

И. А. ШЕКА и З. А. ШЕКА

О СОЕДИНЕНИЯХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С БРОМИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 10 IX 1949)

Соединения типа $MeGal \cdot Al_2Br_6$, установленные В. А. Плотниковым и У. И. Шварцманом ⁽¹⁾ и Кендалем с сотрудниками ⁽²⁾ при помощи термического анализа, подвергались многочисленным физико-химическим исследованиям. Исследования по электропроводности, процессам электролиза и молекулярному состоянию систем, состоящих из галогенидов алюминия и щелочных металлов, как в расплавленном состоянии, так и в некоторых неводных растворителях, помогли установить ряд индивидуальных особенностей этих соединений ⁽³⁾. Однако такие вопросы, как состав ионов, образующихся в растворах при электролитической диссоциации соединений $MeGal \cdot Al_2Br_6$, а также характер связи в комплексной молекуле между галогенидом щелочного металла и бромистым алюминием, остаются нерешенными. В настоящей работе мы попытались выяснить эти вопросы путем исследования молекулярной рефракции, чисел переноса и дипольных моментов.

I. Рефрактометрические исследования комплексных соединений $MeGal \cdot Al_2Br_6$ производились с помощью рефрактометра Пульфриха при D-линии натриевой лампы ($\lambda = 589,3 \text{ м}\mu$). Результаты измерений приведены в табл. 1.

Величины молекулярной рефракции бромистого алюминия, определенные в бензоле при 20° ($32,12 \text{ см}^3$) и в газообразном состоянии ⁽⁴⁾ в интервале температур 230—300° ($32,65 \text{ см}^3$), близки между собой. Сопоставление рефракции бромистого алюминия в бензольном растворе и в парообразном состоянии показывает, что бензол не оказывает существенного влияния на рефракцию бромистого алюминия. Следовательно, найденные в системе $MeGal \cdot Al_2Br_6$ — бензол изменения в рефракции не связаны с влиянием бензола и обуславливаются явлениями комплексообразования между щелочным галогенидом и бромистым алюминием.

При образовании комплексных соединений бромистого алюминия с галогенидами щелочных металлов происходит уменьшение рефрак-

Таблица 1

Молекулярная рефракция соединений $MeGal \cdot Al_2Br_6$ в бензоле

Соединение	$R_{\text{экс.}}$	$R_{\text{выч. из:}}$ Me ⁺ и Gal и Al_2Br_6 в бензоле	ΔR
$1/2 Al_2Br_6$. . .	32,12	—	—
LiCl · Al_2Br_6 . . .	70,15	73,51	—3,36
NaCl · Al_2Br_6 . . .	70,56	73,81	—3,25
KCl · Al_2Br_6 . . .	72,23	75,53	—3,30
LiBr · Al_2Br_6 . . .	73,03	77,10	—4,07
NaBr · Al_2Br_6 . . .	73,17	77,40	—4,23
KBr · Al_2Br_6 . . .	75,15	79,13	—3,98

дии по сравнению с величиной, вычисленной из молекулярной рефракции бромистого алюминия в бензоле и рефракции ионов Me^+ и Gal^- . Отклонение от аддитивного значения в большом диапазоне исследованных концентраций для хлоридов щелочных металлов составляет примерно $3,3 \text{ см}^3$, для бромидов $4,00 \text{ см}^3$. Постоянная величина ΔR для всех комплексных соединений хлоридов и бромидов щелочных металлов с бромистым алюминием показывает, что уменьшение рефракции не зависит от иона щелочного металла, рефракция которого, повидимому, остается без изменений, и обуславливается изменением рефракции ионов галоида.

Уменьшение рефракции, наблюдающееся в комплексных соединениях $\text{MeGal} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$, равно разности между ионной⁽⁵⁾ и атомной⁽⁶⁾ рефракциями галоида (для хлора $R_{\text{ион}} - R_{\text{атом}} = 3,24 \text{ см}^3$, а для брома $3,95 \text{ см}^3$), а также близко к уменьшению рефракции, наблюдающемуся при образовании галоидоводородов из ионов галоида и водорода, связь у которых в основном ковалентная. Так, для HCl (при D -линии натрия) уменьшение рефракции по сравнению с вычисленной из ионов составляет $2,40 \text{ см}^3$, а для HBr $3,52$ ⁽⁵⁾, и, соответственно этому, вес ионной связи в HCl равен 6% , в HBr 3% ; остальное приходится на ковалентную связь и переходные структуры⁽⁷⁾.

По аналогии со связью в галоидоводородах, можно считать, что при образовании соединений $\text{MeGal} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ одна пара внешних электронов октетных оболочек ионов хлора или брома галогенидов щелочных металлов образует связь с бромистым алюминием и что связь брома или хлора галогенида щелочного металла идентична со связью брома галоида в галоидоводороде, т. е. преимущественно ковалентна.

Следует отметить, что понижение молекулярной рефракции при образовании комплексных соединений $\text{MeGal} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ больше, чем понижение, приходящееся на один атом хлора ($\Delta R = 1,4 \text{ см}^3$) или брома ($\Delta R = 1,8 \text{ см}^3$) при образовании хлористого или бромистого алюминия из ионов⁽⁴⁾. Это может быть объяснено двумя причинами. С одной стороны, рефракция уменьшается за счет того, что анион галогенида щелочного металла в основном ковалентно связывается с бромистым алюминием; с другой стороны, понижение рефракции при образовании соединений $\text{MeGal} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ вызывается частичным нарушением ионных структур, имевших место наряду с ковалентными, в удвоенной молекуле бромистого алюминия.

Таким образом, из рефрактометрических исследований следует, что при соединении галогенида щелочного металла с бромистым алюминием последний связывается в основном ковалентно с ионом галоида, образуя группу, которая играет роль аниона в этих соединениях.

II. Подтверждением приведенных выводов могут служить данные, полученные при изучении переноса ионов в системах $\text{MeGal} - \text{AlGal}_3$ в расплавленном состоянии и в различных растворителях. Согласно этим исследованиям, часть из которых приведена в табл. 2, сложные анионы состава AlCl_4^- , AlBr_4^- и Al_2Br_7^- обнаружены в нитробензоле, нитрометане, бензоле, ацетонитриле, бромистом этиле и др.

Катионами в этих растворах служат чаще всего ионы щелочных металлов; в некоторых случаях они сольватируются молекулами комплексных соединений, образуя сложные катионы.

Изучение чисел переноса в бинарных системах AlGal_3 — растворитель по методам Гитторфа и полярографическому⁽⁹⁾ показало, что состав анионов изменяется с концентрацией. В некоторых растворителях, например в нитробензоле, в разбавленных растворах анионами являются ионы Br^- и AlBr_4^- , а при больших концентрациях преимущественно ионы Al_2Br_7^- . Возможно, что ионы сольватированы еще и

Система	Al Гал, в %	мол. MeBr мол. AlBr ₃	Состав ионов	
			катионы	анионы
KBr—AlBr ₃ в расплавленном состоянии ⁽⁸⁾	—	—	—	Al ₂ Br ₇ ⁻
AlCl ₃ —нитробензол	6,7	—	Al ⁺⁺⁺ ·nC ₆ H ₅ NO ₂	AlCl ₄ ⁻
AlBr ₃ —нитробензол ⁽⁹⁾	0,5—7 7—20	—	Al ⁺⁺⁺ ·nC ₆ H ₅ NO ₂ Al ⁺⁺⁺ ·nC ₆ H ₅ NO ₂	Br ⁻ и AlBr ₄ ⁻ AlBr ₃ ⁻ и Al ₂ Br ₇ ⁻
KBr—AlBr ₃ —бензол ⁽¹⁰⁾	10	0,5	K ⁺ и [K ₂ AlBr ₄] ⁺	Al ₂ Br ₇ ⁻
KBr—AlBr ₃ —нитробензол	8	0,2—0,5 0,9	K ⁺ и Al ⁺⁺⁺ ·nC ₆ H ₅ NO ₂ } K ⁺	AlBr ₄ ⁻
NaBr—AlBr ₃ —бромистый этил	5	0,2—0,5 0,9	Na ⁺ и Al ⁺⁺⁺ } Na ⁺	AlBr ₄ ⁻

растворителем; прочность образующихся сольватов зависит от химической природы растворителя.

III. Так как присоединение галогенида щелочного металла к бромистому алюминию происходит в основном гомеополарно, то образование комплексной молекулы не должно вызывать появления заметного момента связи между Me Гал и Al₂Br₆. Поэтому можно ожидать, что дипольные моменты соединений Me Гал·Al₂Br₆ будут близки по величине к дипольным моментам галогенидов щелочных металлов. Приведенные ниже экспериментальные данные по определению дипольных моментов Me Гал·Al₂Br₆ в бензоле подтверждают это заключение.

Дипольные моменты соединений Me Гал·Al₂Br₆ определялись в бензольных растворах при концентрациях, не превышающих 0,4 мол. %. При таких концентрациях растворы Me Гал·Al₂Br₆ в бензоле являются практически неэлектропроводными. Диэлектрические постоянные определялись по методу биений при 20 ± 0,02°. Определения P_∞ производились экстраполяцией на бесконечное разведение графически или по формуле Хедестрандта. P_{E+L} учитывалась из величины молекулярной рефракции. Результаты исследования приведены в табл. 3. Там же, для сравнения, приведены дипольные моменты галогенидов щелочных металлов, определенные по методу молекулярного пучка и вычисленные: из поляризации ионов по Борну и Гейзенбергу⁽¹¹⁾, из величин электросродства по Б. В. Некрасову⁽¹²⁾ и из электроотрицательности элементов по Л. Паулингу⁽¹³⁾.

При вычислении моментов Me Гал межатомные расстояния принимались для газообразных галогенидов щелочных металлов⁽⁶⁾, а величины поляризуемости ионов — по Фаянсу⁽⁵⁾.

Сопоставления дипольных моментов соединений Me Гал·Al₂Br₆ с моментами, вычисленными для Me Гал, показывают, что величины вычисленных (в особенности по формуле Борна и Гейзенберга, выведенной для молекул с ионной связью) и экспериментально найденных моментов близки между собой, отклонения лежат в границах точности эксперимента и примененных формул.

То же показывают и данные, полученные по методу молекулярного пучка, хотя этот метод является, к сожалению, неточным и моменты, приводимые различными авторами для одних и тех же соединений, сильно расходятся между собой.

Для экспериментальной проверки приведенных выше выводов, мы исследовали систему JBr—AlBr₃ в сероуглероде. Бромистый иод

Дипольные моменты соединений $\text{MeGal} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ в бензоле

Соединение	μ эксп. для $\text{MeGal} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$	μ , определенный по методу молекулярного пучка для MeGal	Вычисленный дипольный момент для MeGal		
			по Борну и Гейзенбергу	по Паулингу	по Некрасову
$\text{LiCl} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$	8,2				
$\text{NaCl} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$	9,0		9,0	8,1	7,0
$\text{KCl} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$	10,1	9,5 ⁽¹⁴⁾ 8,0 ⁽¹⁵⁾	10,2	9,4	8,5
$\text{RbCl} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$	10,5		10,3	9,7	9,0
$\text{CsCl} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$	10,9	~ 10 ⁽⁶⁾	10,7	10,7	9,8
$\text{LiBr} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$	8,5				
$\text{NaBr} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$	9,3		8,9	7,5	7,2
$\text{KBr} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$	9,7	10,8 ⁽¹⁴⁾ 9,07 ⁽¹⁵⁾	10,3	8,9	8,7
$\text{RbBr} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$	10,4	~ 10 ⁽⁶⁾	10,6	9,3	9,3
$\text{CsBr} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$	10,6		10,4	10,1	9,9

образует с бромистым алюминием соединение $\text{JBr} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ ⁽³⁾. Физико-химические свойства системы $\text{JBr} - \text{AlBr}_3$ подобны свойствам систем $\text{MeBr} - \text{AlBr}_3$. Дипольный момент $\text{JBr} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ в сероуглероде равен 1,30 D, дипольный момент JBr в бrome равен 1,21 D (наши определения). Обе величины очень близки между собой. Отсюда следует, что момент связи в молекуле $\text{JBr} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ между JBr и Al_2Br_6 практически равен нулю.

Таким образом, определения дипольных моментов соединений $\text{MeGal} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ также приводят к выводу, что момент связи между молекулами MeGal и Al_2Br_6 , в пределах точности определений, равен или близок к нулю. Из этого следует, что можно определить дипольные моменты бромидов и хлоридов одновалентных элементов, применяя для них в качестве своеобразного растворителя раствор бромистого алюминия в каком-нибудь бездипольном индифферентном растворителе, например в бензоле. Преимущества предлагаемого метода будут еще очевиднее, если учесть, что непосредственное определение моментов галогенидов металлов I группы методом молекулярного пучка представляет большие трудности (расхождения между величинами у разных исследователей колеблются от 10 до 40%), а определение в бездипольных растворителях невозможно, так как галогениды металлов I группы в них нерастворимы.

Лаборатория химии комплексных соединений
Института общей и неорганической химии
Академии наук УССР

Поступило
8 IX 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Плотников и У. И. Шварцман, ЖФХ, 12, 120 (1938). ² J. Kendall, E. Criffenden and H. K. Miller, Journ. Am. Chem. Soc., 45, 963 (1923). ³ Я. А. Фялков, Усп. хим., 15, 485 (1946). ⁴ M. Bredig и. F. Koch, Zs. phys. Chem., 24, 187 (1934). ⁵ K. Fajans, Zs. phys. Chem., 24, 118 (1934). ⁶ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946. ⁷ М. Е. Дяткина, ЖФХ, 14, 1589 (1940). ⁸ В. А. Избеков, Зап. Наук. Дослідч. кафедри Хімії, 1, 4, Киев (1928). ⁹ З. А. Шека и Э. И. Печеная, Укр. хим. журн., 14, 112 (1948). ¹⁰ З. А. Шека, Зап. Інст. хім. АН УССР, 9, 193 (1947). ¹¹ M. Worn и. P. Heisenberg, Zs. f. Phys., 23, 401 (1924). ¹² Б. В. Некрасов, ЖОХ, 16, 983, 1797 (1946). ¹³ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947, стр. 77. ¹⁴ W. Rodebush, L. Muray and M. Bixler, Journ. Chem. Phys., 4, 372, 536 (1936). ¹⁵ G. Fraser and J. Huges, Journ. Chem. Phys., 4, 730 (1936).