

СОЕДИНЕНИЕ БРОМИСТОГО АЛЮМИНИЯ С *p*- и *m*-КСИЛОЛОМ

В. А. Плотников и Н. Н. Грацианский

Вступление

Как было указано в нашем предыдущем сообщении [1], при охлаждении концентрированных растворов бромистого алюминия в бензоле сначала выделяются мелкие кристаллы AlBr_3 , а затем вся пробирка заполняется крупными кристаллами комплексного соединения $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Состав комплексного соединения установлен анализом кристаллов и диаграммой состояния. Комплексное соединение плавится с разложением и чрезвычайно легко, даже при обыкновенной температуре, теряет бензол. Неустойчивость комплексного соединения, а также его способность образовывать пересыщенные растворы были, по всей вероятности, причиной того, что многочисленные исследователи, изучавшие кристаллизацию бензоловых растворов AlBr_3 , не заметили кристаллизации комплексного соединения, а Фридель и Крафтс [2], затем Б. Н. Меншуткин [3] даже считали доказанным, что такого комплексного соединения не существует.

Б. Н. Меншуткин утверждал, что его исследования по термическому анализу доказывают также отсутствие соединений AlBr_3 с *p*-ксилолом.

Получив, вопреки утверждениям прежних исследователей, кристаллы комплексного соединения AlBr_3 с бензолом, мы приступили к изучению системы AlBr_3 —*p*-ксилол, а также системы AlBr_3 —*m*-ксилол.

Материалы и метод исследования*

Полученный из Института чистых реактивов *p*-ксилол перегонялся в одной точке, при 13.9° , *m*-ксилол—при 139.2° . Бромистый алюминий приготавлился и очищался обычным способом. Растворение происходило при легком нагревании в пробирке, куда сначала вливали расплавленный AlBr_3 , а затем из бюретки *p*-или *m*-ксилол.

Температуры кристаллизации мы наблюдали в пробирке Бекмана с платиновой мешалкой и электромагнитом. Термометр показывал десятые доли градуса.

Результаты измерений

Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2. Каждая цифра представляет результат наблюдений над изменением температуры с течением времени, в отличие от Б. Н. Меншуткина, который наблюдал температуры появления и исчезновения кристаллов. Приведенные в наших таблицах температуры соответствуют остановкам на полученных нами кривых. Измеренные Б. Н. Меншуткиным температуры соответствуют первым остановкам, мы же наблюдали во всех случаях и вторые остановки, а для некоторых концентраций и третьи. На рис. 1 кривая пунктирная изображает результаты, полученные Б. Н. Меншуткиным, цельная—найденные нами температуры первых остановок на кривых охлаждения.

* В экспериментальной части работы принимала участие П. Ф. Калюжная.

ТАБЛИЦА 1

Данные термического анализа системы AlBr_3 —*p*-ксиол

Содержание в мол. проц. тах (в скобках в вес. проц.	Температуры первых остановок	Температуры вторых остановок	Температуры третьих остановок
0	13.9	—	—
11.8 (25.0)	9.8	—	—
21.1 (40.0)	23.5	9.4	—
36.6 (60.0)	32.6	31.1	10.0
42.1 (65.0)	37.0	31.2	9.9
54.0 (75.0)	44.7	31.2	9.7

ТАБЛИЦА 2

Данные термического анализа системы AlBr_3 —*m*-ксиол

Содержание в мол. проц. (в скобках в вес. проц.)	Температуры первых остановок	Температуры вторых остановок
30.9 (52.8)	4.5	—
33.4 (54.4)	4.7	—
35.9 (58.5)	8.6	4.5
39.6 (63.0)	17.4	4.5
41.0 (65.7)	20.5	4.0
51.3 (72.6)	38.2	4.1
58.8 (78.4)	47.6	4.5

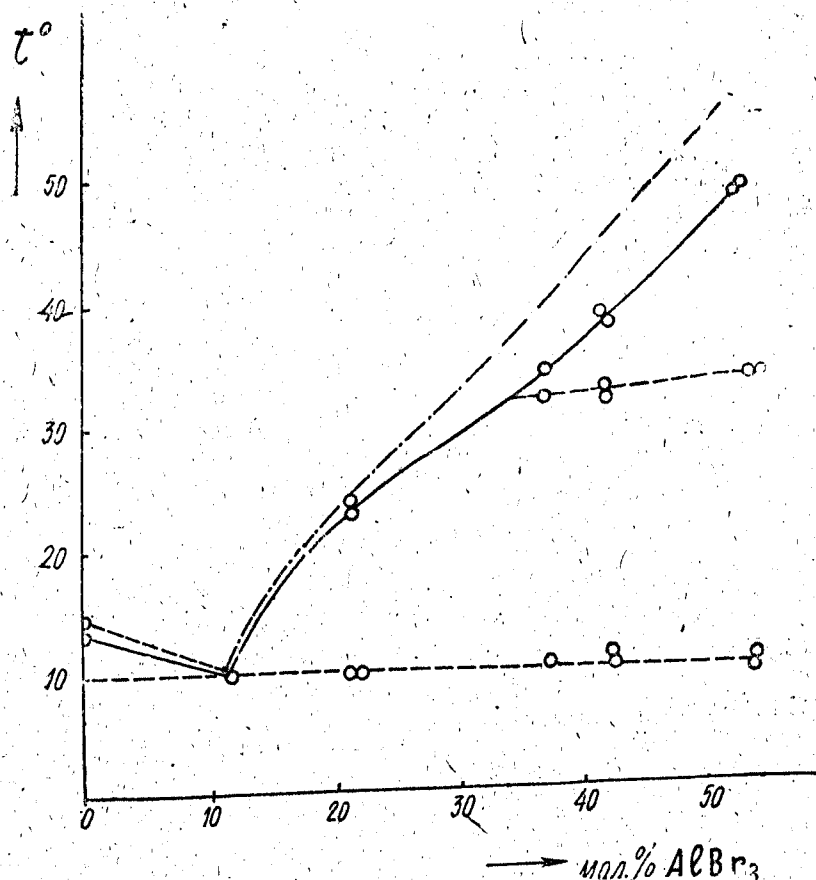


Рис. 1.

Чистый *p*-ксиол, по Б. Н. Меншуткину, плавится при 14° , по нашим наблюдениям — при 13.9° .

Найденная нами температура эвтектики 9.8° также лежит ниже, чем у Б. Н. Меншуткина (10.2°). Как видно из рис. 1, все наши точки на кривой лежат немного ниже. Это расхождение можно объяснить несовершенством метода прежних исследований. Как мы уже указывали, каждую

точку на кривой Б. Н. Меншуткин наблюдал по появлению первого и исчезновению последнего кристалла, между тем как последние кристаллики растворяются весьма трудно.

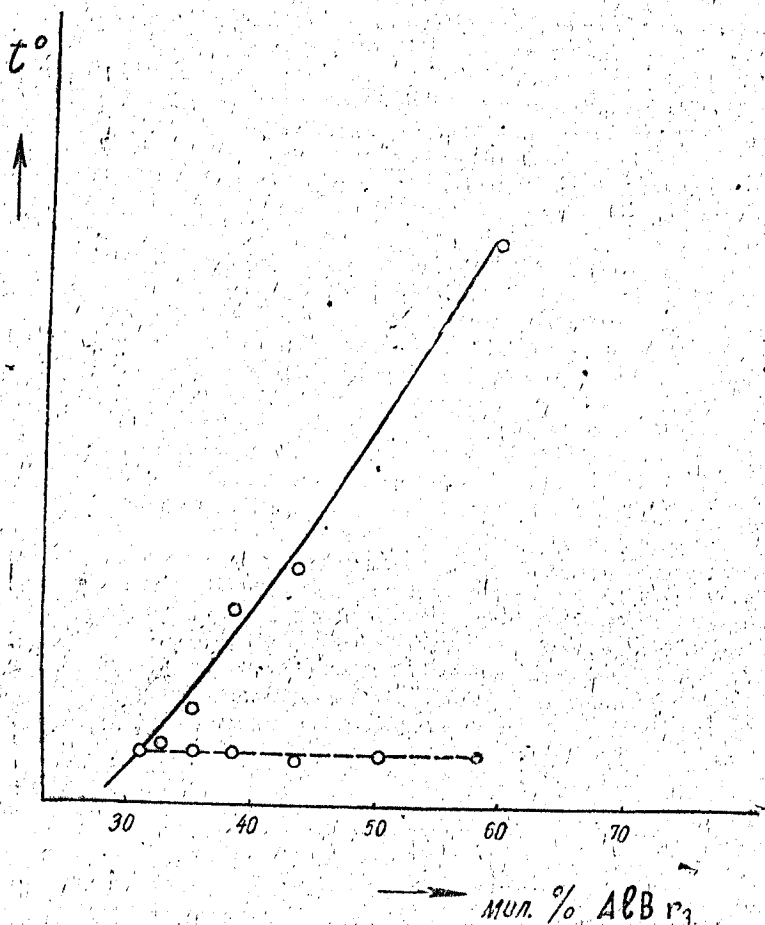


Рис. 2.

Б. Н. Меншуткин, на основании своих наблюдений, пришел к выводу, что бромистый алюминий никакого соединения с p -ксилолом не образует. Мы же получили иные результаты.

По нашим данным, всю диаграмму состояния можно разделить на три части. В первой части в пределах концентраций от 0 до 34,2%* AlBr_3 наблюдаются две остановки — начальная и эвтектика 9.8° . Во второй части от 34,2 до 50% наблюдаются три остановки: начальная, температура разложения комплексного соединения, или неконгруэнтная точка, при 31.2° , и эвтектика 9.8° , такая же, как и для первой части кривой. Третья часть кривой характеризуется двумя остановками — начальной и конгруэнтной точкой 31.2° .

Вторые остановки при 31.2° указывают на существование комплексного соединения с неконгруэнтной температурой плавления, т. е. такого соединения AlBr_3 с p -ксилолом, которое разлагается на AlBr_3 и p -ксилол.

Изотерма 31.2° пересекает кривую при концентрациях 34,2% AlBr_3 . Правее этой точки при кристаллизации выделяется вначале AlBr_3 , так как

* Молекулярных процентов.

комплексное соединение выше 31.2° разлагается, левее выделяется при кристаллизации комплексное соединение. Более подробное объяснение диаграммы было дано в предыдущей работе [1] для аналогичного соединения AlBr_3 с бензолом. Выделенные кристаллы комплексного соединения исследовались тем же способом, как было описано в предыдущем сообщении для комплексного соединения AlBr_3 с бензолом.

Для кристаллов, выделявшихся из раствора 36.6 (60.0)%* AlBr_3 , мы нашли при анализе 69 вес. % AlBr_3 , для концентрации 54.0 (75)% AlBr_3 нашли при анализе 74.2 вес. % AlBr_3 . По формуле $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}$ требуется 71.69 вес. %.

По диаграмме состояния в начале кристаллизации во втором опыте должен выделяться бромистый алюминий и только ниже 31.2° — комплексное соединение, в первом опыте — комплексное соединение. Недостаток же AlBr_3 в первом опыте объясняется легкой разлагаемостью комплексного соединения и трудностью отделения от маточного раствора. Таким образом, состав комплексного соединения соответствует $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}$.

Для системы AlBr_3 — *m*-ксилол мы наблюдали температуры кристаллизации только для растворов, содержащих более 30% AlBr_3 . Для более разведенных растворов, которые начинают кристаллизоваться ниже 0° , наблюдения становятся весьма затруднительными. Как показывает табл. 2 и рис. 2, и здесь для некоторой области концентраций, выше 31% AlBr_3 , наблюдаются вторые остановки при температуре 4.5° , между тем как эвтектическая точка лежит гораздо ниже указанной температуры, в области концентраций, которые мы не исследовали.

Найденные нами для целого ряда концентраций вторые остановки, которые по величине значительно превосходят эвтектическую температуру, указывают на существование комплексного соединения с неконгруэнтной точкой плавления.

Выводы

Для системы AlBr_3 — *p*-ксилол произведен термический анализ, для каждой концентрации исследованы кривые охлаждения и определены остановки. Для концентрации от 0 до 34.2% AlBr_3 найдены две остановки, причем вторая соответствует эвтектике 9.8° . В области концентраций от 34.2 до 50% наблюдаются три остановки, вторая при 31.2° и третья при 9.8° — эвтектическая.

Диаграмма состояния указывает на существование комплексного соединения с неконгруэнтной точкой плавления 31.2° . При температурах выше 31.2° в начале кристаллизации выделяется AlBr_3 , при более низких температурах — комплексное соединение. При охлаждении растворов с 60.0 и 75.0 вес. % AlBr_3 были получены кристаллы, в которых по анализу содержится 69 и 74.2 вес. % AlBr_3 ; по формуле $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}$ требуется 71.6 вес. % AlBr_3 . Состав комплексного соединения соответствует формуле $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}$.

Для системы AlBr_3 — *m*-ксилол измерены температуры кристаллизации только для небольшой области концентраций от 30 до 60% AlBr_3 , вследствие трудности измерений при температурах ниже 0° . И здесь были найдены вторые остановки при 4.5° , которые по величине значительно превосходят эвтектическую температуру, что указывает на существование комплексного соединения с неконгруэнтной точкой.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. А. Плотников и Н. Н. Грацианский. ЖОХ., 9, 1057 (1939). — [2] Friedel u. Crafts. Ann. chim. phys., 14 (1888). — [3] Б. Н. Меншуткин. ЖРХО, 41 (1909).

Поступило в Редакцию
10 мая 1941 г.

* Первая цифра — молекулярные проценты, вторая в скобках — весовые (то же в табл. 1 и 2).

COMPOUNDS OF ALUMINIUM BROMIDE WITH *p*- AND *m*-XYLENE.

V. A. Plotnikov and N. N. Gratziansky

Summary

The thermal analysis of the system AlBr_3 —*p*-xylene has been effected and for every concentration cooling curves have been investigated and arrests have been determined.

For concentrations from 0 to 34.2% of AlBr_3 two arrests have been found, the second one corresponding to the eutectic 9.8° . Within the area of concentrations from 34.2 to 50% three arrests have been observed, the second one at 312° and the third at 9.8° —being the eutectic.

The composition diagram pointed at the existence of a complex compound having noncongruent melting point 31.2° . At temperatures above 31.2° in the beginning of the crystallization it is AlBr_3 that separated and of lower temperatures—the complex compound. When solutions containing 60.0% (by weight) and 75% (by weight) of AlBr_3 were cooled, crystals were obtained in which analysis showed 69% (by weight) and 74.2% (by weight) of AlBr_3 calculated for the formula $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}$ 71.6% (by weight) of AlBr_3 . The composition of the complex compound corresponds to the formula $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}$. For the system AlBr_3 —*m*-xylene the temperatures of crystallization have been measured only within a narrow range of concentrations from 30% to 60% of AlBr_3 , owing to difficulties in carrying out measurements at temperatures below 0° . In this case as well second arrests have been observed at 4.5° . They are considerably above the eutectic temperature, thus pointing at the existence of a complex compound having a noncongruent melting point.
