Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 1

ХИМИЯ

Д. Н. АНДРЕЕВСКИЙ

АКТИВНОСТИ БЕНЗОЛА В СИСТЕМЕ $AlBr_3 + C_6H_6$

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 30 III 1955)

Одной из характерных особенностей катализа с хлористым алюминием (и другими галогенидами алюминия) является необходимость применения относительно больших количеств его. Возможно, что состояние равновесия в таких условиях сильно отличается от истинного (в отсутствие катализатора). Поэтому термодинамические расчеты равновесия процессов изомеризации, алкилирования и т. п., сделанные в предположении идеальности растворов углеводородов, могут оказаться неприменимыми. Термодинамические расчеты реакций, протекающих в жидкой фазе, требуют применения величины «активностей» реагирующих веществ вместо их концентраций, а так как в реакциях, катализируемых галогенидами алюминия, количества последних близки к количествам реагирующих веществ, то для расчетов состояния равновесий с этими катализаторами необходимо знание величин активностей углеводородов в смесях с галогенидами алюминия. Соответствующих данных в литературе нет. Настоящая работа и имеет своей целью частично восполнить этот пробел.

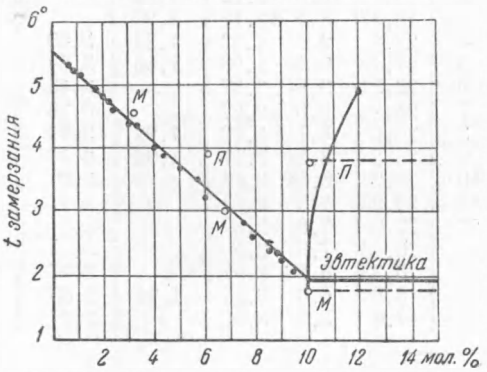


Рис. 1. Температура замерзания растворов $AlBr_3 + C_6H_6$. *М* — значения, полученные Меншуткиным; *П* — Плотниковым

В качестве начального этапа изучения была выбрана система бензол + бромистый алюминий. В литературе имеются две работы по криоскопии этой бинарной системы ([1], [2]). Б. И. Меншуткин ([1]) установил наличие эвтектики для состава 9,9 мол.% $AlBr_3$ с температурой кристаллизации + 1,8°; диаграмма состояния указывала на отсутствие молярных соединений обоих веществ. В. А. Плотников и Н. И. Грацианский ([2]) установили температуру кристаллизации эвтектической смеси в + 4,0—3,8°, хотя состав этой смеси был таким же, как и у Меншуткина; кроме того, они установили наличие молекулярного соединения $AlBr_3 \cdot C_6H_6$ с нонконгруентной температурой плавления 37°.

Мы изучили кривые охлаждения растворов бромистого алюминия в бензоле, т. е. область системы с концентрацией $AlBr_3$ не выше 10%. На этом участке у Плотникова указывается всего одна точка, а у Меншуткина — две и имеется расхождение в результатах этих авторов. На основании полученных данных были рассчитаны активности бензола в растворах.

Бромистый алюминий готовился в нашей лаборатории и представлял собою белоснежные кристаллы, хранившиеся в запаянных ампулах и гер-

метически закупоренных колбах. Бензол брался марки «криоскопический»; он перегонялся над металлическим натрием, и отбиралась средняя фракция, перегонявшаяся в пределах 0,05°. Температура кристаллизации бензола +5,52° по специально выверенному термометру с делениями на 0,1°. Депрессия температуры замерзания отсчитывалась по нормальному термометру, а в 8 случаях по термометру Бекмана. Температура замерзания определялась в обычном аппарате для криоскопии со стеклянной мешалкой. Интервалы концентраций брались через 0,5—1 мол.%. Ряд точек повторно проверялся со свежим раствором.

Несмотря на то, что бромистый алюминий и бензол брались из разных партий, воспроизводимость опытов была хорошей. Каждая температура замерзания определялась повторно с оттаиванием по 3 раза. При этом даже на термометре Бекмана наблюдалось совпадение температур замерзания. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 1. Как видно из графика, температуры кристаллизации хорошо укладываются на прямую. Особенно точно легли точки, отсчитанные по термометру Бекмана.

Таблица 1

№№	$AlBr_3$		t_1	t_2	Δt	№№	$AlBr_3$		t_1	t_2	Δt
	вес. %	мол. %					вес. %	мол. %			
											1,80
1	54,92	26,4		1,92		17	15,3	5,0	3,72	1,92	1,6
2	44,21	18,8	15,22	1,92		18	13,75	4,4	3,92		1,5
3	43,77	18,5	17,12	1,92		19	12,75	4,0	4,02	1,92	1,15
4	27,4	9,95	1,92	1,92	3,60	20	10,44	3,3	4,37		1,1
5*	27,49	9,94	1,98	1,96	3,54	21	10,0	3,0	4,42		0,9
6	26,54	9,54	2,07		3,45	22	8,03	2,35	4,62		0,74
7	25,3	9,0	2,27		3,25	23	7,0	2,16	4,78		0,65
8	24,6	8,7	2,42	1,92	3,10	24	6,77	1,95	4,87		0,565
9*	24,2	8,54	2,41	1,96	3,11	25*	5,5	1,67	4,955		0,36
10	24,2	8,54	2,52		3,0	26*	3,5	1,05	5,16		0,30
11	22,93	7,9	2,62		2,9	27*	3,47	0,9	5,22		0,29
12	22,0	7,6	2,82		2,7	28*	2,7	0,81	5,23		0,21
13	20,43	7,0	2,5		3,02	29*	2,0	0,58	5,31		1,21
14	20,33	6,95	2,55		2,97	30*	2,0	0,58	5,31		
15	18,8	6,0	3,25	1,92	2,65	31	28,6	10,5	3,55		
16	17,0	5,7	3,52		2,0	32	31,65	12,0	4,95		

* Депрессия определялась по термометру Бекмана.

Температура застывания эвтектики при том же составе смеси, как у Меншуткина, получилась равной +1,96°. Для концентраций выше 9,9% $AlBr_3$ также найдено несколько точек, совпадающих с полученными Меншуткиным и Плотниковым.

Для расчета активностей бензола были взяты точки на прямой графика через 1 мол. %.

Вычисление активностей проводилось по уравнению (3)

$$d \ln a = \frac{1}{R\theta}\left[\Delta H_\theta + \left(\frac{2\Delta H_\theta}{\theta} - \Delta c_p\right)\Delta t\right] d\Delta t,$$

где a — активность растворителя (бензола); θ — абсолютная температура кристаллизации чистого растворителя, равная 278,68°; R — газовая постоянная, равная 1/986 кал/моль; ΔH_θ — скрытая теплота кристаллизации бензола, равная — 2350 кал/моль по данным Паркса (4); Δc_p — разность теплоемкостей твердого и жидкого бензола, равная —1,9 кал/моль, как среднее из данных Паркса и Ле-Блана (4); Δt — депрессия, соответствующая данной концентрации раствора.

Подставляя числовые значения, получаем

$$d \ln a = (-0{,}01524 - 0{,}000097\,\Delta t)\, d\Delta t,$$

откуда

$$\log a = -0{,}006617\,\Delta t - 0{,}0000216\,\Delta t \ (^2).$$

Значения активностей и отклонения от идеальности приведены в табл. 2. В первых четырех столбцах табл. 2 (так же как в табл. 1 и на рис. 1) приведены результаты расчета в предположении, что бромистый алюминий —

Таблица 2

$N_{C_6H_6(AlBr_3)}$	Δt	$a_{C_6H_6}$	$\frac{a_{C_6H_6}}{N_{C_6H_6(AlBr_3)}}$	$N_{C_6H_6(Al_2Br_6)}$	$\frac{a_{C_6H_6}}{N_{C_6H_6(Al_2Br_6)}}$
1,0	0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,99	0,36	0,995	1,004	0,995	1,0
0,98	0,72	0,989	1,009	0,990	0,999
0,97	1,08	0,984	1,014	0,985	0,999
0,96	1,44	0,978	1,019	0,980	0,998
0,95	1,80	0,973	1,024	0,974	0,999
0,94	2,15	0,968	1,030	0,969	0,999
0,93	2,51	0,962	1,035	0,964	0,998
0,92	2,87	0,957	1,040	0,958	0,999
0,91	3,23	0,951	1,045	0,953	0,998

мономер: $AlBr_3$; в этом случае отклонение от идеальности правильно растет с концентрацией раствора. Поэтому данные первого столбца $N_{C_6H_6(AlBr_3)}$ были пересчитаны на молярные доли в предположении, что бромистый алюминий — димер: Al_2Br_6; данные для $N_{C_6H_6(Al_2Br_6)}$ приведены в 5-м столбце таблицы. При этом частные от деления активностей на молярные доли $a_{C_6H_6} / N_{C_6H_6(Al_2Br_6)}$ почти не отличаются от единицы.

Значения $a_{Al_2Br_6} / N_{Al_2Br_6}$, рассчитанные по уравнению (3)

$$d \ln \frac{a_2}{N_2} = -\frac{N_1}{N_2}\, d \ln \frac{a_1}{N_1},$$

как и следовало ожидать, оказались постоянными и также равными единице.

Выводы 1. При исследовании левой ветви диаграммы состояния системы бензол — бромистый алюминий получены результаты, близкие к данным Б. И. Меншуткина.

2. Если считать бромистый алюминий в данной системе димером, то активности бензола и бромистого алюминия совпадают с их молярными долями.

Куйбышевский авиационный институт

Поступило 28 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. И. Меншуткин, ЖРФХО, 41, 1089 (1909). [2] В. А. Плотников, Н. И. Грацианский, ЖОХ, 9, в. 12, 1057 (1939). [3] В. Льюис, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936. [4] Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen 5. Aufl., 1923—1936