

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Д. А. Поспелов

Настоящая работа касается вопросов о свойствах неводных растворов и о выделении металлов из них. Вопрос этот уже подвергался систематическому рассмотрению. Следует указать монографию В. А. Плутникова, И. А. Шеки, З. А. Янкевич, где имеется достаточно полная сводка работ, посвященных данному вопросу¹. Вопросу о выделении металлов из неводных растворов посвящены также работы Müller², Audrieth, Nelson³ и многие другие.

В настоящей работе поставлена задача более близкого рассмотрения некоторой, сравнительно небольшой, группы неводных растворов. Эти растворы могут быть разбиты на три отдельных группы: 1) растворы в алифатических галогенопроизводных, 2) растворы в нитробензоле, 3) растворы в ароматических углеводородах. Кроме того, известному рассмотрению будут подвергнуты некоторые растворы в смеси перечисленных растворителей.

Особенностью всех разбираемых растворов является то, что все они содержат как обязательную составную часть, хлористый или, чаще всего, бромистый алюминий. Кроме галогенида алюминия, растворы часто содержат еще какую-либо соль, но большей части галогенид металла первой группы периодической системы. Последний сам по себе в упомянутых растворителях мало растворим или нерастворим вовсе, но в присутствии галогенида алюминия заметно растворяется. Это обстоятельство объясняется образованием комплексных соединений. В некоторых случаях испарением растворов в вакууме были выделены комплексы, например, $\text{LiBr} \cdot \text{AlBr}_3$ и $(\text{AgBr})_2 \cdot (\text{AlBr}_3)_2$ из бромистого этила⁴. В некоторых случаях в состав комплекса входит растворитель, например, в комплексе $\text{CuBr} \cdot \text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ⁵.

Однако следует заметить, что остается неизвестным, являются ли они проводниками тока, так как криоскопические измерения не могут сыграть существенной роли по той причине, что заметная электропроводность возникает лишь в концентрированных растворах. Удельная электропроводность обнаруживает стремительное возрастание лишь при дости-

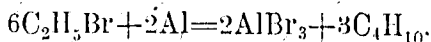
жении концентраций более 10%, а при меньших концентрациях она весьма мала.

Разбираемые растворы изучались главным образом В. А. Плотниковым и его сотрудниками. Характерной особенностью этих растворов является малая диэлектрическая постоянная растворителя. В. А. Плотников уже давно показал, что растворители с малой диэлектрической постоянной способны образовывать в некоторых случаях растворы, обладающие довольно значительной электропроводностью. Причина этого явления заключалась в образовании диссоциирующих на ионы комплексов^{6, 7}.

При электролизе удавалось выделить на катоде щелочные металлы, медь, серебро, алюминий, мышьяк, сурьму, висмут. Особенно интересным является тот факт, что из растворов смеси галогенида щелочного металла и галогенида алюминия в бензоле при электролизе выделялся на катоде алюминий⁸, а из растворов смеси этих же солей в нитробензоле выделялся щелочной металл⁹. Электролиз производился при обыкновенной температуре, что является важнейшим преимуществом разбираемых растворов. Как известно, легкие металлы в промышленности добывают электролизом расплавленных сред при высоких температурах. В силу этого представлялось весьма интересным рассмотреть вопрос о свойствах упомянутых неводных растворов и об электролитическом выделении металлов из них.

РАСТВОРЫ В АЛИФАТИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ*

В 1902 г. В. А. Плотниковым впервые было произведено выделение алюминия при обыкновенной температуре электролизом раствора бромистого алюминия в бромистом этиле¹⁰. Этот же раствор позднее был исследован Patten¹¹ и Wohl и Weityporoch¹². Patten расширил работу В. А. Плотникова и, отметив, что при электролизе на катоде выделяются пузырьки газа, предположил, что газ представляет собой бутан, образующийся в результате вторичной реакции между катодным осадком и растворителем по схеме:



Выделение газа в упомянутой уже работе В. А. Плотникова¹⁰ не было отмечено. Выход по току не был определен — очевидно он был мал. Причины малого выхода не разбирались. Если не допускать, что выделение газа не было отмечено по случайным причинам, то следует полагать, что в этом случае происходило лишь образование металлоорганических соединений.

* Рассмотрению будут подвергнуты растворы в бромистом этиле, бромистом этилене и иодистом этиле.

Как известно, взаимодействие между металлами и галогенопроизводными углеводородов может протекать так, что либо образуются металлоорганические соединения, содержащие или не содержащие галоген, либо происходит отнятие галогена, сопровождающееся образованием углеводорода. В последнем случае промежуточным продуктом является металлоорганическое соединение, как это было, например, показано для реакций Вюрца Шорыгинным¹³, Krafft, Götting¹⁴, а для синтеза Фигица — Асрея¹⁵ и Schlubach¹⁶. Для отщепления галогена в препаративной органической химии обычно применяют такие металлы: Na, Mg, Ca, Zn, Cu, Ag¹⁴. Методика применения этих металлов достаточно разрабрана, и поэтому обычно не прибегают к каким-либо иным металлам. Но несомненно возможно достаточно эффективно применить многие из последних. Описано, например, применение ртути^{17, 18}, амальгамы алюминия¹⁹.

Таким образом при рассмотрении процессов электролитического выделения металлов из растворов в галогенопроизводных необходимо принимать во внимание возможность взаимодействия катодного осадка с растворителем. Как известно из препаративной химии, металлы часто вступают во взаимодействие с галогенопроизводными при комнатной температуре в некоторых случаях очень энергично. Некоторые металлы вступают в подобные реакции в общем более трудно, но положение, разумеется, резко изменяется, если галогенопроизводные входят в соприкосновение с металлами в момент электролитического их выделения. Способность металлов к отщеплению галогена не находится в непосредственной связи с их восстановительной способностью. Особенно отличительна в этом отношении ртуть. Необходимо еще отметить, что взаимодействие с галогенопроизводными таких металлов, как бериллий и алюминий, затрудняется наличием плотной оксидной пленки. Здесь надо указать работу Durand²⁰, где сообщается, что пленка на поверхности алюминия и бериллия препятствует взаимодействию этих металлов с галогенопроизводными. Прибавление небольших количеств ртутной соли обеспечивает реакцию.

Отсутствие оксидной пленки в условиях электролитического выделения металла, разумеется, значительно облегчает взаимодействие с галогенопроизводными. Изложенное выше приводит к заключению, что растворы в алифатических галогенопроизводных мало пригодны для электролитического выделения металлов. Растворы в галогенопроизводных с подвижными атомами галогена, как упомянутые уже C_2H_5Br , C_2H_5I , $C_2H_4Br_2$, могут оказаться пригодными лишь для выделения металлов, мало активных по отношению к этим растворителям. Приводимые ниже данные некоторых экспериментальных исследований подтверждают приведенное положение.

Исследование растворов бромистого алюминия в нодистом этиле, произведенное В. А. Плотниковым и А. Н. Ивановым, показало затруднительность выделения алюминия при электролизе²¹. Так, при электролизе с платиновыми электродами алюминия выделить совершенно не удалось. Авторы объяснили отсутствие осадка алюминия следующим образом: раствор содержал некоторое количество свободного иода, который, по предположению авторов, получился при разложении нодистого алюминия, образовавшегося в результате реакции обмена $\text{AlBr}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{I} = \text{AlI}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Раствор был темно окрашен. Доказательство наличия свободного иода находилось в том, что погружение алюминиевой проволоки в раствор приводило к обесцвечиванию последнего. Так как после этого электропроводность раствора не изменялась, то было сделано заключение, что окраска вызывалась незначительным количеством иода. Для объяснения причин отсутствия осадка алюминия авторы²¹ предположили, что выделяющийся металл вступал во взаимодействие со свободным иодом.

Подобное объяснение можно признать лишь частично охватывающим происходившие процессы. Прежде всего следует отметить два обстоятельства: 1) как указывалось выше, авторы нашли, что количество свободного иода незначительно. 2) эти же авторы наблюдали выделение алюминия на катоде при электролизе с платиновым катодом и алюминиевым анодом — следовательно присутствие иода не есть главная причина отсутствия катодного осадка. Наиболее важным фактором являлось, несомненно, взаимодействие алюминия с нодистым этилом, которое, разумеется, происходило более энергично, чем в случае электролиза раствора AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, так как иод в органических галогенопроизводных более подвижен, чем бром. Важно отметить здесь, что при электролизе раствора AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ с угольными электродами алюминий выделялся¹⁰. Общеизвестно, что в препаративной химии предпочитают пользоваться иодпроизводными вследствие их большей реакционной способности. Следует еще добавить, что взаимодействие алюминия с $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ и отчасти с $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ было изучено рядом исследователей^{22, 23, 24}. Гриньяр²³, например, приводит такое уравнение: $2\text{Al} + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{I} = \text{C}_2\text{H}_5\text{AlI}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$. Вероятность того, что у Плотникова и Иванова выделяющийся на катоде алюминий реагировал с растворителем по приведенной схеме, подтверждается тем, что не было отмечено выделение газа на катоде.

Далее следует отметить исследование раствора KBr и AlBr_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, произведенное Плотниковым и Кисецом²⁵, и раствора тех же солей в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, произведенное Плотниковым и Якубсон²⁶. При электролизе раствора в бромистом этилене алюминий не выделялся, но было отмечено выделение этилена на катоде и брома — на аноде. Авторы указанной ра-

боты предположили, что выделяющийся алюминий взаимодействовал с растворителем по схеме $2\text{Al} + 3\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 = 3\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{AlBr}_3$. Образование этилена из симметрических этиленгалогенидов описано рядом исследователей: из $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ под действием меди²⁷, цинка²⁸, из $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$ действием ртути¹⁸, из $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ действием натрия²⁹.

Интересно здесь отметить предложенный Askenasy электрохимический способ получения дихлорэтилена из тетра-хлорэтана, нашедший себе применение в промышленности^{30, 31}. Реакция протекает по схеме, совершенно аналогичной предыдущей, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 + \text{Zn} = \text{CHCl} : \text{CHCl} + \text{ZnCl}_2$.

Цинк выделяется из водного раствора хлористого цинка, смешанного с тетрахлорэтаном. Эта смесь заполняет катодное пространство. Анодное же пространство, отделенное от катодного диафрагмой из пористой глины, заполнено водным раствором хлористого цинка. Таким образом обнаруженное Плотниковым и Кикецом образование этилена представляет собой известный случай дегалогенирования, дальнейшие примеры которого будут приведены еще несколько ниже. Несмотря на это, те же авторы в другом своем, более позднем, сообщении об исследовании того же самого раствора сообщают, что их исследование относится к числу тех, целью которых является разработка новых промышленных методов получения алюминия³². Это высказывание связано, вероятно, с тем, что авторы его не считают взаимодействие галогенопроизводных с металлами закономерным явлением.

Электролиз упомянутого уже раствора $\text{KBr} + \text{AlBr}_3$ в бромистом этиле дал картину, аналогичную предыдущей²⁶. Выделения алюминия на катоде не наблюдалось, но было отмечено выделение газа. Авторы указанной работы предположили, что между растворителем и выделяющимся алюминием происходило взаимодействие, но не указывают совершенно, в чем оно могло бы заключаться. В то же время характер этого взаимодействия таков же, как и в случае разобранных выше растворов.

Электролиз растворов, содержащих галогениды меди и серебра, дал высокие выходы этих металлов по току. Здесь нужно указать работу Плотникова и Кикеца над раствором CuBr и AlBr_3 в бромистом этилене, а также $\text{AgBr} + \text{AlBr}_3$ в том же растворителе³³. Выход серебра по току был в близком соответствии с законом Фарадея, а выход меди составлял 91%. Объяснение такого результата, по нашему мнению, заключается в том, что медь более энергично взаимодействует с растворителем, чем серебро¹⁴.

В аналогичной работе Плотникова и Горенбейна, посвященной частично растворам галогенидов меди в этилбромидном растворе бромистого алюминия, также констатируется, что серебро выделяется в более близком соответствии с законом Фарадея, чем медь³⁴.

На взаимодействие меди с органическими бромпроизводными указывает, повидимому, еще тот факт, что при электролизе с медным анодом выход меди по аноду больше требующегося по закону Фарадея. Так, в работе Плотникова и Горенбейна, посвященной раствору $\text{CuBr} + \text{AlBr}_3$ в бромистом этиле, указывается, что выход меди по аноду колеблется в пределах 105,8—108,9%, а по катоду — в пределах 95,3—97,8%.³⁵ Также при электролизе раствора $\text{KBr} + \text{AlBr}_3$ в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ с серебряным анодом было отмечено, что серебра растворилось на 20% больше, чем отложилось в кулометре.³⁵

Переходя к вопросу о возможности практического применения разобранных растворов для рафинировки металлов или для электролитических покрытий, следует заключить, что речь вообще может идти о малоактивных металлах (медь, серебро). Но в этом случае необходимо иметь в виду вероятность того, что осажденные металлы могут содержать углеродистые соединения и галоген, что, разумеется, сильно отзовется на их свойствах. Здесь же следует отметить, что в некоторых работах В. А. Плотникова встречаются указания на то, что погружение серебряных или медных пластинок в галогенопроизводное, содержащее бромистый алюминий, сопровождается выделением газов.^{37, 34} Таким образом отщепление галогена от галогенопроизводных в разбираемых растворах происходит при обыкновенной температуре не только при электролитическом выделении меди или серебра, а и в отсутствии электрического тока.

Авторы разобранных выше работ не приводят никаких данных ни о продолжительности нормальной работы электролитической ванны, ни о составе катодных осадков, ни об их свойствах сравнительно с полученными из водных растворов. И это не позволяет сделать сейчас заключение о возможности выделения с практическими целями меди и серебра из этих растворов.

Вопрос о влиянии растворенных солей на материал электродов и катодные осадки будет затронут ниже.

В. А. Плотниковым было высказано следующее заключение о поведении $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ при электролизе различных систем, полученных с участием этих веществ в качестве растворителей.³⁶ «Укажем еще на одно оригинальное свойство исследованных нами систем. Раствор бромистого алюминия в бромистом этилене обладает способностью растворять алюминий с выделением этилена. Если к этому раствору прибавить бромистый калий, раствор становится проводящим ток и при электролизе разлагается на бром и этилен. Это явление напоминает электролиз воды, к которой прибавлен для электропроводности какой-нибудь электролит. Как уже было указано выше, при действии алюминия на раствор бромистого алюминия в бромистом этиле также выделяется газ. Мы должны и тут прийти к заключению, что понятие о кис-

лоте и щелочи, выработавшееся при исследовании водных растворов, нельзя переносить на неводные растворы. Группы C_2H_4 и C_2H_5 в неводных растворах играют такую же роль, как ион водорода в растворах водных».

Приведенное высказывание В. А. Плотникова базируется, в основном, на следующем факте: измеренный потенциал разложения раствора $KBr + AlBr_3$ в $C_2H_5Br_2$ дал величину 0,58 в, которая в известной мере приближается к потенциалу разложения $C_2H_5Br_2$, равному 0,64 в, вычисленному по формуле Томсона²⁵. При исследовании растворов $AlBr_3 +$ галогенид щелочного металла в других галогенопроизводных авторы в одном случае вовсе не определяли потенциала разложения²¹, а в другом случае, определив его, не делали соответствующего расчета для галогенопроизводного²⁶, хотя последняя работа появилась позднее исследования $KBr + AlBr_3$ в $C_2H_5Br_2$ ²⁵.

Но так как бром входил в этих системах и в состав растворителя, и в состав растворенных солей, то оставался неясным вопрос о том, из каких именно молекул выделялся ион брома? В более поздней работе В. А. Плотникова и И. Калпельсона была сделана попытка разрешить этот вопрос³⁷. Были измерены потенциалы разложения растворов галогенидов меди и серебра в иодистом этиле, содержащем бромистый алюминий. Оказалось, что растворы $CuCl$, $CuBr$, CuJ имеют практически один и тот же потенциал разложения (0,94; 0,95; 0,92 в); то же самое показали и растворы $AgCl$, $AgBr$, AgJ (0,86; 0,84; 0,86 в). Приведенные факты были сочтены доказательством того, что иодистый этил отщепляет ионы иода, так как потенциалы разложения более всего приближаются к вычисленным по формуле Томсона соответственно для CuJ и AgJ и так как при электролизе на катоде соответственно выделялись медь и серебро.

Однако вопрос о происхождении иона иода требует дополнительного исследования вследствие того, что не исключена возможность реакции обмена между хлоридами и бромиды меди и серебра, с одной стороны, и иодистым этилом, с другой стороны, что не было учтено авторами разбираемой работы.

Из препаративной химии известно, что замена галогена с большим атомным весом в органическом соединении на галоген с меньшим атомным весом осуществляется действием галогенидов таких металлов, как медь, серебро, ртуть, олово, свинец, мышьяк, сурьма³⁸. Таким образом вероятной является возможность образования CuJ и AgJ при растворении $CuCl$, $CuBr$ и $AgCl$, $AgBr$ в иодистом этиле, содержащем $AlBr_3$. В таком случае независимость потенциала разложения от аниона растворенного галогенида меди или серебра может найти себе объяснение в том, что во всех случаях измерялись потенциалы разложения иодидов этих металлов. Здесь

же необходимо отметить, что доказать полное отсутствие реакции обмена между хлоридами и бромиды меди и серебра, с одной стороны, и иодистым этилом, с другой стороны, затруднительно. Если допустить, что обмен произошел в весьма незначительной степени, то все же потенциал разложения раствора неизбежно будет соответствовать иодиду меди или соответственно серебра.

Важно отметить, что в более ранней работе В. А. Плотнокова²¹ содержалось указание на перенос тока ионами растворенной соли: при электролизе раствора $AlBr_3$ в иодистом этиле на аноде выделялся бром; чего, конечно, не могло бы быть, если бы разряжался анион растворителя. Но в этом случае в растворе была лишь одна соль, и, следовательно, характер комплекса был иной.

Отмеченные в приведенном выше высказывании В. А. Плотнокова свойства раствора бромистого алюминия в $C_2H_4Br_2$ или C_2H_5Br обычны для галогенопроизводных. Реакции металлов с галогенопроизводными, как известно, весьма часто сопровождаются образованием углеводородов. Особенностью наблюдавшихся В. А. Плотноковым реакций является лишь то, что при них присутствовал бромистый алюминий. Эта соль, повидимому, облегчает взаимодействие галогенопроизводного и алюминия, поверхность которого покрыта плотной оксидной пленкой. Интересно здесь указать работу Durand²⁰, который показал, что успех попыток получить бериллий-органические соединения действием галогенопроизводного на бериллий обуславливался наличием пленки на поверхности этого металла. Прибавление небольшого количества ртутной соли, подобно тому, как это до опытов Дюрана делалось при реакциях алюминия с галогенопроизводными, обеспечивает возможность быстрого протекания реакции.

Возможно, что это явление найдет себе и электрохимическое объяснение. Здесь интересно указать старую работу Gladston, где было показано, что медноцинковая пара энергично вступает в реакцию с иодистым этилом, хлороформом уже при обыкновенной температуре, в то время как с цинком требуется нагревание³⁹. Медноцинковая пара Гладстона применяется для количественного превращения дибромпроизводных в олефины, при получении и очистке олефинов и при количественном определении смесей олефинов⁴⁰.

Указание на участие третьего вещества при отщеплении галогена металлом встречается и в других случаях: Бертло получал этилен из бромистого этилена действием меди в присутствии воды и KJ ²⁷. Он же получал этилен из иодистого этилена действием ртути в присутствии HCl уже при обыкновенной температуре¹⁸.

Обращаясь к той части приведенного выше высказывания В. А. Плотнокова, где говорится о том, что «понятие о кислоте и щелочи, выработавшееся при исследовании водных

растворов, нельзя переносить на неводные растворы», следует указать на работы Ганча и Бренстеда, посвященные изучению кислотных и основных свойств различных веществ в неводных растворах. Вопрос этот освещен, например, в работе А. А. Гринберга «О кислотных и основных свойствах химических соединений». (Доклад на VIII Физико-химической конференции; Журнал физической химии IV, 205, 1933).

Вопрос о проведении аналогии между водой и галогенопроизводными, затрагиваемый В. А. Плотниковым, упирается, в сущности, в проблему приложения представлений электронной химии к органическим соединениям. Работы в этой области довольно многочисленны, например^{41, 42, 43}.

Как видно было уже из предыдущего изложения, доказательство того, что галогенопроизводное является источником иона галогена, нельзя признать достаточным. Исследования состава газов, выделяющихся при электролизе или при взаимодействии металлов с галогенопроизводными в разбираемых системах, не производилось. Исключение составляет работа Плотникова и Кикеева²⁵. Если принять во внимание попытку установить аналогию между галогенопроизводным и водой, то возникнет вопрос о происхождении газов: являются ли они продуктами превращения свободного радикала, образовавшегося в результате разряда алкилиона, перемещающегося к катоду, или же они представляют продукт вторичной реакции между выделившимся на катode металлом и растворителями.

Гейн доказал существование иона $C_2H_5^+$, производя электролиз натрийэтила в цинкдиэтиле^{44, 45}. При разряде $C_2H_5^-$ на аноде в результате превращения свободного этила получалась смесь, состоящая из бутана и приблизительно равных объемов этана и этилена (39 и 43%). Как известно, при синтезе Вюрца из этилгалогенида получается в качестве главного продукта бутан. При синтезе Фитига также получается смесь углеводородов; так, например, при реакции между C_6H_5Br и C_2H_5Br были получены C_6H_6 , C_2H_4 , C_6H_8 — C_6H_5 с этилбензолом в качестве главного продукта¹⁶.

Образование свободных радикалов при реакциях Вюрца—Фитига доказывалось некоторыми исследователями^{16, 46}. Таким образом смесь углеводородов, получающаяся при этих реакциях, происходит в результате превращений свободных радикалов. Указания на образование свободных радикалов содержатся также в ряде работ, посвященных реакциям галогенопроизводных: Вислиденус сообщал об образовании бутана при действии амальгамы Al на C_4H_9J ¹⁹. Сабанев показал образование этана при действии пыли Zn на спиртовой раствор C_2H_5J ²³. Кондырев и Фомин показали образование этилена наряду с этаном из C_2H_5MgBr при действии солей тяжелых металлов⁴⁷. Шорыгин наблюдал образование

этана и этилена при разложении натрийэтила по схеме $2C_2H_5Na \rightleftharpoons C_2H_6 + C_2H_4 + 2Na$ ⁴⁸. (Большой интерес представляет образование бутана при нагревании C_4H_9J с $AlCl_3$ ⁴⁹). Но эти превращения отличны от происходивших в упомянутой работе Гейна. Прямые доказательства способности алкилов соединяться с металлами имеются в работах Панета, недавно доказавшего существование CH_3 и C_2H_5 ⁵⁰. Работами по изучению свободных полиариллированных алкилов доказана их амфотерность. Например, триарилметилгалогениды ионизируют по схеме $(Ar)_3CGal \rightleftharpoons (Ar)_3C^+ + Gal^-$. Краус при изучении реакций между металлами и триметилгалогенидами показал способность этих амфотерных радикалов восстанавливаться за счет металлов с образованием анионов ⁵¹. Вопросы эти освещены в монографии Вальдена ⁵².

Приведенные данные указывают, в общем, на то, что позволительно говорить не только, что «группы C_2H_5 и C_2H_4 в неводных растворах играют такую же роль, как ион водорода в растворах водных», как указывал В. А. Плотников ³⁶. В случае прямого доказательства существования алкилкатионов возможно говорить о группах C_2H_5 , C_2H_4 и подобных им как об амфотерных радикалах, могущих образовывать и анионы и катионы в подходящих условиях. Доказательства существования алкилкатионов, по нашему мнению, могут быть найдены в случае подбора таких растворителей для галогенопроизводных, где последние ионизированы, и где превращение свободных радикалов на катоде не находилось бы в зависимости от присутствия металлов, способных соединяться с этими радикалами.

В тех случаях, когда при электролизе растворов в C_2H_5Br и C_2H_5J не было обнаружено образования газов ^{10, 21, 53}, очевидно, происходило образование металлоорганического соединения. Этот процесс опять-таки можно себе представить или как взаимодействие образовавшегося при нейтрализации $C_2H_5^+$ свободного радикала C_2H_5 с катодным осадком или же как реакцию катодноосажденного металла с этилгалогенидом.

Изложенные данные о работе Гейна и о реакциях Вюрца — Фитига позволяют заключить, что исследование состава газов, возможно, не создаст достаточного критерия для суждения о механизме образования газов в исследованных В. А. Плотниковым системах. Все же, если при электролизе растворов в этилгалогенидах обнаружится в газах большое содержание этана и этилена, то это будет косвенным указанием на возможность электролитического получения свободного этила в упомянутых системах.

Заключительное замечание состоит в том, что реакция металлов с галогенопроизводными во многом не аналогична реакциям металлов с водой вследствие амфотерности углеводородных радикалов. Поэтому течение реакции во многом

зависит не только от сродства металлов к галогенам, но и от сродства металлов к радикалам и от сродства радикалов друг к другу.

РАСТВОРЫ В НИТРОБЕНЗОЛЕ И В СМЕСЯХ ЕГО С ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫМИ ИЛИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОДАМИ

Первое по времени электрохимическое исследование раствора бромистого алюминия в нитробензоле было произведено В. А. Плотниковым⁵⁴. Электролиз этого раствора с серебряным анодом и платиновым катодом, произведенный В. А. Плотниковым и М. А. Бендецким⁵⁵, показал, что на аноде выделяется бром в приблизительном соответствии закону Фарадея, а вокруг катода раствор делается совершенно темным и непрозрачным. Алюминия на катоде обнаружено не было. В дальнейшем Бендецкий показал, что при электролизе раствора бромистого алюминия вместе с бромидом щелочного металла в нитробензоле на катоде выделяется щелочной металл^{56, 57, 58}. Последние работы послужили толчком к целому ряду исследований. Работа В. А. Плотникова и И. М. Подорвана по изучению раствора $KCl + AlCl_3$ в нитробензоле показала, что электролиз приводит к осмолению раствора. Калий выделялся на катоде в незначительных количествах⁹.

Для случая раствора $AlBr_3$ в $C_6H_5NO_2$ В. А. Плотников⁵⁴ предположил, что электролитом является комплекс $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_5NO_2$, существование которого было доказано другими исследователями^{59, 60}. Бендецкий⁶¹ предполагает для тройных систем: бромид щелочного металла — бромид алюминия — нитробензол, существование комплекса, диссоциирующего по схеме $MeBr : AlBr_3 \rightleftharpoons Me^+ + AlBr_4^-$. Характер электродных процессов и причины осмоления растворов указанные авторы не подвергали рассмотрению.

Дальнейшие работы по выделению щелочных металлов шли по пути эмпирических изысканий, имевших своей целью повысить выхода по току. Работа В. А. Плотникова, О. К. Кудры и Я. П. Меженного была посвящена, в частности, электролизу $KBr + AlBr_3$ в смеси нитробензола с бромистым этилом или толуолом^{53, 53a}. На катоде выделялся калий, выход которого по току удалось поднять с 2,5—4,7% до 11,45—18,42% помощью отделения катодного пространства керамической диафрагмой и добавления в катодное пространство больших количеств бромистого калия. Объяснение малых выходов по току авторы находили в следующем: 1) осажденный металл входил во вторичные реакции с продуктами, образующимися на аноде, 2) дендриты калия, образующиеся на катоде, частично обламывались и всплывали на поверхность раствора.

Электролиз раствора KBr и $AlBr_3$ в смеси бензола с нитробензолом производился В. А. Плотниковым и О. К. Кудрой⁶². Было показано, что выхода по току быстро уменьшаются во времени: при длительности электролиза 77 мин. выход составлял 36,8%; при длительности 399 мин. — 2,89%. Потемнение раствора наблюдалось всегда. Было сделано важное наблюдение, что поддержание высокой концентрации калийной соли и перемешивание раствора способствуют более высоким выходам. Аналогичные результаты были получены Н. П. Меженным при многочисленных небольшой продолжительности опытах электролиза хлоридов щелочных металлов вместе с бромистым алюминием в нитробензоле и смеси его с бензолом⁶³. В общем прибавление к нитробензолу другого органического растворителя оказывало благоприятное действие в том смысле, что уменьшалось осомление. Шека и Янкевич выделяли натрий из раствора $NaBr + AlBr_3$ или $NaCl + AlBr_3$ в смеси нитробензола с ароматическими углеводородами с выходами по току до 65%, но указывают, что получить металлы в достаточных количествах соответствующей чистоты им не удалось⁶⁵. Последние авторы качественно выделяли таким же путем литий⁵.

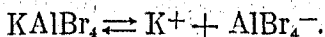
М. А. Ключко (Бендеский) продолжал исследования в нитробензольных растворах без прибавления других органических растворителей⁶¹. Указанный автор отмечает благоприятное влияние диафрагмы, которая препятствовала диффузии галогена от анода к катоду. Проведенные многочисленные опыты были весьма малого масштаба. Количества выделенных металлов только в некоторых отдельных случаях достигавшие 0,1—0,2 г, в большинстве случаев были от 0,002 до нескольких десятков мг. Электролизу подвергались растворы $KBr + AlBr_3$, $NaBr + AlBr_3$ и отчасти $MeCl + AlCl_3$, где $Me = Li, Na$; выхода по току колебались в широких пределах от нескольких процентов до нескольких десятков процентов. Было выяснено, что малые концентрации растворенных солей и малые плотности тока способствуют повышению выхода по току. Известное влияние оказывали форма электролизера и материал электродов. Отмечалось осомление раствора, начинающееся у катода. Ключко считает, что проведенная работа представляет первый шаг в направлении выяснения вопросов, «связанных с улучшением хода электролиза, с одной стороны, и с пониманием сути процессов, которые его сопровождают, с другой стороны»⁶¹.

Все изложенное выше об электролизе нитробензольных растворов позволяет заключить, что исследователям не удалось разрешить вопроса о выделении щелочных металлов в направлении, представляющем практический интерес.

Изложенный выше экспериментальный материал, а также сами свойства применявшихся химических соединений соз-

дают, по нашему мнению, возможность дать целый ряд объяснений явлениям, происходившим при электролизе. Прежде всего необходимо отметить, что ни в одной из упомянутых работ не учитывались специфические химические свойства растворителей. Следует начать с того, что нитробензол является веществом, которое широко применяется в качестве окислителя. Достаточно указать, например, на хинолиновый синтез Скраупа⁶⁴ на получение фуксина в промышленности. Осмоление нитробензольных растворов в процессе электролиза, по всей вероятности, происходит в результате восстановления нитробензола выделяющимися на катоде металлами. Выше уже сообщалось, что потемнение раствора неизменно начиналось у катода. Малые и переменчивые выходы щелочных металлов и отсутствие осадка алюминия на катоде при электролизе AlBr_3 или AlCl_3 в нитробензоле, повидимому, объясняются их окислением нитробензолом. Некоторую роль играет также и диффузия галогена от анода к катоду, на что указывали некоторые авторы^{53, 61}, так как при электролизе с диафрагмой выходы увеличивались. Обращает на себя внимание еще то обстоятельство, что во всех разобранных работах нитробензол сушился согласно указаниям Брунера⁶⁸ хлористым кальцием, а ароматический углеводород — металлическим натрием.

Другой вероятной причиной осмоления раствора является деструктивное действие галогенидов алюминия на нитробензол. Б. Н. Меншуткин указывает, что действие бромистого алюминия на нитробензол во многих случаях происходит весьма энергично со значительным осмолением⁶⁰. Это же явление отмечали при приготовлении электролита В. А. Плотников и сотрудники, причем было отмечено, что изменение порядка смешивания компонентов электролитической ванны играет существенную роль^{5, 62, 69}. Деструктивное действие галогенидов алюминия может проявлять себя особенно сильно во время электролиза в результате разряжения комплексного иона, содержащего нитробензол, или же иона, содержащего галогенид алюминия, соответственно схеме, предлагаемой Ключко, например:



Менее заметное осмоление при электролизе растворов, содержащих нитробензол в смеси с ароматическим углеводородом, объясняется меньшей концентрацией нитробензола. Причина малых выходов калия при электролизе раствора $\text{KBr} + \text{AlBr}_3$ в смеси нитробензола с бромистым этилом, в работе Плотникова, Кудры и Меженного^{53а} объясняется не только окислением калия нитробензолом, но и реакцией между калием и бромистым этилом, которая приводила, вероятно, к образованию этилкалия, так как выделения газов при электролизе

отмечено не было. Описывая свойства катодного осадка, авторы принимают последний за чистый калий и сообщают, что после промывания в бромистом этиле, пребывая на воздухе, он в течение минуты подсыхал и затем вспыхивал. Нельзя отрицать некоторую вероятность того, что осажденный электролитически калий может обладать способностью к самовоспламенению, но вероятнее всего то, что воспламенился не калий, а калийэтил, который, как и все металлоорганические соединения щелочных металлов, воспламеняется на воздухе.

Авторы разобранных выше работ в целом ряде случаев выражают уверенность, что полученные ими результаты имеют несомненный технический интерес, и надеются, что продолжение исследований на избранном ими пути приведет к практическому решению вопроса о добытии щелочных металлов при обыкновенной температуре^{53, 61, 62, 63, 65, 69}. Сведения об абсолютных количествах добытых таким образом металлов приводятся только в некоторых случаях, причем сообщается о получении лишь весьма небольших количеств^{61, 65}. В других работах указывается лишь на возможность количественного определения выделенного металла⁵³.

Объяснения, которые давались в настоящей статье, явлениям, происходящим при электролизе растворов в нитробензоле, позволяют высказать сомнение в возможности практического применения этих методов. Следует долагать, что в процессе электролиза неизбежно будет происходить восстановление нитробензола выделяющимся на катоде щелочным металлом. Так как нитробензол совершенно необходим для выделения щелочного металла, то для поддержания процесса необходимо систематически пополнять расходующийся нитробензол. Накопление смолистых продуктов изменения нитробензола приведет к загрязнению катодного осадка, и, таким образом, продолжительность службы электролитической ванны будет невелика.

Для отыскания условий, обеспечивающих повышение устойчивости электролитической ванны, необходимо исследование природы электролита. Здесь же можно высказать пока некоторые соображения: состав ванны должен быть таков, чтобы нитробензол целиком входил в состав проводящего комплекса. Если при этом комплекс ионизирует так, что нитробензол окажется в комплексном катионе, то неизбежно взаимодействие его с катодным осадком. Нахождение нитробензола в комплексном анионе устраняет возможность реакции его с катодным осадком. Необходимо непрерывное (или частое) прибавление в электролитическую ванну галогенида щелочного металла, чтобы связывать освобождающийся нитробензол. В ряде работ указывается на благоприятное действие систематического пополнения галогенида щелочного металла в процессе электролиза^{53, 62}. Необходимо также изучить

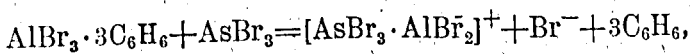
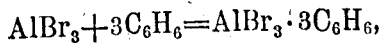
отношение самого комплекса к щелочным металлам. Однако весьма сомнительно, чтобы связанный в комплексе нитробензол потерял способность окислять эти металлы.

Один комплекс, выражающийся формулой $\text{LiBr} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, был выкристаллизован из нитробензола⁵.

РАСТВОРЫ В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Разбираемые растворы необходимо разделить на две отдельные группы, отличающиеся рядом особенностей: первая группа — растворы тригалогенидов металлов V основной группы периодической системы в ароматических углеводородах; содержащих AlBr_3 ; вторая группа — растворы галогенидов металлов I группы периодической системы в ароматических углеводородах, содержащих AlBr_3 .

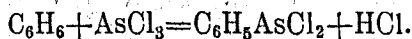
Исследование раствора $\text{AlBr}_3 + \text{AsBr}_3$ в бензоле, произведенное В. А. Плотниковым и С. И. Якубсон, показало, что при электролизе этой системы на катоде выделялся мышьяк, а на аноде — бром. Удельная электропроводность этой тройной системы приобретала заметную величину через некоторое время после приготовления и непрерывно возрастала в течение 35 суток, увеличившись примерно в 840 раз^{70, 71}. Авторы предположили, что происходит постепенное образование проводящего ток комплекса, и показали с помощью расчета, что реакция мономолекулярна, если допустить прямую пропорциональность между удельной электропроводностью раствора и концентрацией проводящего комплекса. Криоскопические измерения показали, что депрессия раствора практически не изменялась. Было сделано предположение, что процессы, происходящие в растворе, выражаются следующими уравнениями:



и бензол играет, таким образом, роль катализатора. Первое из уравнений показывает образование комплекса, открытого Густавсоном⁷² и неоднократно им исследовавшегося^{73, 74}. Подобного рода соединения исследовались в дальнейшем и другими учеными, и вопрос об их существовании не является окончательно решенным^{75, 76, 77, 78}. Второе уравнение является предположительным и имеет своим исходным положением работы В. А. Избекова, который показал, что проводят ток те двойные системы, которые образуют дистектику. Двойная система $\text{AlBr}_3 - \text{AsBr}_3$ дистектики не образует и не проводит тока⁷⁹. Авторы, исследовавшие тройную систему $\text{AlBr}_3 - \text{AsBr}_3 - \text{C}_6\text{H}_6$, заинтересовались вопросом: возникнет ли в

этом случае электропроводность, и, отметив ее наличие, полагают, что образующийся комплекс $AlBr_3 \cdot AsBr_3$ мало стоек и существует только в бензольном растворе.

Хотя система этих двух уравнений удовлетворяет практической неизменности депрессии, однако следует отметить специфические отношения веществ, составляющих данную тройную систему. $AsBr_3$ является бромангидридом ортоарсенитной кислоты и, вообще говоря, обладает способностью вступать с бензолом в реакцию Фриделя-Крафтса, которая обеспечивается наличием бромистого алюминия. Из описания эксперимента нельзя прийти к заключению о том, происходила ли в этом случае подобная реакция. Имеется лишь указание, что раствор постепенно темнел, оставаясь прозрачным, и к тому времени, когда электропроводность практически перестала возрастать, замечались «осмоление и разложение раствора». Потемнение раствора при реакции Фриделя-Крафтса отмечается всегда. Сам факт постепенного возрастания электропроводности после смешивания всех трех компонентов весьма близко напоминает факты, обнаруженные Водем и Вертипорохом при физико-химическом изучении реакции Фриделя-Крафтса^{12, 80}. Последние авторы указывают, что в этих реакциях происходит постепенное образование тройного проводящего комплекса, и, следовательно, электропроводность раствора, получившегося от смешивания компонентов реакции, возрастала во времени. Возрастание происходило примерно в 100 раз. Работы эти, а также некоторые другие, были посвящены реакциям, в которых принимали участие галогенопроизводные углеводородов¹² или галогеноангидриды карбоновых кислот⁸³. Работы эти нельзя считать совершенно законченными, но образование тройного проводящего комплекса является несомненным⁸². Реакция Фриделя-Крафтса для галогеноангидридов некарбоновых кислот изучена в меньшей мере; все же можно указать работу Blicke⁸¹, в которой изучалась реакция $AsCl_3$ с дифенилом в присутствии $AlCl_3$, и, особенно, работу Виланда⁸⁴, изучавшего образование ароматических арсинов в присутствии хлористого алюминия по схеме:

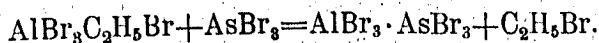


Виланд указывает на образование аддитивного тройного соединения, выпадающего в виде масла при избытке бензола, что является аналогичным наблюдавшемуся в реакциях, изученных Водем и Вертипорохом, а также другими^{12, 80}. Виланд не изучал электрохимических свойств исследованных им смесей, но вполне естественно предположить, что и в данном случае тройное соединение было проводящим, так как Воль и Вертипорох показали, что маслянистый слой содержит тройной проводящий комплекс.

Весьма большое сходство химических свойств веществ, при-

менявшихся в работе Плотникова и Якубсон^{70, 71} и в работе Виланда, дает основание сомневаться в том, что бензол играл роль катализатора. Вопрос требует дальнейшего исследования, которое, в первую очередь, должно быть направлено на изучение химических изменений, которые произошли с бензолом, AsBr_3 , AlBr_3 после их смешения.

Работа В. А. Плотникова и С. И. Якубсон, посвященная изучению раствора $\text{AlBr}_3 + \text{AsBr}_3$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, показала, что поведение этого раствора отличается от поведения раствора тех же солей в бензоле: электропроводность во времени не возрастала⁹¹. Этому и следовало ожидать, так как химические взаимоотношения между этими органическими растворителями — с одной стороны, и растворенными солями — с другой стороны, различны. Все же упомянутые авторы находят возможным провести тесную аналогию между этими двумя растворами, давая схему, совершенно аналогичную приведенной выше:

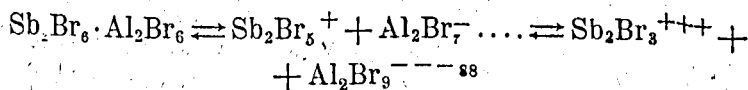


Система $\text{AlBr}_3 - \text{SbBr}_3 - \text{C}_6\text{H}_6$, исследованная Плотниковым и Шекой^{85, 86}, в известной мере должна быть подобна системе $\text{AlBr}_3 - \text{AsBr}_3 - \text{C}_6\text{H}_6$ вследствие сходства свойств SbBr_3 и AsBr_3 . Однако указанными авторами не сообщается, имеет ли место изменение электропроводности во времени. Вскоре после приготовления вначале соломенно-желтый раствор «темнел и осмолелся». Измерялась электропроводность только соломенно-желтых растворов, и количество измерений было не более двух, так как осмоление наступало быстро. При обсуждении вопроса о природе электролита не были учтены некоторые специфические отношения компонентов системы: 1) вероятность того, что SbBr_3 может проявить свойства галогеноангидрида, 2) возможность образования комплексного соединения между бензолом и трехбромистой сурьмой, существование которого было доказано Б. Н. Меншуткиным⁸⁷. Приведенные замечания в такой же степени и относятся к раствору $\text{SbBr}_3 + \text{AlBr}_3$ в толуоле⁸⁹. Плотников и Шека⁸⁵ в своих предположительных суждениях о природе электролита исходили из обнаруженного В. А. Избековым образования комплекса $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot \text{Sb}_2\text{Br}_6$ в расплавленном бромистом алюминии⁷⁹ и, основываясь на том, что при электролизе исследованной ими системы на катоде выделялась сурьма из расчета на Sb^{+++} , а на аноде — бром, дали схему ионизации:



В. А. Избеков, измеряя перенос ионов в упомянутом расплаве, пришел к заключению, что комплекс диссоциирует следующим образом:

щим образом:



Максимум электропроводности для системы $\text{SbBr}_3\text{—AlBr}_3\text{—}$ бензол соответствует отношению $\text{SbBr}_3 : \text{AlBr}_3$. То же самое наблюдалось и для раствора тех же солей в толуоле. Термический же анализ, произведенный Избековым, указывает на отсутствие соединения $\text{SbBr}_3 \cdot 2\text{AlBr}_3$ ⁷⁹. Авторы, исследовавшие $\text{AlBr}_3 + \text{SbBr}_3$ в бензоле и толуоле, допустили возможность существования комплекса $\text{SbBr}_3 \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$, возможно, сольватизированного растворителем. Криоскопические измерения не могли сыграть существенную роль вследствие того, что электропроводность достигала заметной величины только в концентрированных растворах. Так, для бензольного раствора, содержащего 5,34% AlBr_3 и 6,45% SbBr_3 , криоскопические данные указывали на наличие комплексобразования, а электропроводность была порядка $10^{-7} \text{—} 10^{-8}$ обр. ом. В концентрированных же (около 50% и более) — $10^{-3} \text{—} 10^{-4}$ обр. ом.⁸⁵ Для раствора $\text{AlBr}_3 + \text{BiBr}_3$ в бензоле отмечено было, что молекулярное соотношение между растворенными солями может быть доведено до единицы, что соответствовало доказанному Избековым по методу термического анализа существованию комплекса $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot \text{Bi}_2\text{Br}_6$ ^{88, 90}. Криоскопические измерения в бензоле показали, что состав комплекса может быть выражен формулой $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot \text{Bi}_2\text{Br}_6$, но они опять-таки относились к концентрациям, по меньшей мере в 300 раз меньшим, чем те, при которых производились измерения электропроводности и электролиз. При электролизе на катоде выделялся висмут в соответствии с законом Фарадея. На аноде выделялся бром.

При электролизе $\text{SbBr}_3 + \text{AlBr}_3$ в бензоле, а также $\text{BiBr}_3 + \text{AlBr}_3$ в бензоле происходило осмоление. Опыты были небольшой продолжительности (до 3 час.). Изменения электролитической ванны изучены не были.

Общие замечания, которые следует сделать по поводу природы электролита для случая растворов SbBr_3 и BiBr_3 , состоят в следующем: комплексобразование, отмеченное криоскопическими измерениями в разбавленных растворах, повидимому, не идентично комплексобразованию в концентрированных растворах, так как электропроводность последних слишком велика по сравнению с разбавленными растворами. Вопрос о прямом перенесении отношений между солями, наблюдавшихся в расплавах, на растворы, содержащие органические соединения, требует дальнейших исследований.

Прежде чем переходить к рассмотрению второй группы растворов в ароматических углеводородах, а именно: растворов бромистого алюминия вместе с галогенидом металла первой группы периодической системы, необходимо осветить некоторые особенности растворов, имеющие общий характер.

При рассмотрении вопроса о выделении металлов из растворов в бензольных углеводородах необходимо отметить индифферентное отношение этих веществ к металлам. При электролизе растворов, разбираемых в настоящей статье, на аноде обязательно выделялся галоген. Благодаря присутствию бромистого алюминия происходило замещение водорода в ароматическом ядре на галоген. Галогенопроизводное, распространяясь по электролизеру, может вступить во взаимодействие с катодным осадком. Малая подвижность галогена, в общем характерная для ароматических галогенопроизводных, как известно, не имеет места при взаимодействии с металлами. Синтез Фитига протекает с различными металлами. Даже так называемые «молекулярные» медь и серебро применяются в реакции Фитига⁹². Поэтому нельзя быть уверенным в том, что катодный осадок будет совершенно свободен от галогена и, может быть, даже — от углеродистых соединений. Если отделить катодное пространство пористой диафрагмой, то неизбежное постепенное превращение углеводорода в анодном пространстве в галогенопроизводное указывает, что рационально было бы прежде всего изучить свойства такой электролитической ванны, где в анодном пространстве имеется галогенопроизводное, а в катодном — углеводород. Изучения подобной электролитической ванны не производилось. Подбор соответствующего галогенопроизводного не является простой задачей, так как полигалогенные производные бензола — твердые тела с высокими, относительно, температурами плавления. Возможно, что поиски должны быть направлены в сторону алифатических галогенопроизводных.

В случае, если при помощи растворов в ароматических углеводородах делается попытка разрешить вопрос о рафинировке металла, то основная задача, подлежащая разрешению, — это связывание галогена на аноде. Ряд исследований, произведенных В. А. Плотниковым и сотрудниками, показал, что связывание галогена анодом не всегда происходит гладко и что здесь несомненно наличие побочных процессов. При электролизе раствора $KBr + AlBr_3$ в толуоле, произведенном В. А. Плотниковым и С. И. Якубсон, на катоде выделялся алюминий. Алюминиевый анод растворялся меньше, а при электролизе тех же солей в ксилоле — примерно в два раза больше, чем следует по закону Фарадея⁹³. Цифровых данных, характеризующих электролиз, не приводилось. Отмечалось, что при электролизе ксилольных растворов не всегда образуется на катоде осадок алюминия. Авторы упомянутой работы указывают на потемнение и осмоление раствора во время

электролиза. Аналогичная картина, качественно наблюдаемая, была в более ранней работе В. А. Плотникова и С. И. Якубсон: при электролизе раствора $KBr + AlBr_3$ в бензоле на катоде выделялся алюминий то в виде дендритов, то в виде губчатой массы⁸. Раствор бурел от обильного выделения анодных продуктов. Изучение осадка, налипшего на аноде, показало, что он, не плавясь, обугливался и при сжигании оставлял окись алюминия. Этот факт дает нам возможность предположить образование металлоорганических соединений алюминия.

Описанные опыты указывают на большую сложность явлений, происходящих во время электролиза, и на глубокие изменения электролитической ванны. Однако эти качественные опыты не были продолжены в направлении изучения изменений, происходивших с компонентами ванны, и в направлении составления количественной характеристики процесса.

Исследование системы $AlBr_3 - NaJ$ в бензоле не содержит количественных данных о выделении алюминия⁹⁴.

Электролиз раствора $AlBr_3 + LiBr$ в бензоле описан Плотниковым, Шекой, Янкелевич⁹⁶. На катоде выделялся алюминий. Алюминиевый анод растворялся на 20—25% меньше, чем следует по закону Фарадея. Вначале прозрачный раствор постепенно темнел, как предположили авторы, в результате «частичного бромирования и осмоления». Замена бензола на толуол, а особенно на ксилол, увеличивала анодное растворение алюминия, однако, без достижения соответствия закону Фарадея. Осадок алюминия, выделенный из ксилола, — блестящий; но осыпается с электрода. В других растворах осадок был темносерый.

Электролиз систем, содержащих вместо галогенидов щелочных металлов галогениды меди или серебра, дал благоприятные результаты. При электролизе раствора $CuBr + AlBr_3$ в толуоле с медным анодом и алюминиевым или платиновым катодом было показано, что медь выделяется на катоде и растворяется на аноде в близком соответствии с законом Фарадея. На аноде выделялся бром. Выход меди по катоду был 92,45—97,36%, а по аноду 109,2—118,4%. Из толуоловых растворов $AgBr + AlBr_3$ выделялся плотный, ровный слой серебра. Выхода по аноду 102,9—116,16%, а по катоду 97,2—99,52%. В ксилоловых растворах $AlBr_3 + CuBr$ или $AlBr_3 + AgBr$ также получаются хорошие осадки меди и серебра. Выхода меди по аноду 106,82—110,48%, по катоду 96,07—97,5%. Выхода серебра соответственно 102,44—104,26% и 97,7—98,63%.⁹⁸ Обращает на себя внимание то обстоятельство, что медь анодно растворяется больше серебра и катодно осаждается меньше серебра. Напомним, что подобная картина имела место и при электролизе бромидов меди и серебра в бромпроизводных, содержавших $AlBr_3$ ^{25, 34, 35}.

Сложность процессов, происходивших при электролизе растворов, содержащих галогениды щелочных металлов и бромистый алюминий в бензоле, толуоле, ксилоле, несомненно, связана с изменением этих углеводородов в присутствии галогенидов алюминия. Густавсон, описывая действия хлористого и бромистого алюминия на ароматические углеводороды, приводил доказательства существования таких соединений: $AlCl_3 \cdot 3C_6H_6$; $AlBr_3 \cdot 3C_6H_6$; $AlBr_3 \cdot 3C_7H_8$ и др.⁷² Важны его указания на изменчивость ароматических углеводородов. Так, Густавсон сообщает, что « $AlBr_3 \cdot 3C_7H_8CH_3$ при хранении в запаянных сосудах, а также при нагревании на водяной бане изменяется. Это обнаруживается, во-первых, более сильным окрашиванием, а, во-вторых, тем, что при разложении такого измененного тела водой выделяющийся толуол не вполне чист, но содержит примесь какого-то желтого смолистого тела»⁹⁷. Образование смолистых продуктов отмечается Густавсоном и при взаимодействии хлористого алюминия с бензолом⁹⁸.

Вертинорох, Загель исследовали действия бромистого алюминия на бензол при комнатной температуре в течение от 4 до 20 недель⁹⁹. Были обнаружены значительные изменения бензола. Помимо различных определенных продуктов изменения бензола (например дифенила, *o*-дифенилциклогексана), получались заметные количества смолы.

Действия галогенидов алюминия на ароматические углеводороды в условиях электролиза усиливаются, возможно, благодаря таким причинам: 1) в процессе электролиза электролит разогревается Джоулевым теплом; вообще действие галогенидов алюминия усиливается при повышении температуры, причем в ряде случаев наблюдается образование из ароматических соединений смолообразных продуктов и неразделимых смесей, — примеры можно найти в монографии Кренцлейна¹⁰¹; 2) если в комплексном ионе связан галогенид алюминия, то при разряджении иона галогенид освобождается и в этот момент особенно сильно действует на углеводород.

В заключение необходимо сделать некоторые общие замечания по поводу разобранных в настоящей статье работ.

1. Отношение катодных осадков и материала электродов к электролитической ванне частично освещалось авторами разобранных работ лишь в некоторых отдельных случаях. Для объяснения причин уменьшенного выхода металла на катоде и увеличенного — на аноде, помимо приводившихся выше разрозненных соображений, авторы часто ссылаются на осыпание с электрода, но вместе с тем в этих случаях обычно не сообщают о наличии электродного шлама. Возможно, что это связано с малым масштабом экспериментов. Как можно было видеть из настоящей статьи, выяснение отмеченных обстоятельств имеет важнейшее значение с точки зрения возможности использования некоторых исследованных систем

для практических целей. Ближайшей задачей исследования, несомненно, является более детальное изучение взаимоотношений катодных осадков и материала электродов с растворами.

Дополнительно необходимо осветить еще одно свойство всех разобранных растворов. Содержание солей в растворах, подвергавшихся электролизу, довольно велико. Следует привести некоторые примеры: электролизу подвергались растворы, содержащие 4,5% CuBr и 38,4% AlBr_3 в толуоле⁹⁵, 16% SbBr_3 и 35% AlBr_3 в бензоле⁸⁵; AgBr 20,04% и AlBr_3 38,05% в иодистом этиле³⁷. Как видно, концентрации солей велики. Это обстоятельство имело место почти во всех случаях, так как только при этом электропроводности растворов достигали относительно высоких значений. Можно предполагать, что металлы, из которых состоят катодные осадки и электроды, могут растворяться в подобного рода растворах, образуя пирозоли. Растворение металлов в солях наблюдалось неоднократно. Здесь необходимо указать монографию Лоренца¹⁰⁰. Укажем еще, что образование золя сурьмы наблюдал Избеков при электролизе раствора трехбромистой сурьмы в бромистом алюминии⁸⁸.

2. Состав полученных катодных осадков не подвергался анализу. Это не дает пока возможности делать заключения о пригодности некоторых растворов для рафинирования металлов. Помимо вероятности нахождения в осажженных металлах продуктов их взаимодействия с растворителем, возможно допустить наличие включений электролита, весьма нежелательных. Свойства же металлов могут заметно меняться в зависимости от примесей.

3. Опыты электролиза были обычно небольшой продолжительности и весьма малого масштаба. Поэтому их данные имеют предварительный характер. Изменения электролитической ванны в процессе электролиза не подвергались изучению. Вместе с тем есть экспериментальные указания на ее нестойкость. Также не изучалась стабильность растворов самих по себе, независимо от электролиза.

4. Благоприятные результаты в смысле их возможного практического применения дали работы по выделению меди и серебра. Но эти металлы, как известно, с успехом выделяют из водных растворов при обычных температурах. Интересным представляется выделение легких металлов из неводных растворов, так как в этих случаях соблазнительно использовать основное преимущество этих растворов — возможность электролиза при обыкновенных температурах. Но, как можно было видеть, в разобранных растворах не было достигнуто успешных результатов в этом отношении.

5. Дороговизна электролитической ванны и ее тигроскопичность являются серьезным препятствием к практическому применению. Также, повидимому, необходимо изолирование

электролитической ванны от кислорода воздуха, так как последний активируется галогенидами алюминия, в результате чего ароматические соединения окисляются и более усиленно подвержены дегидрогенизации и дегидрогенизационной конденсации^{99, 101}.

Изложенные общие замечания позволяют автору настоящей статьи выразить свое несогласие с В. С. Финкельштейном, который высказал по поводу разобранных в настоящей статье работ следующее мнение: «теоретическая работа подвела нас вплотную к возможности рафинации алюминия на холоду в ваннах с неводными растворами галогидных солей алюминия»¹⁰².

ОТДЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

1. Криоскопические измерения раствора $\text{SbBr}_3 + \text{AlBr}_3$ в бензоле, произведенные В. А. Плотниковым и Шекой, показали следующее: молекула бромистого алюминия димерна, молекула трехбромистой сурьмы — мономерна⁸⁵. Измерения средней величины молекулярного веса в бензольном растворе, содержащем AlBr_3 после прибавления все возрастающих количеств SbBr_3 , авторы обнаружили, что средний молекулярный вес больше, чем у Al_2Br_6 . Например, для молекулярного веса бромистого алюминия в бензоле ими была найдена величина 556,2. После прибавления нескольких порций SbBr_3 средний молекулярный вес последовательно имел значения: 557,02; 568,63; 571,01; 592,7. Так как трехбромистая сурьма в бензоле по измерениям тех же авторов показала молекулярный вес от 352 до 367, то необходимо было заключить, что в растворе происходит комплексобразование. Авторы же непонятным образом пришли к мысли, что « SbBr_3 не вступает в реакцию с Al_2Br_6 » и что в растворах исследованной концентрации комплекса не образуется. Следует отметить, что в следующей своей статье, посвященной тому же раствору, авторы уже признают наличие комплексобразования при тех же концентрациях⁸⁶.

2. При электролизе раствора $\text{AlBr}_3 + \text{SbBr}_3$ в бензоле Плотников и Шека наблюдали потемнение жидкости вокруг анода и предположили, что, помимо возможного осмоления раствора, бром образует с бензолом темные продукты бромирования^{85, 86}. Такое же предположение было сделано при описании электролиза $\text{LiBr} + \text{AlBr}_3$ в бензоле⁹⁶. Темную окраску жидкости в анодном пространстве нельзя, разумеется, приписывать бромпроизводным бензола, так как общеизвестно, что эти соединения неокрашены.

3. В работе В. А. Плотникова и С. И. Якубсон, посвященной исследованию раствора $\text{AlBr}_3 + \text{AsBr}_3$ в бензоле, сообщается, что для очистки трехбромистого мышьяка последний перегонялся над натрием⁷⁰. Следует считать это недоразуме-

нием, так как натрий энергично восстанавливает это соединение.

4. Упомянутая уже работа В. А. Плотникова и Е. Я. Горенбейна³⁴ была посвящена сравнительному исследованию растворов AgCl , AgBr , AgJ в бромистом этиле, бромистом этилене и бензоле, содержащих бромистый алюминий в качестве первой растворенной соли, а также растворов CuCl , CuBr , CuJ в этилбромидном растворе бромистого алюминия. Указанные авторы пытались дать характеристику правильностей в величинах удельной электропроводности исследованных растворов. Вкратце отмеченные правильности могут быть представлены на таблице (авторами указанной работы приводятся графики, но относительные характеристики удельной электропроводности легко могут быть выражены в таблице, что и было сделано автором настоящей статьи). Можно видеть из таблицы, что: 1) галогениды меди и серебра в бромистом этиле дают одинаковую картину, 2) галогениды серебра в бромистом этиле и бромистом этилене дают одинаковую картину. Рассматривая столбцы для меньших и больших концентраций, мы видим, что в галогенопроизводных иодиды и хлориды меняются местами при увеличении концентрации их растворов, а в бензоле аналогичным образом меняются местами бромид и хлорид. Но В. А. Плотников и Е. Горенбейн не учли того, что хлориды меди и серебра могут вступать в реакцию обмена с бромистым этилом и бромистым этиленом³⁵. Поэтому, может быть, не следует вводить в сравнение раствор этих солей, так как возможно, что здесь получилась система не тройная, а пятерная.

Исключив из таблицы хлориды, мы получаем простую картину: 1) в органических бромидах бромиды меди и серебра проводят хуже иодидов, 2) в бензоле иодид серебра проводит хуже бромида. Можно видеть, что сформулированная правильность касается всех исследованных концентраций.

Растворитель	Концентрации галогенидов меди и серебра	
	Меньшие	Большие
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$\text{AgJ} > \text{AgCl} > \text{AgBr}$	$\text{AgCl} > \text{AgJ} > \text{AgBr}$
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	$\text{CuJ} > \text{CuCl} > \text{CuBr}$	$\text{CuCl} > \text{CuJ} > \text{CuBr}$
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	$\text{AgJ} > \text{AgCl} \approx \text{AgBr}$	$\text{AgCl} > \text{AgJ} > \text{AgBr}$
C_6H_6	$\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgJ}$	$\text{AgBr} > \text{AgCl} > \text{AgJ}$

[Галогениды меди и серебра расставлены в горизонтальных рядах в порядке возрастания удельной электропроводности их растворов.]

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Плотников, И. А. Шека, З. Я. Янкелевич. Электролитичне вилучення металів із неводних розчинів. Київ (1936).
2. Müller, Monatsh. **43**, 67, 75, 419 (1922); **44**, 219 (1923); **45**, 529 (1924).
3. Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen (1923); Ahrens Sammlung

- 27, 243 (1924). 3. Audrieth, Nelson. Chem. Rev. **8**, 355. (1931).
4. В. А. Плотников, Е. Я. Горенбейн, ЖОХ, V, 1108 (1935). Зап. Инст. химии ВУАН, II, 3 (1935). 5. В. А. Плотников, З. А. Янкелевич, И. А. Шека, ЖОХ, III, 82 (1933). Журн. физ.-хим. цикла ВУАН, I, № 4, 3 (1933). 6. В. А. Плотников. О сложных соединениях хлористого и бромистого алюминия, Киев (1902). 7. В. А. Плотников. Исследование по электрохимии неводных растворов, Киев (1908). 8. В. А. Плотников, С. И. Якубсон, ЖРХО **60**, 1585 (1928). 9. В. А. Плотников, И. М. Подорван, ЖОХ, III, 782 (1933). Зап. Инст. Хемії УАН I, 35 (1934). 10. В. А. Плотников, ЖРХО, **34**, 466 (1902). 11. Patten. J. phys. Chem. **8**, 549 (1904). 12. Wohl, Wertuporoch. Ber. **64**, 1357 (1931). 13. Шорыгин. Ber. **40**, 3111 (1907); **41**, 2711 (1908); **43**, 1931 (1910). 14. Houben. Die Methoden der organ. Chemie, B. II, 736—800 (1924). 15. Acree. Am. Chem. Journ. **29**, 588 (1903). 16. Schlubach. Ber. **55**, 2889 (1922). 17. Frankland. Lieb. Ann. **77**, 224. 18. Berthelot. Ann. Chim. [3], **43**, 391. 19. Wislicenus. Journ. prakt. Chem. [2], **54**, 52. 20. Durand. C. r. 182, 1162 (1926). 21. В. А. Плотников, А. Н. Иванов. Висті наук. досл. кафедр, Київ, I (1923). 22. Spencer Wallace. J. Chem. Soc. **93**, 1827 (1908). 23. Grignard, Jenkins. C. r. 179, 90 (1924). 24. Leone. Zbl. I, 2067, 2436 (1925); II, 172 (1925).
25. В. А. Плотников, В. А. Кикец, ЖРХО, **62**, 1000 (1930). Zt. phys. ch. A, **147**, 215 (1930). 26. В. А. Плотников, С. И. Якубсон, ЖОХ V, 224 (1935), Зап. Инст. Хемії УАН I, 43 (1934). 27. Berthelot. Beilsteins Handbuch der organ. Chemie, B. I, 181 (1918). 28. Sabanejew. Ber. **9**, 1810, 1910 (1876). 29. Tollens. Lieb. Ann. **137**, 311. 30. Askenasy, Vogelsohn. Z. Elektroch. **15**, 778 (1909). 31. Губен. Методы органич. химии, т. III, вып. 3, 461 (1935). 32. В. А. Плотников и В. Кикец. Журн. Физ. Хем. цикла ВУАН, № 1, 71 (1932). 33. В. А. Плотников и В. А. Кикец. ЖОХ III, 52 (1933). 34. В. А. Плотников, Е. Я. Горенбейн. Зап. Инст. Хемії УАН, III, 89 (1936). 35. В. А. Плотников, Е. Я. Горенбейн, Журн. Физ. Хем. цикла ВУАН, I, № 4, 53 (1933); ЖОХ IV, 1042 (1931). 36. В. А. Плотников. Сборн. трудов I всеоюз. конфер. по неводн. раствор. 42—43 (1935). Киев. 37. В. А. Плотников, П. Л. Каннельсон, Зап. Инст. Хемії, АНУСРР III, 303 (1936). 38. Губен. Методы органической химии, т. III, вып. 3, 446 (1935). 39. Gladstone, Tribe. Proc. Roy. Soc. XX, 221 (1872). 40. К. Эллис. Химия углеводородов нефти и их производных, т. I, 517 (1936). 41. А. М. Беркенгейм. Основы электронной химии органических соединений (1917). ЖРХО **49**, 1 (1917); **50**, 144 (1918); **53**, 265 (1921); ЖОХ III, 933, 947 (1933); IV, 31, 104 (1934). 42. Электронная теория в органической химии (сборник работ Дюпона Прево и Киррмана, Миллеа, Робинсона, Ингольда, Разумовского) (1936). 43. Георгий (Юрий) Коршун. Курс органической химии (1932). 44. Hein, Z. Elektroch. **28**, 469 (1922). 45. Walden. Chemie der freien Radikale, 172 (1924). 46. Schlenk. Ber. **49**, 608 (1916). 47. Кондырев, Фомин, ЖРХО, **47**, 192 (1915). 48. Schorigin. Ber. **43**, 1933 (1910). 49. Kluge. Lieb. Ann. **282**, 227. 50. Paneth. Ber. **62**, 1335 (1929), **64**, 2702 (1931), Naturwiss. **18**, 307 (1930). 51. Kraus. Tawamura. J. Am. Soc. **45**, 2756 (1923). 52. Walden. Chemie der freien Radikale, 47—176, 271—341 (1924). 53. В. А. Плотников, О. К. Кудра, Я. П. Меженный, Зап. Инст. Хемії УАН II, 11 (1935). 53а. В. А. Плотников, О. К. Кудра, Я. П. Меженный Zt. phys. Ch. (A) **176**, 154, (1936). ЖОХ (1936). 54. В. А. Плотников. ЖРХО, **42**, 1589 (1910). 55. В. А. Плотников, М. А. Бендецкий. ЖРХО, **59**, 493 (1927); Zt. phys. Ch. **127**, 225 (1927). 56. М. А. Бендецкий. Висті КПІ. **62** (1929). 57. М. А. Бендецкий. Доклады Пятому Менделеевскому съезду, сборник рефератов, том дополн. с. I, Казань (1923). 58. М. П. Бендецкий. Патент СССР № 15015 (1930). 59. Kohler. Am. Chem. Journ., **24**, 385 (1900). 60. Б. Н. Меншуткин. ЖРХО, **41**, 1053 (1909). 61. М. А. Ключко (Бендецкий). Сборник, посвященный XXXV-летию акад. В. А. Плотникова, 133—165 (1936). 62. В. А. Плотнико

- и О. К. Кудра. Зап. Инст. Хемії АН УСРР III, 147 (1936). 63. Я. А. Меженный. Зап. инст. Хемії АН УСРР, III, 211 (1936). 64. Гаттерман-Виланд. Практические работы по органической химии, 278 (1932). 65. И. Шека и З. А. Янкелевич. Вісті Академії Наук УСРР, № 4, 69 (1936). 66. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии 657 (1931). 67. И. М. Коган. Химия красителей, 181 (1933). 68. В. Гунпер, Galecki. Zt. phys. Ch. 84, 515 (1913). 69. В. А. Плотников, О. К. Кудра. Вісті Академії Наук УСРР, № 5-6, 240 (1936). 70. В. А. Плотников, С. И. Якубсон. Зап. инст. хемії УАН II, 99 (1935). 71. В. А. Плотников. Сборник трудов I Всесоюз. конфер. по неводным растворам, 30-33 (1935), Киев. 72. Густавсон. Органич. соединения в их отношениях к галоидным солям алюминия, 23-43 (1883). 73. Густавсон. Известия Акад. наук XVIII, № 1, 231 (1903). Петербург; Journ. prakt. Chemie, 68, 209 (1903). 74. Густавсон. Известия Академии наук 22, № 1, 57 (1905), Петербург; Journ. prakt. Chemie, 72, 57 (1905). 75. Б. Н. Меншуткин, ЖРХО, 41, 1089 (1909). 76. В. А. Плотников, В. В. Неминский. ЖРХО, 40, 391 (1908). 77. Ф. О. Райс. Механизм гомогенных органич. реакций с физико-химич. точки зрения, 47 (1935). 78. Walden. Chemie der freien Radikale, 275 (1924). 79. В. А. Избеков. Z. anorg. allg. Chemie, 143, 80 (1925). 80. Wertuporoch, reaves. J. Am. Soc. 52, 780 (1930). 82. Н. Н. Орлов. Успехи в области красителей и их полупродуктов, 52-56 (1936). 83. Groggins, Nagel. Ind. Eng. Chem. 26, 1313 (1934). 84. Wieland. Lieb. Ann. 431, 30 (1923). 85. В. А. Плотников и И. А. Шека. Журн. Физ. Хем. циклу ВУАН № 1, 61 (1932). 86. В. А. Плотников, И. А. Шека. ЖОХ III, 214, 166, 43 (1933). 87. Б. Н. Меншуткин. Карбоциклич. соединения, 47 (1926). 88. В. Избеков. Зап. Наук. докл. каф. хемії Київ, т. 1, 4 (1927). 89. В. А. Плотников, В. А. Кикец. В. А. Радомский, Зап. инст. хемії АН УСРР, III, 227, 1936. 90. В. А. Плотников, В. А. Кикец, Л. О. Король. Зап. инст. хемії АН УСРР III, 235 (1936). 91. В. А. Плотников, С. И. Якубсон. Die Methoden der organischen chemie, V. II, 787-9 (1924). 92. Нойбен, Зап. инст. АН УСРР III, 131 (1936); ЖОХ VI, 1694 (1936). 93. В. А. Плотников, С. И. Якубсон, ЖРХО, 62, 989, 1930. Zt. phys. Ch. A 147, 227 (1930). 94. В. А. Плотников, С. И. Якубсон. Зап. инст. хемії АН УСРР III, 139 (1936); ЖОХ VI, 1690 (1936). 95. В. А. Плотников, З. А. Янкелевич. ЖОХ III, 208 (1933); Журн. Физ. Хем. циклу ВУАН № 1, 53 (1932). 96. В. А. Плотников, И. А. Шека, З. А. Янкелевич. ЖОХ, III, 481 (1933); Жур. Физ. Хем. Циклу ВУАН № 4, 59 (1933). 97. Густавсон. Органические соедин. в их отношен. к галоидным солям алюминия, 29 (1883). 98. Ibidem, 34. 99. Wertuporoch, Sagel. Ber. 66, 1306 (1933). 100. R. Lorenz, W. Eitel, Pyrosale (1926). 101. Кренцлейн. Хлористый алюминий в органической химии (1935). 102. В. С. Финкельштейн. Сборник трудов I Всесоюз. конфер. по неводн. раствор. 66 (1935), Киев.