия, конечно, не может быть сделано на основании только криоскопических или эбулиоскопических исследований. О наличии сольватации могут до некоторой степени свидетельствовать некоторые химические и электрохимические свойства растворов. Основанием для заключения о сольватации бромистого алюминия могут быть также следующие факты. Бром очень слабо действует на бензол; однако в присутствии бромистого алюминия реакция между бромом и бензолом проходит очень энергично.

По Густавсону, если пропустить через раствор бромистого алюминия в бензоле несколько пузырьков газообразного бромоводорода, выделяется масло, в состав которого входят бромистый алюминий, бензол и примесь небольшого количества бромоводорода. Густавсон²⁶ допускает, что здесь имеет место образование комплекса $AlBr_3 \cdot 3C_6H_6$. Однако, ни Густавсону, ни другим исследователям (Фриделю, Меншуткину и др.) не удалось выделить кристаллизацией комплексного соединения бромистого алюминия с бензолом. Меншуткин²⁷ термическим анализом также не подтвердил существование комплекса между бромистым алюминием и бензолом. Конечно, надо заметить, что на основании того, что не удается кристаллизацией выделить из раствора то или иное соединение, еще нельзя сделать вывода об отсутствии этого соединения в растворе. Следует еще добавить, что бромистый алюминий в очень разведенном бензольном растворе имеет очень большой дипольный момент, характерный именно для комплексных соединений бромистого алюминия.

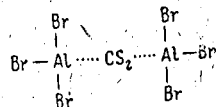
Все эти наблюдения приводят к мысли, что в бензольных растворах образуется сольват, полярное соединение $AlBr_3 \cdot nC_6H_6$ или $Al_2Br_6 \cdot nC_6H_6$ несимметрической структуры.

Существование сольватов бромистого алюминия с бензолом отмечают также Wool и Wertiporoch;²⁸ Nespital также указывает на то, что молекулы бромистого алюминия, в бензоле находятся не в свободном состоянии, а образуют соединение $AlBr_3 \cdot C_6H_6$. Однако и этим авторам не удалось доказать существование такого соединения.

Очевидно, что наиболее вероятным следует считать, что в растворе существует равновесие между сольватированными, димерными и мономерными молекулами бромистого алюминия, на что мы уже раньше указывали в своих работах.*

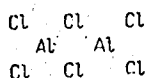
Что касается взаимодействия между бромом, или сероуглеродом с бромистым алюминием, то нет никаких указаний на образование сольватов бромистого алюминия с этими веществами. Однако все же следует отметить, что сероуглерод бромистым алюминием активизируется. Так, известно, что сероуглерод реагирует с бромом, образуя масло состава $CS_2 \cdot Br_2$. Реакция идет медленно. Если же бром добавлять к раствору бромистого алюминия в сероуглероде, происходит чрезвычайно бурная реакция с образованием комплекса $AlBr_3 \cdot CS_2 \cdot Br_2$. При разложении водой этого комплекса образуется то же масло $CS_2 \cdot Br_2$.

Дипольный момент бромистого алюминия в броме и сероуглероде равен нулю. Следовательно, наличие дипольного момента не составляет необходимого условия активности. Возможно, что бромистый алюминий образует с сероуглеродом или бромом симметричный неполярный двойной комплекс, а молекулы брома и сероуглерода становятся активными только при образовании тройного комплекса, в который входят как молекулы брома, так и молекулы сероуглерода. Двойному симметрическому аполарному комплексу можно, например, приписать предлагаемую формулу.

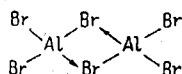


* Примечание при корректуре. Когда работа была сдана в печать, в нашем институте В. Плотникову и Н. Грацианскому удалось выделить в кристаллическом виде комплекс $AlBr_3 \cdot C_6H_6$.

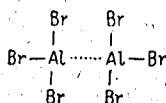
Для удвоенной молекулы хлористого алюминия Фаянс²⁹ предложил следующую структурную формулу:



Аналогично этой формуле Ulich, Nespital, а также Сиджвик³⁰ полимерной молекуле бромистого алюминия приписывают следующую структурную формулу:



Как видно из приведенных структурных формул хлористого и бромистого алюминия, не все атомы брома находятся в одинаковом положении. В то время как четыре атома брома связаны лишь с одним атомом алюминия валентными связями, два средних атома брома связаны еще, кроме того, с атомами алюминия несимметрическими координационными связями. Такая несимметричность в строении димерной молекулы галогидных соединений алюминия вызвала бы появление дипольного момента. Очевидно, что димерная молекула бромистого алюминия должна иметь симметрическое строение, например:



Такая формула совершенно симметрична в отношении расположения атомов брома; кроме того она показывает, что удвоенные молекулы бромистого алюминия должны быть аполярными, что действительно и наблюдается.

Геометрические формулы для комплексных молекул галогидных соединений алюминия, в частности модель пирамиды, были уже раньше предложены В. А. Плотноковым.³¹

Резюме

1. Были исследованы диэлектрические постоянные растворов и расплавленного бромистого алюминия по методу биений.
2. Найдено, что диэлектрические постоянные расплавленного бромистого алюминия с повышением температуры равномерно уменьшаются. Зависимость диэлектрической постоянной бромистого алюминия в расплавленном состоянии от температуры выражается уравнением:

$$\epsilon_t = 3.375 - 0.0030 (t - 100).$$

3. Диэлектрические постоянные бромистого алюминия в бrome и сероуглероде с повышением концентрации равномерно увеличиваются.

С увеличением концентрации бромистого алюминия диэлектрические постоянные бензольных растворов при очень малых концентрациях увеличиваются быстро, при средних увеличиваются медленно и при больших снова быстро повышаются.

4. Вычисленная величина поляризации для димерных молекул бромистого алюминия в расплавленном состоянии, а также и в растворах в бrome и сероуглероде составляет 90 см³.

5. Дипольный момент, рассчитанный по формуле Дебая из данных поляризации для бромистого алюминия в расплавленном состоянии, а также в растворах в бrome и сероуглероде равняется нулю.

Величина поляризации бромистого алюминия в бензоле в концентрированных растворах (35—50%) остается почти постоянной (105—110 см³), с уменьшением концентрации бромистого алюминия сильно повышается и при экстраполяции на бесконечное разведение достигает 580 см³.

Дипольный момент, найденный для бромистого алюминия в бензоле, составляет 5.03 D.

6. Дипольный момент бромистого алюминия в разведенных бензольных растворах связан с образованием в этих растворах ординарных молекул бромистого алюминия (это подтверждается и криоскопическими исследованиями), а также образованием сольватных молекул $AlBr_3 \cdot C_6H_6$.

7. Отсутствие дипольного момента у молекул бромистого алюминия в расплавленном состоянии, а также в бромных, сероуглеродных и концентрированных бензольных растворах, где по криоскопическим исследованиям существуют удвоенные молекулы бромистого алюминия, приводит к выводу, что бромистый алюминий обладает симметрической структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Biltz. Z. allg. anorg. Ch., 121, 257 (1922). — 2. W. Isbekow. Z. allg. anorg. Ch., 143, 80 (1925). — 3. В. Плотников и С. Якубсон. Ж. Р. Ф.-Х. О., 60, 1588 (1928); В. Плотников, И. Шека, З. Янкевич. Ж. О. Х., 3, 481 (1933). — 4. В. Плотников. Ж. Р. Ф.-Х. О., 48, 189 (1916); Изв. К. П. И. (1916). — 5. W. Nespital. Z. phys. Ch., 16, 153 (1932); H. Ulich und W. Nespital. Z. Elektroch., 37, 559 (1931). — 6. L.-B. T. дополн., т. I, 964. — 7. W. Nespital. Z. phys. Ch., loc. cit. — 8. Mary G. Malone and A. Ferguson. J. Chem. Phys., 2, 99 (1934). — 9. L.-B. T. дополн., т. II, 1000. — 10. Smelins. Handbuch der anorg. Ch. 8. Aufl. № 7, 65 (1931). — 11. C. Smyth. J. Am. Soc., 46, 2163 (1924). — 12. A. Anderson. General discussion on dipole moments, Trans. Farad. Soc. (1934). — 13. D. Doborzynski. Z. Phys., 66, 657 (1930). — 14. H. Müller und H. Sack. Phys. Z., 31, 815 (1930). — 15. N. Luft. Z. Phys., 84, 767 (1933). — 16. H. Schlundt. J. Phys. Chem., 5, 514 (1901). — 17. W. Schmidt. Ann. Phys. (4), 9, 926 (1902); 11, 120 (1903). — 18. P. Walden. Z. Phys. Ch., 70, 581 (1910). — 19. Z. Andrews and H. Carlton. J. Am. Soc., 29, 683 (1907). — 20. J. Williams. Phys. Z., 29, 174 (1928). — 21. W. Biltz und W. Klemm. Z. allg. anorg. Ch., 152, 237 (1926). — 22. E. Beckmann. Z. phys. Ch., 46, 863 (1903). — 23. E. Beckmann und P. Geib. Z. anorg. Ch., 51, 97 (1906). — 24. Kohler. Am. Chem. J., 24, 335 (1900). — 25. H. Ulich. Z. phys. Ch. Bodenstein-Festband, 423 (1931). — 26. Г. Густавсон. Ж. Р. Ф.-Х. О., 296 (1878). — 27. Н. Меншуткин. Ж. Р. Ф.-Х. О., 41, 1039 (1909). — 28. Wertiporoch und Wool. Ber., 64, 1854 (1931). — 29. K. Fajans. Z. Elektroch., 34, 510 (1923). — 30. Н. Сиджвик. Природа связей химических соединений, ОНТИ, 146 (1933). — 31. В. Плотников. О сложных соединениях хлористого и бромистого алюминия. Киев, Изв. К. П. И. 46 (1902).

Поступило в Редакцию
5 октября 1938 г.