

УДК 66.063.72

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ю. М. Кесслер, Н. М. Алпатова и О. Р. Осипов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	261
II. Гидридный электролит (электролит Бреннера)	262
III. Галогениды алюминия и их комплексы	264
А. Двойные системы	266
Б. Тройные системы	269
IV. Электролиты на основе алюминийорганических соединений	277
V. Природа ионов в неводных растворах соединений алюминия	280
А. Термохимические данные	280
Б. Схемы диссоциации	286

1. ВВЕДЕНИЕ

Электрохимия неводных растворов вообще находится, по сути дела, все еще на начальном этапе своего развития. Однако в отношении исследования неводных растворов соединений алюминия дело обстоит лучше. Такие растворы были исследованы довольно широко после того, как 60 лет назад алюминий впервые был выделен электролизом раствора бромистого алюминия в бромистом этиле¹. Некоторые из изученных растворов нашли практическое применение, например, для покрытия алюминием урановых стержней атомных реакторов².

Электрохимические свойства неводных растворов галогенидов алюминия и их комплексов были достаточно подробно рассмотрены в ранее опубликованных обзорах и монографиях³⁻¹², поэтому здесь будут рассмотрены только основные результаты, необходимые для общности изложения, а также отдельные явления, недостаточно акцентированные авторами прежних публикаций.

В настоящее время можно считать установленным, что заметное увеличение электропроводности при смешении двух слабопроводящих компонентов обязано взаимодействию между ними вплоть до образования более или менее стойких соединений¹³. Напротив, вопрос о том, каков характер взаимодействия, приводящего к образованию способных к диссоциации частиц, и как они диссоциируют, во многих случаях еще не ясен. Именно на этом и будет сосредоточено внимание ниже.

Отнюдь не каждый образующийся в растворе комплекс способен к электролитической диссоциации. Не диссоциируют, например, комплексы общего состава * $\text{AlCl}_3\text{SnEt}_n\text{Cl}_{4-n}$, образующиеся при растворении AlCl_3 в бензольных растворах этилхлоридов олова¹⁴. Аналогично, не каждый проводящий комплекс даже из числа сходных по стехиомет-

* Обозначения в тексте: М — металл, Х — галоид, R — радикал, Me—CH₃, Et—C₂H₅, Ph—C₆H₅, Py — пиридин, Ar — ароматический углеводород, Sol — раствор, Slv — растворитель.

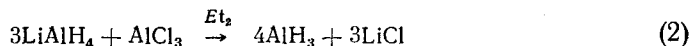
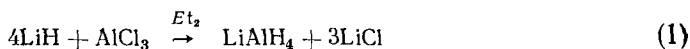
рическому составу, может быть использован для электролитического выделения металла. Одним из основных вопросов в этой связи является поиск путей для априорного предсказания основных электрохимических свойств данного конкретного раствора. Последнее же, очевидно, немыслимо без знания и обобщения основных закономерностей, определяющих свойства образующихся растворов.

II. ГИДРИДНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ (ЭЛЕКТРОЛИТ БРЕННЕРА)

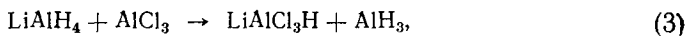
Этот электролит готовят сливанием суспензии LiH в эфире или эфирного раствора LiAlH₄ с эфирным раствором AlCl₃ ¹⁵⁻¹⁷. Состав раствора (в пересчете на исходные компоненты) можно варьировать в пределах: AlCl₃ 2÷3 моль/л, LiH 0,5÷1,0 моль/л или LiAlH₄ от 0,13 до 0,4 моль/л или более. При этих условиях и работе в инертной атмосфере получают плотные светлосеребристые осадки Al при плотностях тока $D_k \leq 5 \text{ A/дм}^2$ с выходом по току, близким к 100%. Алюминиевые аноды растворяются также почти с 100%-ным выходом по току. При $D_k > 5 \text{ A/дм}^2$ качество осадков ухудшается, начинается рост дендритов и теряется блеск.

На основе опытных данных авторы заключили, что в растворе существуют ионы Li, AlCl₄⁻ и (AlCl₃H·эфир)⁻ ¹⁵. В действительности, дело вряд ли обстоит так просто. Состав конечных продуктов реакции LiH (или LiAlH₄) с AlCl₃ сильно зависит от многих факторов: избытка одного из исходных реагентов, температуры реакции, интенсивности перемешивания, порядка прибавления реагентов друг к другу, дисперсности LiH и т. д. Различные реакции, возможные между исходными веществами и продуктами первичных реакций, могут протекать одновременно, поэтому действительный состав электролита может сильно отличаться от простейших вариантов.

Финхольт с сотрудниками указывают на протекание реакций ^{18, 19}:



По этим данным, превращение AlCl₃ проходит полностью до AlH₃. Однако при избытке AlCl₃ образование AlH₃ в качестве конечного продукта сомнительно. Поскольку электролиты, получаемые при применении LiH и LiAlH₄, тождественны по основным свойствам, достаточно ограничиться реакцией (2). Если взаимодействие сводится к образованию LiAlCl₃H, то оно должно идти по схеме:



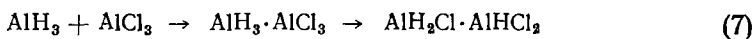
но для этого не требуется большого избытка AlCl₃; между тем, нужный по свойствам электролит получается только при 5—10-кратном его избытке. Ход реакции по уравнению (2) требует четвертичных соударений в растворе, вероятность чего невелика. Скорее можно предположить, что реакция (2) протекает стадийно с первой стадией:



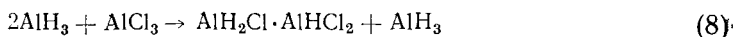
Соединение AlH₂Cl неустойчиво и диспропорционирует ²⁰⁻²²:



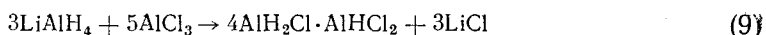
В свою очередь AlH₃ способен реагировать с AlCl₃ по схемам ²⁰⁻²²:



При этом AlH_3 , избыточный по сравнению с требуемым количеством по уравнению (7), остается непрореагировавшим:



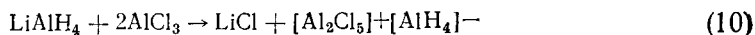
Трихлордиалан $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot \text{AlHCl}_2$ был получен также по суммарной реакции²³⁻⁴⁴:



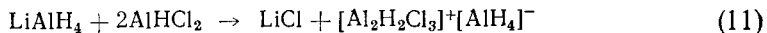
Кроме того, в некоторых работах^{25, 26} было установлено, что при создании эффективного избытка AlCl_3 в ходе реакции (1) образуется промежуточный продукт состава $\text{AlH}_n\text{Cl}_{3-n}$; этот продукт, близкий по составу к трихлордиалану, был выделен в кристаллическом виде.

Наконец, Кауч и Бреннер¹⁵ нашли, что при электролизе эфирного раствора LiAlH_4 на катоде выделяется черный порошок, состоящий из Li и Al. По их же данным¹⁵, а также по данным нашей лаборатории, при электролизе эфирного раствора, содержащего 2—3 моль/л AlCl_3 и 0,5—0,75 моль/л LiCl , алюминий осаждается на катоде в виде черного порошка с очень низким выходом по току. Джиллет²⁷ вообще не наблюдал выделения Al из таких растворов. Следовательно, ни LiAlCl_4 , ни LiAlH_4 как таковые не обеспечивают хороших свойств гидридного электролита.

Эванс и сотрудники²⁸ провели кондуктометрическое титрование эфирного раствора AlCl_3 , насыщенного LiCl и без него, эфирным раствором LiAlH_4 (рис. 1). Из графиков видно [процент эквивалента рассчитан авторами²⁸ по реакции (2)], что как повышение электропроводности раствора в результате реакции, так и ход самой реакции не зависят от первоначального присутствия LiCl . Близкая по форме кривая получена также при титровании эфирного раствора AlHCl_2 раствором LiAlH_4 . Наличие максимумов объясняется предположением об образовании сильно диссоциированных соединений по схеме:



или по схеме:



Оба предположения являются, по существу, произвольными и никаких дополнительных доказательств пока не имеют. Подъем электропроводности (κ) после минимума объяснен взаимодействием между AlH_3 , образующимся при окончании реакции, и избыточным LiAlH_4 . Это согласуется с обнаруженным теми же авторами²⁸ ростом κ при добавлении LiAlH_4 к эфирному раствору AlH_3 . При титровании раствора LiAlH_4 раствором AlCl_3 была получена кривая с максимумом при 33% эквивалента AlCl_3 , этот максимум трактуется как результат взаимодействия LiAlH_4 и AlH_3 ; от 120 до 240% эквивалента кривая идет практи-

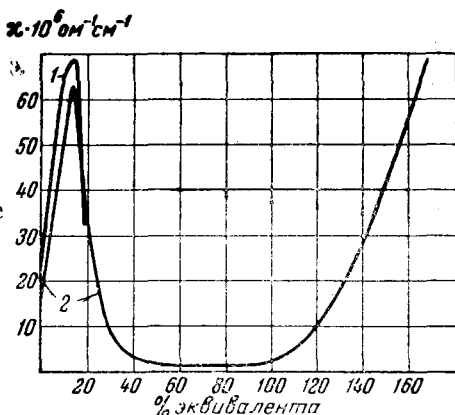


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования LiAlH_4 : 1 — эфирного раствора AlCl_3 (0,177 моль/л) + LiCl (суспензия); 2 — эфирного раствора AlCl_3 (0,161 моль/л)

чески параллельно оси абсцисс. Казалось бы, что при таком избытке AlCl_3 должна идти реакция (7). Однако электропроводность растворов трихлордиалана неизвестна, поэтому причина такого хода кривой не ясна. Растворы AlH_3 , AlHCl_2 и LiAlH_4 при концентрациях порядка 0,1—0,4 моль/л имеют близкие электропроводности, κ AlCl_3 примерно на порядок выше.

Хаяши и Ишида²⁹ исследовали процесс титрования раствора AlCl_3 раствором LiAlH_4 более тщательно и обнаружили минимум при добавлении первых порций титранта (рис. 2). Они считают, что максимум связан с реакцией (6).

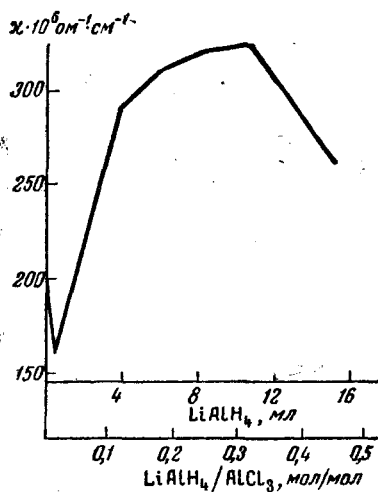


Рис. 2. Кривая кондуктометрического титрования эфирного раствора AlCl_3 (0,53 моль/л) эфирным раствором LiAlH_4 (0,27 моль/л)

Интересно, что количество алюминия, которое может быть выделено из гидридной ванны в виде высококачественного покрытия, равно количеству алюминия, взятого в виде AlCl_3 при приготовлении электролита. Так как в процессе работы ванны обеднения раствора алюминием не происходит, было предположено, что при анодном растворении алюминий переходит в раствор в виде какого-то иного соединения, чем находящиеся в растворе. Подтверждение этого можно видеть и в том, что в анодном пространстве постепенно накапливается жидкость, не смешивающаяся с остальным раствором^{15, 17}.

Анодные и катодные поляризационные кривые на алюминиевых электродах, снятые с использованием в качестве электрода сравнения алюминиевой проволоочки, плохо воспроизводимы и в эфирном

растворе AlCl_3 , и в гидридном электролите. Из этих кривых можно только заключить, что в гидридном электролите поляризация меньше, т. е. что электродные реакции идут с участием других ионов, чем в растворе чистого AlCl_3 ^{15, 34}.

На наш взгляд, наиболее вероятно протекание реакций (6) и (7), т. е. свойства гидридного электролита связаны с образованием AlHCl_2 или $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot \text{AlHCl}_2$, но определенного вывода пока сделать нельзя. Не ясно также, имеет ли какое-либо значение присутствие LiCl . В пользу образования AlHCl_2 свидетельствуют данные работ Виберга^{20–22} [реакции (5)—(8)], в пользу образования $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot \text{AlHCl}_2$ — аналогия с сесквигалогенидами алюминия: хорошие осадки алюминия были получены из раствора $\text{AlEt}_2\text{J} + \text{AlEtJ}_2$ в Et_2O при $D_K = 2 \text{ А/дм}^2$ ³⁰ и из раствора $\text{AlEt}_2\text{Cl} + \text{AlEtCl}_2$ в ксилоле при $D_K \sim 1 \text{ А/дм}^2$ или $\text{AlPh}_2\text{Cl} + \text{AlPhCl}_2$ в ксилоле при D_K до 0,33 А/дм^2 ³¹. Ответ на этот вопрос может быть получен при попытке синтеза гидридного электролита непосредственно из AlH_3 и AlCl_3 с добавкой LiCl или без нее. Такое исследование начато в нашей лаборатории.

III. ГАЛОГЕНИДЫ АЛЮМИНИЯ И ИХ КОМПЛЕКСЫ

Изучены электрохимические свойства растворов хлористого и бромистого алюминия и их комплексов, в основном с галогенидами металлов I, II, V групп Периодической системы, галогенидами аммония, межгалогидными соединениями и галогенидами водорода в ряде растворителей.

Физико-химические характеристики двойных систем MX_3 — растворитель

Соль	Растворитель					
	Бензол	Толуол	Хлорбензол	Нитробензол	Бромистый эфир	Диэтиловый эфир
AlCl_3	Растворимость 0,02 вес.% при 19,9° ³² ; не проводит ¹¹	Растворимость 0,039 вес.% при 20,15° ³² ; не проводит ¹¹	Мало растворим; не проводит ³⁵	1:1, 1:2, 2:1 ^{45, 46} ; зависимость η от состава имеет максимум $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 14,7 вес.% AlCl_3 ¹¹		1:1 ^{42, 43} ; зависимость η от состава имеет максимум $1,20 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 33 мол. % AlCl_3 ^{11 **}
AlBr_3	Слабое взаимодействие (см. текст) $\eta \leq 3 \cdot 10^{-9} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ¹¹	Слабое взаимодействие (см. текст) $\eta = 1 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 35 вес. % AlBr_3 ¹¹	эвт. ³⁹ ; $\eta = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ³⁵	1:1 ³² ; зависимость η от состава имеет максимум $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 17,2 вес.% AlBr_3 ³⁸	1:1 ^{50, 51*} зависимость η от состава имеет максимум $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при соотношении $\text{AlBr}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = 0,66$ ^{38**}	1:1 ^{42, 43} ; зависимость η от состава имеет максимум $1 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 25 мол.% AlBr_3 ^{11**}
AsCl_3	—	—	—	—	—	1:1 (η , вязкость, при 0—50°); максимум $\eta = 2 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответствует 80 мол. % AsCl_3 ⁴⁸
AsBr_3	эвт. ³⁷ ; не проводит ⁵⁴	—	не проводит ³⁵	эвт.; зависимость η от состава имеет два максимума $1,5 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 10 и 65 мол. % AsBr_3 ; по η и η предположено соединение 1:1 ⁴⁴	—	Зависимость η от состава имеет максимум $4 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 95,12 вес.% AsBr_3 ³⁸
SbCl_3	$\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{SbCl}_3$ ³⁶	1:1 инконгр. $\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3 \cdot 2\text{SbCl}_3$ ⁴¹	1:1 инконгр. ³⁶	1:1 ³⁶ ; при 53 вес.% SbCl_3 $\eta = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ³⁸	—	Зависимость η от состава имеет максимум $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 86,8 вес.% SbCl_3 ³⁸

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Соль	Растворитель					
	Бензол	Толуол	Хлорбензол	Нитробензол	Бромистый этил	Диэтиловый эфир
SbBr ₃	C ₆ H ₆ 2SbBr ₃ ³² ; не проводит ⁴⁰	1:1 инконгр. ³² C ₆ H ₅ CH ₃ ·2SbBr ₃ инконгр. ⁴¹ ; не проводит ³⁶	эвт. ³⁶ , не проводит ³⁵	эвт. ³⁶ ; зависимость % от состава имеет максимум 1,8·10 ⁻⁴ ом ⁻¹ см ⁻¹ при ~33 вес. % SbBr ₃ ⁵³	—	Зависимость % от состава имеет максимум 1,25·10 ⁻³ ом ⁻¹ см ⁻¹ при 82,3 вес. % BrBr ₃ ³⁸
BiBr ₃	Мало растворим ¹¹⁹	—	—	эвт. ⁴⁶ , проводит ⁵²	—	—

* Утверждение Горенштейна и Даниловой⁴⁹, что при кристаллизации смесей AlBr₃ — C₂H₅Br выделяются только исходные компоненты, следует отнести за счет недоразумения

** Электропроводность при низких концентрациях см.^{29, 76, 77}

А. Двойные системы

Галогениды металлов I и II групп и галогениды аммония практически не растворимы в тех растворителях, в которых для них приведены данные в табл. 4 и 5. Исключение составляет MgBr₂, его растворимость в Et₂O равна 2,44 вес. % при 20°³². Известен триэфира́т MgBr₂, устойчивый ниже 12—13°, образование которого вызывает расслоение жидкой фазы³³. Электролиз фазы, обогащенный MgBr₂ (2,5 моль/л), показал, что на катоде выделяется H₂ с выходом более 80 %, а на аноде — CH₄ и CO₂; магний не осаждается²⁷.

Взаимодействие в системах MX₃—растворитель характеризуется данными табл. 1 и 2. Наличие соединений и их состав приведены по данным термического анализа, если нет иных оговорок. Эквимолекулярные соединения обозначены как 1:1, для несимметричных соединений указан формульный состав: «эвт» — эвтектика, «инконгр.» — инконгруэнтно-плавящееся соединение.

Собственная электропроводность нитрометана⁵⁵ равна 6·10⁻⁷ ом⁻¹ см⁻¹, у остальных растворителей она ниже 10⁻⁸ ом⁻¹·см⁻¹. Индивидуальные вещества или смеси с проводимостью ниже 10⁻⁸ ом⁻¹·см⁻¹ мы будем в дальнейшем условно называть непроводящими. Электропроводности чистых жидких галогенидов MX₃: AlCl₃ 1,1·10⁻⁶ (245°)¹¹; AlBr₃ 9·10⁻⁸ (195°); AsCl₃ 1,2·10⁻⁶ (25°); AsBr₃ 1,5·10⁻⁶ (35°); SbCl₃ 1,1·10⁻⁴ (73°); SbBr₃ 2,4·10⁻⁴ ом⁻¹ см⁻¹ (99°)⁵⁵.

Относительно образования соединений между AlBr₃ и бензолом, толуолом или ксилолом данные весьма разноречивы^{59, 74}. На основе их анализа можно лишь сказать, что между молекулами AlBr₃ и этих растворителей в жидкой фазе существует относительно слабое взаимодействие. Судя по η , оно несколько усиливается от бензола к ксилолу.

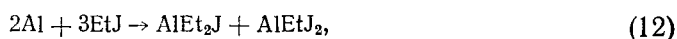
При электролизе свежеприготовленных растворов AlBr₃ в ксилоле выделяется Al в виде отдельных кристалликов. Из растворов, выдержанных после приготовления не-

Физико-химические характеристики двойных систем AlBr_3 —растворитель

Растворитель	Свойства двойных систем
Ксилол	Слабое взаимодействие (см. текст). Свежеприготовленные растворы имеют $\kappa = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; при 18° κ возрастает в 70 раз в течение 18 дней ¹¹
Иодистый этил	Зависимость κ от состава имеет максимум $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при соотношении $\text{AlBr}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{I} = 0,45^{38}$.
Дибромэтан	эвт. ⁵⁶ ; не проводит; степень ассоциации в димер $\sim 50\%$ при содержании в растворе 6 вес. % AlBr_3 ¹¹
Нитрометан	1 : 1 (измерение диэлектрических постоянных смесей) ⁵⁸ ; κ увеличивается с концентрацией и составляет $1,41 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $c = 1,367 \text{ моль/л}^{57}$.

которое время, Al не выделяется, на катоде происходит осмоление. Из нитробензола и нитрометана Al не выделяется, на катоде происходит осмоление¹¹. Нитрометановые растворы при стоянии становятся студнеобразными^{11, 57, 75}. Из эфирных растворов алюминий выделяется в виде черного порошка¹¹.

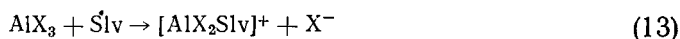
Электропроводность растворов в бромистом и иодистом этиле при содержании AlBr_3 менее 10—12 вес. % увеличивается со временем^{11, 77}. Из растворов такой концентрации в EtBr Al не осаждается⁷⁷, но осаждается из более концентрированных растворов, не изменяющих электропроводности при стоянии и дает блестящие осадки, а при продолжительном электролизе — дендриты¹¹. Из растворов в EtI Al осаждается только при применении анодов из алюминия⁷⁸. Вероятнее всего, это связано с образованием этилсесквиiodида по реакции⁷⁹:



из которого затем и осаждается Al (см. также³⁰).

При электролизе растворов AsBr_3 и SbCl_3 в Et_2O получают хорошие осадки As и Sb⁸⁰, при электролизе растворов SbCl_3 и SbBr_3 в PhNO_2 — осаждается Sb⁵⁷.

Загустевание растворов и изменение κ при электролизе растворов на протяжении длительного промежутка времени объясняется ассоциацией комплексов и сольватацией с вхождением молекулы растворителя во внутреннюю сферу комплекса по схеме¹¹:



Процессы такого типа хорошо известны для водных растворов. Так, например, переход зеленой модификации хрома (III) в фиолетовую длится в течение нескольких месяцев⁸¹. Однако в рассматриваемых случаях такое объяснение следует применять с осторожностью; учитывая каталитические свойства галогенидов алюминия, влияние следов влаги и т. п. Действительно, например, в разбавленных растворах AlBr_3 в EtBr выделяется HBr и образуется олефин^{50, 77}. Поэтому в случаях, не подкрепленных специальными исследованиями, «сольватационную» гипотезу следует считать мало обоснованной, а применительно к нитрометановым растворам — просто неверной: было найдено, что при

снижении каталитической активности AlBr_3 за счет комплексообразования с галогенидами щелочных металлов загустевания не происходит⁷⁵.

Галоидоводороды HCl и HBr , согласно диаграммам плавкости и упругости пара^{105, 106}, образуют с бензолом, толуолом и ксилолом непрочные соединения. Электропроводность их растворов во влажных растворителях при комнатной температуре имеет порядок 10^{-4} — $10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ¹⁰⁸, а в сухих растворителях и близка к 0. Собственная κ HX вблизи температуры кипения имеет порядок 10^{-7} — $10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ¹⁰⁹.

Соединения JCl и JBr образуют с нитробензолом проводящие растворы, при 18° у JCl $\kappa = 7,9 \cdot 10^{-4}$ при $\text{JCl}|\text{PhNO}_2 = 1:9,7$, у JBr $\kappa = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\text{JBr}|\text{PhNO}_2 = 1:11,28$ ^{110, 111}. Данные по электролизу и числам переноса¹¹² позволили предположить образование ионов $[\text{PhNO}_2 \cdot \text{J}]^+$ и X^- ; было установлено также, что выделяющийся на катоде иод восстанавливается до J^- и затем переносится к аноду, где и выделяется в виде J_2 ¹¹³. Таким образом, в результате электролиза на аноде выделяется как X_2 , так и J_2 . Собственная κ при температуре плавления у JCl ($27,2^\circ$) равна $4,4 \cdot 10^{-3}$, у JBr (42°) равна $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ¹¹⁴.

ТАБЛИЦА 3

Характеристика двойных систем $\text{AlX}_3\text{—MX}_n$ (мол. %)

MX_n	Характеристика	MX_n	Характеристика
	AlCl_3		
LiCl	1:1	LiBr	1:1, $\text{LiBr} \cdot 2\text{AlBr}_3$, $\text{LiBr} \cdot 7\text{AlBr}_3$
NaCl	1:1, рассл. 0—49,2% NaCl	NaBr	1:1, $\text{NaBr} \cdot 2\text{AlBr}_3$, $2\text{NaBr} \cdot 7\text{AlBr}_3$ рассл. 2,6—16,3% NaBr
KCl	1:1, рассл. 0—49,1% KCl	KBr	1:1, $\text{KBr} \cdot 2\text{AlBr}_3$, рассл. 0,4— 22,1% KBr
KBr	1:1, рассл. 0—49,8% KBr	NH_4Br	1:1, $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{AlBr}_3$, $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{AlBr}_3$, рассл. 0,5—20,8% NH_4Br
CsCl	1:1 ¹⁸⁵	NaJ	1:1, рассл. 2—13% NaJ ⁸³
NH_4Cl	1:1, рассл. 0—20% NH_4Cl ⁸⁶	AgCl	1:1, рассл. 0—19,2% AgCl
TiCl	1:1 $\text{TiCl} \cdot 2\text{AlCl}_3$ (?), рассл. 1,2—14,7% TiCl	CuCl	1:1, $\text{CuCl} \cdot 2\text{AlBr}_3$ ^{84*}
AgCl	1:1, рассл. 0,7—17,6% AgCl	AgBr	1:1, $\text{AgBr} \cdot 2\text{AlBr}_3$, рассл. 2,2— 17% AgBr
CuCl	1:1	CuBr	Выделено соединение 1:1 из бен- зола и бромистого этила ¹¹
MgCl_2	1:1 (?)	AgJ	1:1 ^{84**}
SnCl_2	1:1, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$, рассл. 1,5— 14,3% SnCl_2	CuJ	1:1 ^{84*}
SbCl_3	эвт.	SbCl_3	обмен анионами
SbBr_3	эвт.	AsBr_3	эвт. ¹¹
	AlBr_3	SbBr_3	1:1
NaCl	$\text{NaCl} \cdot 2\text{AlBr}_3$, $\text{NaCl} \cdot 4\text{AlBr}_3$ рассл. 0—19% NaCl	BiBr_3	1:1
KCl	1:1, $\text{KCl} \cdot 2\text{AlBr}_3$, рассл. 0— 20,9% KCl	TlBr	1:1, $\text{TlBr} \cdot 2\text{AlBr}_3$, рассл. 0,6— 22,8% TlBr
		MgBr_2	$\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{AlBr}_3$ (?)
		CdBr_2	1:1
		HgBr_2	$\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{AlBr}_3$

* Определено криоскопически в бензоле; данные не вполне надежны

** Определено криоскопически в бензоле и бромистом этиле; данные не вполне надежны.

Сведения о взаимодействии в системах $\text{AlX}_3\text{—MX}_n$ приведены в табл. 3, составленной, в основном, по справочнику⁸². Ссылки на другие источники указаны в таблице. Электропроводность расплавов имеет порядок, обычный для солей, за исключением смесей с AsBr_3 , где κ примерно равна или меньше $1 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ¹¹.

Установлено полное отсутствие взаимодействия между AlX_3 и HX ; например, при конденсации HCl на AlCl_3 происходит лишь слабая фи-

зическая адсорбция^{105, 115–118}. У 0,1 М раствора AlBr_3 в HBr $\kappa = 2 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Термическим анализом установлено образование соединений $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{JCl}$ и $\text{AlBr}_3 \cdot \text{JBr}$ ⁸⁹.

Б. Тройные системы

1. Галогениды металлов (аммония) — галогениды алюминия — растворитель. Сравнительные характеристики тройных систем по растворимости и электропроводности приведены в табл. 4 и 5. Для каждой системы (при наличии данных) дано три характеристики. Первая относится к изменению κ с увеличением отношения $\text{AlX}_3|\text{Slv}$ в пределах 0,05–0,35 при $\text{MX}_n|\text{AlX}_3 = \text{const}$: ув. — увеличивается, ум. — уменьшается, мак. (мин.) — проходит через соответствующий экстремум. Вторая аналогичным образом описывает изменение растворимости MX_n , цифра при ней обозначает порядок растворимости MX_n , выраженной в виде отношения $\text{MX}_n|\text{AlX}_3$, при $\text{AlX}_3|\text{Slv} = 0,1–0,3$; при других значениях отношения $\text{AlX}_3|\text{Slv}$ это значение указано за дробной чертой. Третья характеристика показывает, как изменяется κ с увеличением $\text{MX}_n|\text{AlX}_3$ при $\text{AlX}_3|\text{Slv} = 0,1–0,3$; цифра при ней выражает κ в $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\text{MX}_n|\text{AlX}_3 = 0,5$, если позволяет растворимость, или при насыщении MX_n , если $\text{AlX}_n|\text{AlX}_3 < 0,5$, при значении $\text{AlX}_3|\text{Slv}$, указанном за дробной чертой. Значения κ даны при 18 или 25°; ввиду различия в составах смесей температурные изменения κ в таком интервале несущественны.

Рассмотрение табл. 4 и 5 приводит к выводу, что, в общем, электропроводность имеет порядок $5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; лишь в MeNO_2 и в некоторых случаях в EtBr она достигает $10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а для растворов галогенидов элементов V группы в некоторых растворителях снижается до $5 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Максимумы на кривых электропроводности вызваны ростом вязкости и исчезают при введении соответствующей поправки, как и в двойных системах $\text{AlX}_3|\text{Slv}$ ^{40, 121, 122}. Кривая κ в этом случае имеет монотонный характер, и κ растет с увеличением содержания MX_n .

Сопоставление табл. 1–5 показывает, что, вопреки укоренившемуся мнению^{11, 12}, образование соединений в расплаве не является условием, однозначно определяющим растворимость и электропроводность в тройных системах. Например, ряд бромидов нерастворим в $\text{PhCl}–\text{AlBr}_3$, AgCl нерастворим в $\text{MeNO}_2–\text{AlCl}_3$, AsBr_3 дает то проводящие, то непроводящие растворы с AlBr_3 и т. д., то-есть, отсутствует четкая корреляция между образованием соединений в расплаве и свойствами тройных смесей.

Уменьшение или постоянство растворимости MX_n при увеличении отношения $\text{AlX}_3|\text{Slv}$ и выбранных пределах этого отношения однозначно свидетельствуют о комплексобразовании в тройных системах. Этот вывод является следствием элементарного анализа характера поверхности ликвидуса тройных систем на основе общих принципов физико-химического анализа. Действительно, в таких случаях всегда будет наблюдаться уменьшение температурной депрессии при введении третьего компонента, а это и есть указание на комплексобразование. Другим указанием является расслоение систем. В тех случаях, когда оно есть, можно говорить об образовании новых частиц с иными молекулярными полями, чем поля исходных компонентов. В двойных системах оно фигурирует часто (см. табл. 3), в тройных — наблюдается в смесях RbCl и TiBr с $\text{AlBr}_3 + \text{C}_6\text{H}_6$ ^{94, 95}.

Состав комплексов, существующих в рассматриваемых растворах, вообще говоря, неизвестен. Криоскопические, эбуллиоскопические¹¹ и рефрактометрические¹²³ исследования проводились по такой методике, что по ним можно было судить только о факте комплексобразования, но не о составе комплексов. Препаративным путем, посредством испа-

ТАБЛИЦА 4

Сравнительная характеристика системы $AlCl_3-MX_n$ —растворитель

Соль	Растворитель			
	Хлорбензол	Нитробензол	Диэтиловый эфир	Нитрометан
LiCl			—; 0,5; $7,4 \cdot 10^{-3}$ 0,2	
NaCl		ув.; ~постоян. 1,0; ув. $5,9 \cdot 10^{-3}$ 0,15		—; 1,0; ув. $2,9 \cdot 10^{-2}$ 0,135 ⁷⁵
KCl		ум.; мин. (?) 0,6; ув. $4,2 \cdot 10^{-3}$ 0,25 ⁸⁷		
KBr		—; 0,77; ув. $4,5 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ³⁸		
CdCl ₂		не растворим ⁵³		
AsCl ₃			ум. 0,37 ÷ 0,71; ум. 9,0; ум. $6,9 \cdot 10^{-4}$ 0,37 ⁹⁰	
SbCl ₃			—; 3,0; мак. $1,3 \cdot 10^{-3}$ 0,31 ⁹⁰	
SbBr ₃	растворим; раствор не проводит ³⁵	ум.; ум. 4,0; ум. 10^{-3} 0,137 ³⁸		
RbCl				—; 1,0; ув. $2,7 \cdot 10^{-2}$ 0,05 ⁹¹
CsCl				—; 0,59; ув. $2,3 \cdot 10^{-2}$ 0,045 ⁹¹
NH ₄ Cl				—; 0,8; ув. $3,9 \cdot 10^{-2}$ 0,1 ⁹¹
NH ₄ Br				—; 0,9; ув. $2,6 \cdot 10^{-2}$ 0,05 ⁹¹
TiCl				—; 0,78; ув. $1,7 \cdot 10^{-2}$ 0,045 ⁹¹
AgCl				не растворим ⁹¹

Сравнительная характеристика систем $\text{AlBr}_3\text{—MX}_n\text{—растворитель}$

Соль	Растворитель				
	Бензол	Толуол	Ксилол	Хлорбензол	Нитробензол
LiCl	—; 0,8; — ⁹²	—; 0,8; — ⁹²	—; 0,6; — ¹²		ув. const 1,0; ув. $3 \cdot 10^{-3}$ 0,04 ³⁸
NaCl	—; 0,5; — ⁹²	—; 0,5; — ⁹²	ув.; ум. 0,49; ув. $3,2 \cdot 10^{-3}$ 0,33 ⁹⁶		ув.; 1,0; ув. $3,2 \cdot 10^{-3}$ 0,04 ⁹⁷
KCl	—; 0,5; ув. $6,8 \cdot 10^{-3}$ 0,24 ⁹³	—; 0,4; — ⁹²	—; 0,41; ув. $3 \cdot 10^{-3}$ 0,5 ⁹⁶		~const; 0,8; ув. $4 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ³⁸
RbCl	ув.; ум. 0,22; ув. $3,2 \cdot 10^{-3}$ 0,22 ^{38,94}				—; 0,8; ув. $4 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ³⁸
NH ₄ Cl	ув.; ум. 0,58 0,15; ув. $4 \cdot 10^{-3}$ 0,15 ³⁸		—; 0,44; ув. $3,5 \cdot 10^{-3}$ 0,5 ⁹⁶		мак.; 1,0; ув. $4,5 \cdot 10^{-3}$ 0,25 ⁹⁸
LiBr	—; 0,7 мак. $5,7 \cdot 10^{-3}$ 0,286 ³⁸	—; 0,8; мак. $4,7 \cdot 10^{-3}$ 0,297 ³⁸	—; 0,5; — ¹²		—; 1,0; ув. $2,8 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ^{38,92}
NaBr	—; 0,5; — ⁹²	—; 0,4; — ⁹²	ув. 0,3; ув. $1,8 \cdot 10^{-3}$ 0,33 ^{12,96}	мало растворим, и прак- тич. не изменен ³⁵	—; ум. 0,7; — ^{12,100}
KBr	ув.; ум. 0,5; ув. $4,5 \cdot 10^{-3}$ 0,15 ¹¹	ув.; 0,5; ув. $5,3 \cdot 10^{-3}$ 0,45 ^{38,92}	ув.; ув. 0,3; ув. $2,4 \cdot 10^{-3}$ 0,33 ⁹⁶	то же ³⁵	—; ув. 0,86; ув. $3,7 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ³⁸
RbBr	—; 0,33; ув. $4,3 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ³⁸			то же ³⁵	мак.; мак. 0,77; ув. $3,5 \cdot 10^{-3}$ 0,24 ³⁸
NH ₄ Br	ув.; ув. 0,5; ув. $7 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ¹¹		ув.; ув. 0,3; ув. $3,6 \cdot 10^{-3}$ 0,33 ⁹⁶		мак. ~const 1,0; ув. $4,8 \cdot 10^{-3}$ 0,25 ¹¹
LiJ	—; 0,7; — ⁹²	—; 0,7; — ⁹²	—; 0,7; — ¹²		
NaJ	ув.; ум. 0,7; мак. $2,7 \cdot 10^{-3}$ 0,25 ¹¹	—; 0,4; — ⁹²			мак.; ум. 0,5; ув. $5 \cdot 10^{-3}$ 0,105 ⁹⁹
KJ	ув. const 0,5; ув. $8,4 \cdot 10^{-3}$ 0,25 ⁹³	—; 0,5; — ⁹²			
NH ₄ J	ув.; ум. 0,5; ув. $6,2 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ³⁸		—; 0,34; ув. $2,4 \cdot 10^{-3}$ 0,33 ⁹⁶		мак.; ум. 0,9; ув. $5 \cdot 10^{-3}$ 0,106 ⁹⁸
AgCl	—; 0,89; ув. $6 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ³⁸				

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

Соль	Растворитель				
	Бензол	Толуол	Ксилол	Хлорбензол	Нитробензол
AgBr	—; 0,61; ув. $5,5 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ³⁸	—; 0,8; ув. $4,3 \cdot 10^{-3}$ 0,24 ³⁸		мало растворим, и практич. не изменен. ³⁵	
CuBr	—; 0,99; мак. $4,5 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ³⁸	—; 1,0; мак. $4,8 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ³⁸		то же ³⁵	
AgJ	—; 0,47; ув. $2,7 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ³⁸				
SbCl ₃					мак.; ум. 5,0; ум. 10^{-3} 0,29 ⁵³
AsBr ₃	проводит, и сильно измен. во времени ¹¹			хорошо растворим, тройн. раствор не провод. ³⁵	ум.; ум. 8,0; ум. $1,3 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ³⁸
SbBr ₃	—; (1,0) мак. $1,2 \cdot 10^{-3}$ 0,37 ³⁸	ув.; —; мак. $2 \cdot 10^{-3}$ 0,25 ³⁸		ув.; ум. 2,0; ув. $\sim 10^{-4}$ ³⁵	
BiBr ₃	ув.; мак. 1,0; 0,24; мак. $6 \cdot 10^{-4}$ 0,24 ³⁸			мало растворим, и практич. не изменен. ³⁵	ум.; ум. 0,4; ум. $6,7 \cdot 10^{-4}$ 0,23 ³⁸
TiBr	ув.; const 0,5; ув. $9,5 \cdot 10^{-3}$ 0,24 ⁹⁵				

Соль	Растворитель				
	Бромистый этил	Иодистый этил	Дибром этан	Нитрометан	Этиловый эфир
LiCl	—; 1,12; 0,42; ув. $7,2 \cdot 10^{-4}$ 0,42 ³⁸	ув.; ум. 0,5; ум. $5 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ¹⁰²	—; 0,9; — ¹⁰⁴	ув.; 1,0; ув. $2,3 \cdot 10^{-2}$ 0,04 ³⁸	
NaCl	—; 1 0,41; мак. $1,1 \cdot 10^{-3}$ 0,41 ³⁸	ув.; ум. 0,21; ум. $5,6 \cdot 10^{-3}$ 0,24 ¹⁰²	—; 0,6; — ¹⁰⁴	ув.; 1,0, ув. $3 \cdot 10^{-2}$ 0,123 ⁷⁵	
KCl	—; 0,235 0,41; ув. $4,2 \cdot 10^{-4}$ 0,41 ³⁸	ув.; const. 0,1; ум. $5 \cdot 10^{-3}$ 0,23 ¹⁰²	—; 0,6; — ¹⁰⁴	ув.; 1,0; ув. $2 \cdot 10^{-2}$ 0,04 ³⁸	
NH ₄ Cl	ув.; ув. 0,15; ув. $3,1 \cdot 10^{-3}$ 0,15 ¹⁰¹				
LiBr	—; ув. 0,9; ув. $9,5 \cdot 10^{-3}$ 0,29 ³⁸	ув.; const 0,26; ум. $5,5 \cdot 10^{-3}$ 0,24 ¹⁰²	—; 0,8; — ⁹²	—; 1,0; — ¹⁰⁴	

NaBr	у.в.; мак. $1,0$; у.в. $8 \cdot 10^{-3} 0,27_{11}$	у.в.; у.м. $0,25$; const $5,7 \cdot 10^{-3} 0,24_{102}$	—; $0,4$; — ⁹²	—; $1,0$; — ¹⁰⁴
KBr	у.в.; у.м. $0,3$; у.в. $2,3 \cdot 10^{-3} 0,18_{38}$	у.в.; у.м. $0,12$; const $5,7 \cdot 10^{-3} 0,24_{102}$	у.в.; у.в. $0,5 0,35$; у.в. $2,9 \cdot 10^{-3} 0,22_{34,95}$	—; $1,0$; у.в. $2,9 \cdot 10^{-3} 0,033_{75}$
RbBr	—; $0,04$; у.в. $2,1 \cdot 10^{-3} 0,24_{38}$			
NH ₄ Br	у.в.; const $0,2$; у.в. $2,9 \cdot 10^{-3} 0,45_{101}$			
LiJ		у.в.; у.м. $0,45$; у.м. $4,1 \cdot 10^{-3} 0,23_{102}$		
NaJ	у.в.; мак. $1,0$; мак. $1,2 \cdot 10^{-2} 0,27_{11}$	у.в.; у.в. $0,2$; у.м. $4,6 \cdot 10^{-3} 0,23_{102}$		
KJ	у.в.; мак. $0,13$; у.в. $5,8 \cdot 10^{-3} 0,18_{38}$	у.в.; у.в. $0,1$; у.м. $5 \cdot 10^{-3} 0,24_{102}$		
NH ₄ J	у.в.; const $0,14$; у.в. $5,4 \cdot 10^{-3} 0,15_{101}$			
AgCl	—; $0,96$; у.в. $1,4 \cdot 10^{-3} 0,23_{38}$	у.м.; мин. $0,68$; у.в. $1,2 \cdot 10^{-3} 0,24_{38}$	—; $0,66$; у.в. $6 \cdot 10^{-3} 0,37_{38}$	
CuCl	—; $0,88$; у.в. $1,2 \cdot 10^{-3} 0,23_{38}$	у.м.; у.м. $0,65$; мак. $8,5 \cdot 10^{-3} 0,24_{38}$		
AgBr	у.в.; мак. $1,0$; у.в. $1,2 \cdot 10^{-2} 0,23_{11}$	у.м.; мин. $0,67$; у.в. $1,2 \cdot 10^{-3} 0,23_{38}$	у.в.; у.м. $0,58$; у.в. $3 \cdot 10^{-3} 0,18_{38}$	
CuBr	у.в.; у.м. $0,9$; у.в. $8 \cdot 10^{-3} 0,23_{38}$	у.м.; у.м. $0,73$; мак. $8,4 \cdot 10^{-3} 0,23_{38}$	у.в. у.м. $0,45$; у.в. $1,5 \cdot 10^{-3} 0,25_{38}$	
AgJ	у.в.; у.м. $0,94$; у.в. $1,4 \cdot 10^{-3} 0,23_{38}$	у.м.; у.м. $0,75$; у.в. $9,5 \cdot 10^{-3} 0,23_{11}$	—; $0,56$; у.в. $5,9 \cdot 10^{-3} 0,37_{38}$	
CuJ	—; $0,8$; у.в. $10^{-2} 0,23_{38}$	у.м.; у.м. $0,72$; мак. $6,8 \cdot 10^{-3} 0,23_{11}$		
AsBr ₃	у.в.; (у.м?) $5,8$; у.м. $2,9 \cdot 10^{-4} 0,19_{38}$			у.в.; у.в. $3,7$; у.м. $7 \cdot 10^{-3} 0,21_{11}$
SbBr ₃	у.в.; $1,8$; мак. $2,2 \cdot 10^{-3} 0,23_{103}$			—; $3,8$; мин. $5,7 \cdot 10^{-4} 0,18_{87}$
BiBr ₃	у.в.; $0,5$; у.в. $3,3 \cdot 10^{-3} 0,23_{103}$			
TlBr	у.в.; у.м. $0,12$; у.в. $3,1 \cdot 10^{-3} 0,23_{38}$			
CdBr ₂	—; $0,074$; мак. $1,7 \cdot 10^{-3} 0,23_{103}$			
MgBr ₂				у.в. $3,8 \cdot 10^{-3} 0,19_{90}$; —; $0,68$;

Комплексы, выделенные из растворов в органических растворителях

Растворитель	Комплекс	Т. пл., °С*	Т. пл. по диаграмме состояния ⁸² , °С	Ссылки на литературу
Бромистый этил	$\text{LiBr} \cdot \text{AlBr}_3$	192	195	124
Нитробензол	$\text{LiBr} \cdot 2\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{PhNO}_2$	63**	—	125
Бензол	$\text{KCl} \cdot \text{AlBr}_3 \cdot 8\text{C}_6\text{H}_6$	143	171	93
Бензол	$\text{KBr} \cdot \text{AlBr}_3 \cdot n\text{-C}_6\text{H}_6$	187	191,5	93
Хлорбензол	$\text{KBr} \cdot \text{AlBr}_3$	173	191,5	126
Бензол	$\text{KJ} \cdot \text{AlBr}_3 \cdot n\text{-C}_6\text{H}_6$	120—155***	—	93
Бензол	$\text{TlBr} \cdot \text{AlBr}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	182,5	210	95
Бромистый этил	$2\text{AgBr} \cdot 3\text{AlBr}_3$	180—185***	не существует	124
Бромистый этил	$\text{AgBr} \cdot \text{AlBr}_3$	175	215	126
Бромистый этил	$\text{CuBr} \cdot \text{AlBr}_3$	241	не существует	124
Бензол	$\text{CuBr} \cdot \text{AlBr}_3$	239	не существует	125
Толуол	$\text{CuBr} \cdot \text{AlBr}_3 \cdot \text{PhMe}$	130—140**	—	125
Бензол	$(\text{BiBr}_3 \cdot \text{AlBr}_3)_2$	—	155	119

* Растворитель, содержащийся в комплексах, отгоняется до достижения температуры плавления.

** Плавится без потери растворителя.

*** При плавлении разлагается.

рения растворителя из маточного раствора, предварительно насыщенного MX_n , был выделен ряд комплексов (табл. 6). Из табл. 6 видно, что соотношение $\text{MX}_n/\text{AlX}_3 = 1$ соблюдается, как правило, независимо от растворителя.

В целом материал табл. 6 показывает весьма широкую общность свойств тройных систем. Имеющиеся индивидуальные различия носят скорее количественный, чем качественный характер.

Результаты электролиза, полученные в интервале составов, к которым относятся данные табл. 4 и 5, можно обобщить следующим образом. В случае галогенидов Ag, Cu, Tl и металлов V группы во всех растворителях на катоде выделяются эти металлы. В случае других металлов и аммония во всех растворителях, кроме PhNO_2 и MeNO_2 , на катоде выделяется Al при $\text{MX}_n/\text{AlX}_3 \leq 0,6$; при $0,6 < \text{MX}_n/\text{AlX}_3 < 1,0$ на катоде выделяется Al и щелочной металл; при $1,0 \leq \text{MX}_n/\text{AlX}_3$ выделяется только щелочной металл (возможно, со следами Al)^{11, 12}. Из PhNO_2 и MeNO_2 при всех значениях отношения MX_n/AlX_3 выделяется только щелочной металл; в случае галогенидов аммония на катоде происходит осмоление, как и в бинарных смесях $\text{AlX}_3\text{—Siv}$. Отклонения от этого правила: при электролизе растворов RbCl и CsCl в $\text{AlCl}_3\text{—MeNO}_2$ не обнаружено катодного выделения металла⁹¹; выделение Al из растворов галогенидов щелочных металлов или аммония в $\text{AlBr}_3 + \text{EtBr}$ происходит при применении анодов из Pt только при содержании AlBr_3 в растворе свыше 40 вес.%, а при меньших содержаниях — только при анодах из алюминия¹⁰².

Материал катода сказывается, в общем, лишь на качестве осадков, но известны отдельные случаи более сильного влияния материала катода на процесс. Так, из растворов AgX и CuX в $\text{AlBr}_3\text{—EtI}$ серебро не осаждается на железе и алюминии, но осаждается на меди и платине, а медь осаждается на всех перечисленных металлах⁷⁸.

Анодные процессы изучены гораздо менее полно. Более или менее надежные результаты, полученные химическим анализом осадков, образовавшихся на серебряных анодах, приведены в табл. 7. Одной из трудностей здесь является растворимость галогенидов серебра в изучаемых растворах.

Выделение галоида на аноде

Двойная смесь	Третий компонент	Выделяющийся галлоид	Ссылки на литературу	Двойная смесь	Третий компонент	Выделяющийся галлоид	Ссылки на литературу
$\text{AlCl}_3\text{—PhNO}_2$	SbBr_3	$1\text{Cl}_2 + 5\text{Br}_2$	53	$\text{AlBr}_3\text{—PhNO}_2$	LiCl	Br_2	97
$\text{AlBr}_3\text{—C}_6\text{H}_6$	KCl	Cl_2	93		KCl	Br_2	97
	RbCl	Br_2	127		RbCl	Br_2	97
	NaJ	$\text{J}_2^*, \text{J}_2 + \text{Br}_2$	11		NH_4Cl	Cl_2	98
	KJ	J_2	93		SbCl_3^{**}	$\text{Cl}_2 + \text{Br}_2$	11
					NaJ	$\text{J}_2 + \text{Br}_2$	99
$\text{AlBr}_3\text{—PhMe}$	LiJ	Br_2	12	$\text{AlBr}_3\text{—EtJ}$	NH_4J	J_2	98
	NaJ	$\text{J}_2^*, \text{J}_2 + \text{Br}_2$	12		AgCl	J_2	78
	KJ	Br_2	12		CuCl	J_2	78
$\text{AlBr}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{Me}$	LiJ	Br_2	12		AgBr	J_2	78
	NaJ	$\text{J}_2^*, \text{J}_2 + \text{Br}_2$	12		CuBr	J_2	78
	KJ	$\text{J}_2^*, \text{J}_2 + \text{Br}_2$	12		AgJ	J_2	78
					CuJ	J_2	78

* При низких плотностях тока.

** В расплавах (см. табл. 3) и в растворе в PhCl между AlBr_3 и SbCl_3 происходит полный обмен анионами с образованием AlCl_3 и SbBr_3 .³⁵

Интересное сопоставление результатов электролиза тройных растворов и расплавов состава $\text{MX}_n \cdot 2\text{AlBr}_3$ и $\text{MX}_n \cdot \text{AlBr}_3$ сделано Горенбейном и Абрамовой¹²⁸ для $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{Sb}$ и $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$. Из расплавов смесей с галогенидами щелочных металлов при низкой плотности тока выделяется Al , при высокой — M и Al , из расплавов остальных солей выделяется M . Таким образом, расплавы ведут себя сходно с растворами в растворителях, не содержащих кислород.

Заметим, что выделение щелочных металлов из тройных растворов в PhNO_2 и MeNO_2 не представляется удивительным, так как известно, что, например Li , выделяется при электролизе растворов LiJ в PhNO_2 , MeNO_2 и Et_2O .¹²⁹

Так как напряжения разложения определялись с игольчатыми платиновыми электродами, а также потому, что электролиты имели случайный состав и, как правило, электродные продукты не анализировались, напряжения разложения мало что разъясняют, и мы их здесь не рассматриваем, за исключением двух частных случаев: 1) определение напряжений разложения в широком интервале составов показало, что они сильно зависят от состава^{11, 100, 130}. Судя по этим данным, выделение щелочного металла из растворов в EtBr (единственный случай бескислородного растворителя, изученный этим методом) возможно не только при больших концентрациях, но и при больших разбавлениях: $\text{AlBr}_3|\text{EtBr}=0,006$, $\text{MX}|\text{AlBr}_3=0,05$ ¹⁰⁰; это заключение не проверено анализом электродных продуктов; 2) напряжение разложения в смесях $\text{MX} - \text{AlBr}_3 - \text{EtJ}$ практически не зависит от MX и соответствует вычисленному для AlJ_3 .¹⁰²

Таким образом, в электрохимических свойствах тройных смесей снова обращают на себя внимание не отдельные частные различия, а определенная общность свойств.

2. Галогениды водорода — галогениды алюминия — растворитель. Факт образования соединений в системах $\text{AlX}_3\text{—Ag—HX}$ известен давно¹³¹, равно как и наличие в них весьма высокой электропроводности^{132, 133}, достигающей в некоторых случаях $0,01 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.¹³⁴ Последующими исследованиями было установлено^{71, 105, 135–138}, что наиболее устойчивые соединения этого типа при нормальных условиях имеют состав $\text{Ag} \cdot \text{HX} \cdot \text{Al}_2\text{X}_6$ и $(3 \text{ Ag}) \cdot \text{HX} \cdot \text{Al}_2\text{X}_6$.

При электролизе $C_6H_6-HBr-AlBr_3$ и $PhMe-HBr-AlBr_3$ на катоде выделяется H_2 и скапливается эквивалентное ему количество растворителя, на аноде образуется темный продукт или кристаллы $AlBr_3$ (аноды из Pt или Al) ^{132, 133}. При электролизе ксилольных растворов $HX-AlX_3$ ($X=Cl, Br$) с платиновыми анодами алюминий не выделяется; при применении алюминиевых анодов происходит совместное выделение Al и H_2 , электролит осмояется в процессе электролиза ¹³⁹. Не исключено, что в этом случае происходит расщепление молекулы растворителя с попутным образованием сесквигалогенидов алюминия. Введение в расслоенную систему галогенидов металлов несколько снижает электропроводность нижнего слоя, а результаты электролиза оказываются такими, как если бы система не содержала HX . В толуоле и ксилоле введение галогенидов металлов вызывает полное или частичное исчезновение расслоения ^{134, 140, 141}.

В связи с системами, содержащими HX , интересно отметить поведение комплекса $AlBr_3 \cdot H_2S$ в C_6H_6 . Он хорошо растворим, раствор, содержащий 53 вес.% комплекса, имеет $\kappa=3 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При электролизе такого раствора на катоде выделяется водород, на аноде — бром и осадок неизвестного состава ¹⁴⁶.

3. *Межгалогидные соединения — галогениды алюминия — растворитель.* Электролиз растворов и изучение чисел переноса показали, что из смесей $JCl-AlCl_3$ и $JBr-AlBr_3$ с $PhNO_2$ на катоде выделяется иод, на аноде — в начале электролиза Cl_2 (соответственно, Br_2), а по прошествии некоторого времени — эти же галогениды с примесью иода. Содержание иода в анодных продуктах объясняется, как и для двойных систем, восстановлением J_2 на катоде. Анодное пространство обогащается алюминием и хлором (бромом) ^{111, 114}. Эти данные совместно с результатами термоанализа систем $JX-AlX_3$ позволили ⁸⁹ предложить формулу комплексов вида $J^+(AlX_4nJX)^-$.

4. *Четвертичные аммониевые соли — галогениды алюминия — растворитель.* Очень интересные результаты, особенно в сопоставлении с вышеизложенными, получены при исследовании расплавов $EtPyBr-AlCl_3$ и растворов этих смесей в органических растворителях ^{143, 144}. Расплавленный этилпиридинбромид хорошо проводит ток. При электролизе расплава на аноде выделяется бром, на катоде восстанавливаются ионы $(EtPy)^+$ с образованием, вероятно, диэтилдигидродипиридила. В системе $EtPyBr-AlCl_3$ методами термического анализа обнаружено соединение 1:1 с т. пл. 88° ; состав эвтектик практически совпадает с составами $2EtPyBr+AlCl_3$ (45°) и $EtPyBr+2AlCl_3$ (-40°). При электролизе смесей, содержащих <50 мол.% $AlCl_3$, на катоде разряжается $(EtPy)^+$, при 50—77 мол.% $AlCl_3$ получают хорошие осадки алюминия. Электролиз раствора этой смеси в бензоле, толуоле или ксилоле (ароматический углеводород добавлялся до появления второго слоя) обнаружил те же закономерности, но оптимальные пределы содержания $AlCl_3$ сужаются до 50—63%. При содержании $AlCl_3$ выше 63% на катоде происходит осаждение Al и одновременно выделение кристаллов $AlCl_3$. При поддержании оптимальной концентрации $AlCl_3$ качество осадков лучше, чем в расплаве, а допустимые плотности тока — выше ($0,2 \text{ А/дм}^2$ и до 2 А/дм^2). Исследование переноса ионов в растворе смеси $EtPyBr|AlCl_3=1$ в бензоле показало, что содержание хлора, алюминия и брома в анодном пространстве возрастает в соотношении 2,85:0,92:3,10. Это и результаты электролиза позволили предложить схему диссоциации $EtPyBr \cdot AlCl_3 \rightleftharpoons [EtPy]^+ + [AlCl_3Br_2]^-$. Хорошие результаты электролиза дали также растворы в $PhCl$, Et_2O , RX и в некоторых других растворителях.

Очень чистые осадки Al получены из расплавов $Et_4NBr+AlBr_3$ при $D_{\kappa} \approx 7 \text{ А/дм}^2$ (точный состав смеси не приведен) ^{30, 145}.

IV. ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Алюминийорганические соединения в индивидуальном жидком состоянии имеют $\kappa < 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ¹⁴⁷. Однако уже около 40 лет назад было установлено, что комплексы NaAlEt_4 , $\text{Et}_4\text{NJ} \cdot \text{AlEt}_3$ и $(\text{изо-Am})_4\text{NJ} \cdot \text{AlEt}_3$, жидкие при комнатной температуре, имеют $\kappa = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ¹⁴⁸. На протяжении последнего десятилетия соединения такого типа были довольно широко изучены Циглером с сотрудниками ¹⁵⁰⁻¹⁵⁴. Препаративным путем было установлено, что галогениды щелочных металлов образуют с AlR_3 * комплексы состава 1:1, некоторые из которых способны присоединять вторую молекулу AlR_3 с образованием $\text{MX} \cdot 2\text{AlR}_3$. Электропроводность комплексов 1:2, например, на 2 порядка выше, чем комплексов 1:1, и достигает $10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

ТАБЛИЦА 8

R	F ⁻				Cl ⁻				Br ⁻			
	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
C_2H_5	++	++	++	++	—	+	+	++	—	—	+	+
C_3H_7	++	++	++	++	—	—	+	++	—	—	—	+
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	++	++	++	++	—	—	+	+	—	—	—	+
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	++	++	++	++	—	—	+	+	—	—	—	+
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	—	++	++	++	—	—	—	+	—	—	—	—
$i\text{-C}_8\text{H}_{17}$	—	++	++	++	—	—	—	+	—	—	—	—
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	—	++	++	++	—	—	—	+	—	—	—	—

Изучение устойчивости комплексов по отношению к удалению AlR_3 в вакууме, экстракции AlR_3 гептаном (индифферентный растворитель) и к действию таких комплексообразователей, как Et_2O и Me_3N , позволило установить, что прочность комплексов 1:1 значительно выше, чем комплексов 1:2. Общие закономерности устойчивости, установленные Циглером с сотрудниками ¹⁵⁴ как для комплексов 1:1, так и для комплексов 1:2, можно сформулировать очень кратко: устойчивость комплексов уменьшается с уменьшением ионного радиуса катиона щелочного металла, с увеличением ионного радиуса галоген-ионов и с увеличением длины цепи радикала R; сначала теряется способность к образованию комплексов 1:2, затем комплексов 1:1. Экспериментальные данные о существовании комплексов в зависимости от этих условий приведены в табл. 8, где знаком + отмечено образование комплексов 1:1, знаком ++ комплексов 1:1 и 1:2; знак — указывает на отсутствие образования комплексов. В табл. 9 приведены аналогичные данные для комплексов AlEt_3 с гидридами и галогенидами щелочных металлов. Аналогичные комплексы образуются с солями четвертичных аммониевых оснований.

ТАБЛИЦА 9

Существование комплексов между
МН и MX и AlEt_3

Катион	H ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Li^+	+	—	—	—	—
Na^+	+	+	—	—	—
K^+	+	+	+	—	—
Rb^+	+	+	+	+	—
Cs^+	+	+	+	+	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	+	+	+	+	—

* Эти случаи экспериментально не проверялись.

* В этом разделе символом R обозначены алифатические радикалы.

Электропроводные комплексы 1:1 были получены также из MX ($X = \text{Cl, Br, J}$) и $\text{AlR}_n \text{X}_{3-n}$ ($X = \text{F, Cl, } n = 1, 2$)¹⁵⁴⁻¹⁵⁷. В случае MF происходит обмен галоидом $\text{MF} + \text{AlR}_2\text{X} \rightarrow \text{MX} + \text{AlR}_2\text{F}$ ¹⁵². Склонность к комплексообразованию с MX выражается рядом $\text{AlEt}_3 < \text{AlEt}_2\text{Cl} < \text{AlEt}_2\text{Br} < \text{AlEtCl}_2$, совпадающим с рядом по склонности к комплексообразованию с кислород- и азотсодержащими органическими льюи-совскими основаниями¹⁵⁸. Зависимость устойчивости комплексов от природы MX такая же, как и в предыдущем случае.

Комплексы AlR_2H с MX и MH также электропроводны, но имеют некоторые особенности^{155, 159}. Так, NaAlEt_4 не смешивается с AlEt_3 , однако образует комплекс $\text{NaAlEt}_4 \cdot \text{AlEt}_2\text{H}$, который способен растворить еще 2—3 моля AlEt_2H . Исследование электропроводности в зависимости от состава в системах $\text{NaAlEt}_4 - \text{AlEt}_2\text{H}$ и $\text{NaH} \cdot \text{AlEt}_3 - \text{AlEt}_3$ показало их тождественность, что позволило приписать этому комплексу схематическую формулу $\text{NaH} \cdot 2\text{AlEt}_3$. Установлено также существование комплекса, более богатого AlEt_2H , именно, $\text{NaH} \cdot 2\text{AlEt}_3 \cdot \text{AlEt}_2\text{H}$. Сходным образом, $\text{NaF} \cdot 2\text{AlEt}_3$, не растворяющий AlEt_3 , растворяет 2—3 моля AlEt_2H . Описано получение также смешанных комплексов типа $\text{MX} \cdot \text{AlR}_3 \cdot \text{AlR}_3'$ и $\text{MX} \cdot n\text{AlR}_3 \cdot m\text{AlR}_2\text{X}$. Следует заметить, что хотя NaAlEt_4 и AlEt_3 не смешиваются в индивидуальном состоянии, они способны давать смешанный раствор в небольшом количестве толуола.

Ряд комплексов из числа описанных выше был подвергнут электролизу^{155, 160-163}. Некоторые примеры приведены в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

Катодный процесс при электролизе комплексов алюминий органических соединений

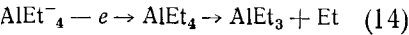
Система	Катодный процесс при электролизе
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{NaC}_2\text{H}_5$	Соосаждение Na и Al; выход Na по току растет с ростом D_K
$\text{NaC}_2\text{H}_5 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + n\text{PhMe}$	Выделение Al
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{KCl}$	Соосаждение K и Al
$\text{NaF} \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Соосаждение Na и Al
$\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Выделение Al
Эвтектика	
$\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	Осаждение Na на Hg-катоде

Аналогичные результаты по катодному процессу получены и в случае растворения перечисленных в табл. 10 комплексов в самых разнообразных растворителях: эфирах, третичных аминах, тетрагидрофуране, диметиланилине, диоксане, пиридине, толуоле, бензоле и т. д.

Общая закономерность состоит в том, что при электролизе расплавленных комплексов 1:1 или их растворов происходит соосаждение щелочного металла и алюминия, причем выход по току щелочного металла растет с катодной плотностью тока, D_K , при $D_K > 1 \text{ A/дм}^2$ осаждается почти чистый щелочной металл. Наоборот, в случае комплексов состава 1:2 при всех исследованных плотностях тока осаждается один алюминий. Последнее верно, однако, не для всех смесей. Так, при электролизе смеси $\text{NaF} \cdot 2\text{AlEt}_3 + \text{AlEt}_2\text{H}$ было установлено¹⁵⁹, что при $D_K = 5 \text{ A/дм}^2$ натрий не соосаждается, а при 10 A/дм^2 катодный осадок содержит примесь натрия, быстро переходящего в раствор при выключении тока.

Анодный процесс зависит от материала анодов. Если в составе комплекса нет гидридного водорода, то при применении нерастворимых анодов происходит разряд радикалов R, сопровождающийся образованием

соответствующих органических продуктов (CH_4 и C_2H_6 в случае $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$). При применении растворимых анодов происходит образование соответствующих металлалкилов с переходом их в раствор или, в случае несмешиваемости, с образованием жидкого слоя, например, это происходит при применении алюминиевых анодов в электролитах типа NaAlEt_4 , в эвтектической смеси $\text{NaAlEt}_4 + \text{KAlEt}_4$ или при применении свинцовых анодов в электролите $\text{NaF} \cdot 2\text{AlEt}_3$ ^{160, 164}. Если верить патенту¹⁶⁵, то такой процесс является общим для металлов IA, IIA, III и IVB групп Периодической системы. Циглер с сотрудниками¹⁶¹ предлагают для этого процесса схему



с последующей реакцией свободного радикала с металлом анода. Образование PbEt_4 происходит также при электролизе раствора AlEt_3 в Et_2O со свинцовым анодом¹⁶⁶.

При наличии в составе комплекса гидридного водорода анодный процесс в случае нерастворимых анодов значительно усложняется. Состав

анодных газов оказывается сильно зависящим от материала анода, количества гидридсодержащего компонента, анодной плотности тока, температуры и перемешивания раствора у анода. Результаты исследования электролита $\text{NaF} \cdot 2\text{AlEt}_3 + n\text{AlEt}_2\text{H}$ представлены в табл. 11 и 12¹⁵⁹.

Состав анодных газов при медном аноде в зависимости от температуры, анодной плотности тока D_a и содержания AlEt_2H

Температура, °C	Мол. % $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$	H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_4H_{10}	C_4H_8
80	21,0	72,6	21,7	4,1	1,4	0,2
80	24,6	93,5	6,2	—	0,3	—
80	33,0	98,0	2,0	—	—	—
80	44,1	99,6	0,4	—	—	—
100	12,0	33,8	53,4	12,2	0,3	0,3
100	19,8	61,7	32,1	5,7	0,3	0,2
100	21,0	88,9	8,9	1,0	1,2	—
100	24,6	96,2	3,2	0,4	0,9	0,3
100	28,8	98,5	1,5	—	—	—
120	12,0	74,2	18,7	5,0	1,5	0,6
120	15,6	93,8	4,5	1,5	0,1	0,1
120	20,7	98,0	1,6	0,2	0,1	0,1

Первичным процессом следует считать совместный разряд H^- и Et^- (из комплексных анионов). С учетом возможных вторичных реакций, приводимых авторами¹⁵⁹, можно рассчитать процент водорода, образующегося в результате разряда. Такие расчеты были проделаны и оказалось, что эта величина тем больше, чем выше уровень энергии незаполненных внутренних орбит металлов. Для меди, не имеющей незаполненных орбит, процент разрядившегося водорода составляет 96,5%. Симбатная зависимость имеется также между количеством (в процентах) разряджающегося водорода и перенапряжением водорода в водных растворах на этих же металлах.

V. ПРИРОДА ИОНОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ

Различными авторами высказаны разные соображения относительно природы ионов в неводных растворах соединений алюминия. Эти соображения базируются, в основном, на результатах электролиза и изучении чисел переноса. Понятно, однако, что использование только этих данных не может дать однозначного ответа на поставленный вопрос, особенно если в растворе сосуществуют несколько видов ионов или если характер ионизации меняется с концентрацией. Только в отдельных относительно простых случаях, именно, для растворов $JX + AlX_3 + PhNO_2$ и $EtPyBr + AlCl_3 + C_6H_6$ с мнением авторов можно согласиться без особых оговорок. В то же время, весь изложенный выше материал относится к соединениям алюминия общей формулы $AlR R'_{n-3}$, где R и R' — радикалы, не содержащие кислорода. Это позволяет ожидать некоторой общности свойств для всех растворов и, хотя и с осторожностью, но все же пользоваться методом аналогий. Как для обоснования аналогий, так и для суждения о справедливости тех или иных гипотез о строении необходимы термохимические данные. Ниже приводятся такие данные, собранные применительно к рассмотренным выше системам.

A. Термохимические данные

При всех термохимических расчетах нами использованы справочные данные¹⁶⁷⁻¹⁷⁰ и в дальнейшем отсутствие ссылки при приводимой термохимической или термодинамической величине будет означать, что она взята из одного из этих источников.

В табл. 13 приведены теплоты взаимодействия AlR_3 с различными веществами. Они пересчитаны по данным оригинальных работ к наиболее сравнимым условиям с использованием справочных величин. Кроме допущений, оговоренных в примечаниях к табл. 13, не принимались во внимание теплоты смешения AlR_3 с индифферентными растворителями.

ТАБЛИЦА 13

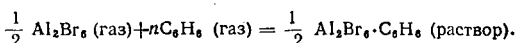
Теплоты реакций $(-\Delta H) AlR_3 \text{ (газ)} + B \text{ (газ)} = AlR_3 \cdot B \text{ (раствор в индифферентном растворителе) ккал/моль } AlR_3$

AlR_3	Компонент B									
	Бензол	Бромистый метил	Бромистый этил	Нитробензол	Диэтиловый эфир	Бензофенон	Бензальдегид	Хинолин	Пиридин	Ссылка на литературу
$AlEt_3$	—	—	—	—	37,7	—	—	53,1	48,4	147
$AlCl_3$	13,4*	—	—	46,4 (50,6)*	48,9	57,4	62,6	72,4**	75,0**	64,171—174
$AlBr_3$	14,8***	28,5*	32,8*	57,8*	—	61,3	67,1	—	88,4	68,172—176

* Раствор в B.

** Теплота плавления комплекса принята равной 5 ккал/моль по аналогии с теплотой плавления $Al_2Br_6 \cdot C_6H_6$, вычисленной по данным^{68,172} при пренебрежении теплотой смешения этого жидкого комплекса с бензолом.

*** Раствор в C_6H_6 . Так как $AlBr_3$ в C_6H_6 димерен, расчет произведен для реакции



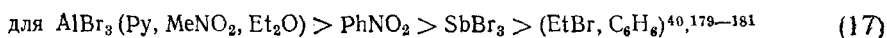
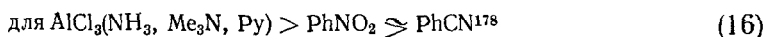
Теплота реакции $AlBr_3 \text{ (газ)} + KBr \text{ (газ)} = AlBr_3 \cdot KBr \text{ (ж)}$ составляет —87,1 ккал/моль $AlBr_3$ ¹⁷⁷.

Теплота плавления комплекса принята равной 5 ккал/моль.

Из табл. 13 видно, что прочность связи с одним и тем же аддендом растет в ряду



а для данного AlR_3 с различными аддендами — в порядке расположения их в таблице. Это подтверждает и детализирует вывод, который был сделан в работах ^{40, 178–181} на основании определения существования комплексов между AlR_3 и Slv_1 в Slv_2 и между AlR_3 и Slv_2 в Slv_1 в отношении прочности некоторых комплексов AlBr_3 и AlCl_3 :



Выше говорилось, что Al не осаждается из бинарных смесей его галогенидов с нитробензолом и нитрометаном, но осаждается из смесей с эфиром и КВг. Известно также, что из смесей AlBr_3 —Py получают хорошие осадки алюминия ¹⁸². Отсюда и из данных табл. 13 следует, что для возможности осаждения алюминия важна не столько энергия связи с аддендом, сколько потенциал восстановления адденда: легко восстанавливающийся нитробензол вызывает осмоление на катоде, а более устойчивый пиридин позволяет выделить металл.

Поскольку в термохимические циклы входят теплоты агрегатных переходов, в дополнение к табл. 13 приведена табл. 14, где даны теплоты реакций между теми же веществами в иных агрегатных состояниях*. Сопоставление таблиц 13 и 14 показывает, что в энергетическом отношении комплексы AlR_3 с органическими аддендами равноправны с комплексами с неорганическими аддендами.

Для некоторых растворителей нет данных, позволяющих сделать пересчеты, аналогичные сделанным при составлении таблиц 13 и 14.

ТАБЛИЦА 14

Сопоставление теплот реакций Al_2R_6 с различными аддендами

Реакция	$-\Delta H$, ккал/моль	Ссылки на литературу
$\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{Br}_6(\text{кр}) + \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}) = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6(\text{кр})$	1,0	68
$\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{Br}_6(\text{кр}) + \text{KBr}(\text{ж}) = \text{AlBr}_3 \cdot \text{KBr}(\text{кр})$	20	177
$\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{Br}_6(\text{кр}) + (\text{Ph})_2\text{CO}(\text{ж}) = \text{AlBr}_3 \cdot (\text{Ph})_2\text{CO}(\text{кр})$	24,2	176
$\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{кр}) + \text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{ж}) = \text{AlCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{кр})$	36,0	171
$\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{кр}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{ж}) = \text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{кр})$	42,6	174

Для них приведены экспериментальные данные по теплотам растворения в табл. 15, куда включены для сравнения и некоторые растворители из предыдущих таблиц. Как видно, теплоты растворения AlCl_3 в

* Прямой расчет энергии связи AlR_3 с аддендами невозможен вследствие отсутствия данных по теплотам сублимации комплексов. Судя по теплотам испарения таких соединений, как, например, $\text{AlMe}_2\text{Cl} \cdot \text{Me}_3\text{N}$ (11,0 ккал/моль при 105° ¹⁸⁷) и $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ (37,5 ккал/моль при 290 – 370° ¹⁸⁵), теплоты сублимации при 25° для разных комплексов велики по абсолютной величине и значительно отличаются друг от друга, что исключает возможность их разумной оценки.

бензоле и AlBr_3 в бензоле, толуоле и дибромэтано близки к теплотам плавления этих солей (8,5 и 2,7 ккал/моль соответственно), что свидетельствует о слабом взаимодействии в бензоле и толуоле, где галогениды алюминия при этих концентрациях димерны, и о значительно большем взаимодействии с дибромэтаном, где ассоциация $\sim 50\%$ (табл. 2) и, следовательно, при растворении затрачивается часть теплоты диссоциации димера*. Взаимодействие галогенидов сурьмы с нитробензолом значительно слабее, чем галогенидов алюминия, и это одна из причин, позволяющих из нитробензольных растворов получить осадки сурьмы без восстановления растворителя.

ТАБЛИЦА 15

Теплоты растворения кристаллических галогенидов алюминия и сурьмы, ккал/моль

Вещество	Растворитель						Ссылки на литературу
	бензол	толуол	нитробензол	бромистый этил	симм. ди-бромэтан	иодистый этил	
AlCl_3	+9,1***		-12,22*				64,172
AlBr_3	+1,4	+0,77	-22,3*	-0,95**	+2,15**	-1,85**	172,175,186
SbCl_3			-0,72*				172
SbBr_3			+0,85*				172

* При концентрации 1 моль соли на 100 молей растворителя, 15°. По** эта величина составляет 16,01 ккал/моль при значительной концентрации AlBr_3 .

** При бесконечном разведении, линейная экстраполяция¹⁷⁵, $\sim 6^\circ$.

*** В насыщенном растворе, 25°. В остальных случаях концентрации порядка 10 вес. % соли, 15°.

ТАБЛИЦА 16

Теплоты образования комплексов в твердом состоянии $\text{MX}(\text{кр}) + n\text{AlX}_3(\text{кр}) = \text{MX} \cdot n\text{AlX}_3(\text{кр})$

Состав комплекса	$-\Delta H$, ккал/моль	Ссылки на литературу	Состав комплекса	$-\Delta H$, ккал/моль	Ссылки на литературу
$\text{LiCl} \cdot \text{AlCl}_3$	2,66	188	$\text{KCl} \cdot 2\text{AlBr}_3$	16,9	188
$\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$	6,42	188	$\text{LiBr} \cdot \text{AlBr}_3$	7,9	177
$\text{KCl} \cdot \text{AlCl}_3$	12,17	188	$\text{LiBr} \cdot 2\text{AlBr}_3$	4,9	177
$\text{NaBr} \cdot \text{AlCl}_3$	3,28	188	$\text{NaBr} \cdot \text{AlBr}_3$	10,1	177
$\text{KBr} \cdot \text{AlCl}_3$	10,39	188	$\text{NaBr} \cdot 2\text{AlBr}_3$	7,0	177
$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{AlBr}_3$	16,59	187	$\text{KBr} \cdot \text{AlBr}_3$	16,0	177
$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{AlBr}_3$	17,36	187	$\text{KBr} \cdot 2\text{AlBr}_3$	13,9	177
$\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{AlBr}_3$	13,45	187	$\text{NaJ} \cdot 2\text{AlBr}_3$	7,86	99
$\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{AlBr}_3$	15,62	187	$\text{NH}_4\text{J} \cdot \text{AlBr}_3$	11,82	187
$\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{AlBr}_3$	16,15	187	$\text{NH}_4\text{J} \cdot 2\text{AlBr}_3$	12,24	187
$\text{NaCl} \cdot \text{AlBr}_3$	9,93	188	$\text{AgBr} \cdot \text{AlBr}_3$	13,9	177
$\text{NaCl} \cdot 2\text{AlBr}_3$	9,15	188	$\text{AgBr} \cdot 2\text{AlBr}_3$	6,9	177
$\text{KCl} \cdot \text{AlBr}_3$	14,6*	188			

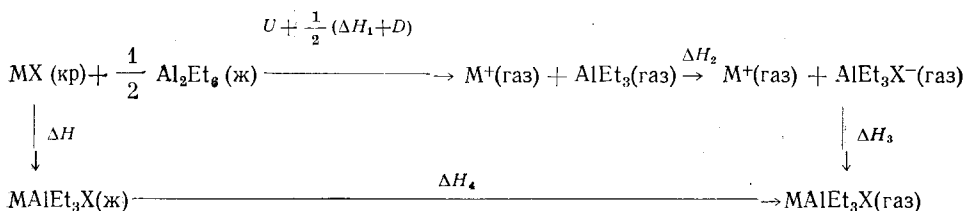
* Результаты плохо воспроизводимы (примечание авторов¹⁸⁸).

В табл. 16 собраны данные по теплотам образования комплексов MX и NH_4X с AlX_3 . Комплексы для термохимических измерений готовились сплавлением компонентов, взятых в соответствующих стехио-

* В работе¹⁷⁵ вычислена теплота сольватации AlBr_3 в бромформе, дибромэтано, MeJ , EtBr и EtJ как сумма теплоты растворения при бесконечном разбавлении и теплоты плавления AlBr_3 . Это неверно, так как для неассоциированного вещества следует брать не теплоту плавления, а теплоту сублимации, а для ассоциированного, подобного Al_2Br_6 , учитывать его состояние в бесконечно разбавленном растворе и включать еще соответствующую долю теплоты диссоциации димера на мономер.

метрических соотношениях. Согласно табл. 3, не все из комплексов, приведенных в табл. 16, обнаружены при исследовании диаграмм плавкости, а для некоторых систем диаграммы плавкости отсутствуют. В этих случаях авторы соответствующих работ, цитированных в табл. 16, считали, что такие комплексы существуют по аналогии с известными, иногда — вопреки объективным данным диаграмм плавкости. Следует считать, пока не будет других данных, что в таких случаях теплоты образования относятся не к индивидуальным соединениям, а к соответствующим смесям. Данные табл. 16 показывают, что теплоты образования соединений 1:1 с одним и тем же компонентом больше для AlBr_3 , чем для AlCl_3 , т. е. так же как и в случае органических аддендов (см. табл. 13). В случае соединений 1:1 для MX теплоты образования растут с уменьшением энергии кристаллической решетки, для NH_4X наблюдается обратная зависимость, но здесь для NH_4Cl и NH_4I неизвестны диаграммы плавкости. Теплоты образования комплексов (или смесей) использовали для расчетов напряжений разложения по формуле Томсона^{11, 12}. Поскольку теплоты растворения комплексов (смесей) сравнимы или превышают (см. табл. 19) теплоты их образования, такой учет является недостаточным, а выводы, основанные на нем, лишены оснований. Это одна из причин, по которой мы почти ничего не говорим о потенциалах разложения (вторая причина — ненадежность методики их определения, о чем говорилось выше).

Циглер с сотрудниками¹⁵⁴ сделали попытку термодимическим путем обосновать закономерность в устойчивости комплексов $\text{MX} \cdot \text{AlEt}_3$. При этом ими были сделаны некоторые допущения, с которыми нельзя согласиться. Рассмотрим термодимический цикл



Условием устойчивости комплекса в жидком состоянии будет

$$\Delta H = U + \frac{1}{2} (\Delta H_1 + D) + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4 < 0, \quad (18)$$

где U — энергия кристаллической решетки MX, ΔH_1 и ΔH_4 — теплоты испарения соответствующих веществ, D — теплота диссоциации Al_2Et_6 , значения ΔH_2 и ΔH_3 ясны из цикла. В работе¹⁴⁷ сделаны допущения: 1) $\frac{1}{2} (\Delta H_1 + D) = 10$ ккал; 2) $\Delta H_4 = 0$; 3) $\Delta H_2 \gg \Delta H_3$; 4) ΔH_2 обратно пропорциональны радиусам анионов и в силу допущения (3) такую же зависимость имеет и $\Delta H_5 = \Delta H_2 + \Delta H_3$. Отсюда получается условие устойчивости в виде

$$\Delta H = U + 10 + \Delta H_5 < 0 \quad (19)$$

и возможность вычислить ΔH_5 для MX с разными X, зная ее величину для одной соли. За такой стандарт принимается ΔH_5 для комплекса KCl, поскольку AlEt_3 является весьма неустойчивым, то для него предполагается $\Delta H \approx 0$.

Так как ΔH является малой разностью больших величин, то пренебрежение величинами ΔH_1 и ΔH_4 недопустимо. При 80° $\Delta H_1 = 26$ ккал/моль; значение D неизвестно, но известно, что для

Al_2Me_6 $D=20,2$ ккал¹⁸⁹. Известно также, что в парах при 70° и в растворах Al_2Me_6 полностью ассоциирован, в то время как Al_2Et_6 при 150° ассоциирован лишь на 12%, а в индифферентных растворителях ассоциирован неполностью, в частности, в C_6H_6 при концентрации 0,1 мол. % он полностью распадается на мономер за 5 часов¹⁸⁹⁻¹⁹¹. Поэтому можно принять $D \approx 10$ ккал. Отсюда $\frac{1}{2}(\Delta H_1 + D) = 18$ ккал. Величина ΔH_4 неизвестна, но вряд ли она меньше 18 ккал (см. прим. на стр. 281). Таким образом, необходимо пользоваться соотношением (18), а не (19). Далее, ΔH_2 и ΔH_3 величины одного порядка, поэтому допущение (3) несправедливо, а следовательно, лишен основания и расчет величины ΔH_5 . Значения ΔH_2 для реакций $\text{R}_1^- + \text{AlR}_3 \rightarrow \text{AlR}_3\text{R}_1^-$ понадобятся нам и в дальнейшем, поэтому произведем их оценку. Для оценки можно принять, что $\Delta H_2 \approx \Delta H_6/3$, где ΔH_6 — теплота реакции Al (газ) + $+3\text{R}$ (газ) $\rightarrow \text{AlR}_3$ (газ). Эти значения ΔH_2 приведены в табл. 17. Для образования AlH_3 из элементов было принято $T\Delta S \approx 6$ ккал по аналогии с однопипными реакциями¹⁶⁷ и использовано значение изменения изобарного потенциала в этой реакции — 34 ккал/моль¹⁹². Теперь, принимая для KCl $\Delta H=0$, получим $\Delta H_3 \approx \Delta H_2$, вопреки произвольному допущению (3). Однако основную мысль авторов, что при прочих равных условиях доминирующую роль играет энергия кристаллической решетки, следует считать верной, как это вытекает из уравнения (19).

ТАБЛИЦА 17

Теплоты реакций $\text{R}^-(\text{газ}) + \text{MR}_3(\text{газ}) =$
 $= \text{MR}^-(\text{газ}) \Delta H_2$, ккал/моль

	AlH_3	AlBr_3	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	AsBr_3	SbBr_3
$-\Delta H_2$	82	85	59	46	58

ТАБЛИЦА 18

Энергии кристаллических решеток
 MAlR_4 ккал/моль

Соль	$U + \Delta H_2$	U
LiAlBr_4	225	140
NaAlBr_4	212	127
KAlBr_4	202	117

Согласно данным рентгеноструктурного анализа¹⁹³, в узлах кристалла NaAlCl_4 расположены ионы Na^+ и тетраэдрические ионы AlCl_4^- . Такое же заключение сделано на основании исследования ИК-спектров KAlCl_4 ¹⁹⁴. Этот же вывод был сделан в отношении кристаллического LiAlH_4 и его растворов в Et_2O на основании изучения спектров комбинационного рассеяния, ИК-спектров¹⁹⁵ и кондуктометрического титрования в эфирном растворе¹⁹⁶. Это позволяет допустить образование иона AlR_4^- общим явлением для всех реакций AlR_3 с MR , в результате которых образуется соединение $\text{MR} \cdot \text{AlR}_3$. Если это так, то энергии кристаллических решеток MAlR_4 должны убывать с ростом радиуса M . В табл. 18 приведены энергии кристаллических решеток, вычисленные на основании данных табл. 16 и 17. Как видно, убывание U действительно имеет место, что согласуется с предположением о ионном строении соединений $\text{M}^+[\text{AlR}_4]^-$. Заметим, что энергия кристаллической решетки KClO_4 (вычислена нами по теплотам растворения¹⁶⁷ и гидратации ионов¹⁹⁷), построенной из ионов K^+ и тетраэдрических ионов ClO_4^- , составляет 147 ккал/моль, что подтверждает правильность оценки величины ΔH_2 . Предположение о ионном строении алюминийорганических комплексов с MX подтверждается также уменьшением температур плавления в ряду комплексов $\text{KCl} \cdot \text{AlR}_2\text{Cl}$ с увеличением длины радикала¹⁵⁷, что можно объяснить уменьшением кулоновского взаимодействия в решетке с ростом размеров одного из ионов. С точки зрения ионного строения можно объяснить также, почему галогениды

AlX_3 не образуют соединений с HX без участия третьего компонента. Если для MX в уравнение (19) входит U , то в случае аналогичного цикла с HX будет входить энергия разделения газообразного HX на ионы; для HCl эта величина составляет 331 ккал/моль, для HBr — 321 ккал/моль, что почти на 100 ккал превышает значения U для самых прочных кристаллических решеток MX *. Присутствие третьего

ТАБЛИЦА 19

Теплоты растворения кристаллических комплексов $-\Delta H$ ккал/моль комплекса

Состав комплекса	Растворитель			Ссылки на литературу	Температура плавления комплекса ⁸²
	бензол	толуол	нитробензол		
$LiCl \cdot 2AlBr_3$			39,14	12	Диаграмма плавкости неизвестна
$LiBr \cdot 2AlBr_3$			50,46	12	131°
$LiI \cdot 2AlBr_3$			72,13	12	Диаграмма плавкости неизвестна
$NaCl \cdot 2AlBr_3$			29,55	12	55°
$NaBr \cdot 2AlBr_3$			31,07	12	105°
$NaI \cdot 2AlBr_3$			66,70	12	1 : 1,177° (инконгр.)
$KCl \cdot 2AlBr_3$	5,6	3,2	30,16	12,187	83,5°
$KBr \cdot 2AlBr_3$	6,85	3,40	34,16	12,177	95,8°

компонента позволяет компенсировать эту затрату в первую очередь, очевидно, за счет взаимодействия с протоном. Бензол и алкилбензолы освобождают за этот счет ~25—30 ккал/моль ^{71, 199}. Если же третий компонент сам сильно взаимодействует с AlX_3 , то соединение между HX и AlX_3 не образуется, так как требуется еще дополнительная затрата энергии для вытеснения сильно связанного аддента; так, HBr не образует комплексов с $AlBr_3$ в нитробензоле ²⁰⁰. Напротив, при взаимодействии газообразного HBr с кристаллическим Al_2Br_6 и жидким $PhMe$ с образованием жидкого комплекса вероятного состава $HBr \cdot Al_2Br_6 \cdot 3PhMe$ выделяется 10—30 ккал тепла ²⁰¹ (точный расчет невозможен из-за неопределенности состава комплекса и условий эксперимента).

В табл. 19 и 20 приведены теплоты растворения комплексов $MX \cdot 2AlBr_3$ в ряде растворителей и солей MX в растворах, содержащих 2 моля $AlBr_3$ на 1 моль MX , в тех же растворителях. Концентрация образующихся растворов в оригинальных работах не указаны, во всяком случае, они составляют не менее 10 вес. % в расчете на $AlBr_3$. Авторы отмечают, что при такой концентрации теплота растворения зависит от концентрации сравни-

ТАБЛИЦА 20

Теплоты растворения $MX_{(кр)} + (2AlX_3 + nSlv)_{sol} = (MX + 2AlX_3 + Slv)_{sol} - \Delta H$ ккал/моль MX

$MX_{(кр)}$	$(2AlX_3 + nSlv)_{sol}$	$-\Delta H$	Ссылка на литературу
KCl	$2AlBr_3 + nC_6H_6$	25,30	202
KBr	$2AlBr_3 + nC_6H_6$	23,55	186
KCl	$2AlBr_3 + nPhMe$	21,64	202
KBr	$2AlBr_3 + nPhMe$	18,84*	см. табл. в 15
$LiBr$	$2AlBr_3 + nPhNO_2$	23,34*	99
$NaCl$	$2AlBr_3 + nPhNO_2$	6,68*	99
$NaBr$	$2AlBr_3 + nPhNO_2$	6,05*	99
NaI	$2AlBr_3 + nPhNO_2$	43,69	99
KCl	$2AlBr_3 + nPhNO_2$	15,04*	99
KBr	$2AlBr_3 + nPhNO_2$	16,04*	99

* Рассчитано нами по данным для теплоты растворения $2AlX_3 + nSlv$, теплот образования $MX \cdot 2AlX_3$ (табл. 16) и теплот растворения $MX \cdot 2AlX_3(кр) + nSlv$ (табл. 19).

* Значения U для галогенидов одновалентной меди, приведенные в справочнике ¹⁹⁸, занижены в среднем на 30 ккал/моль, например, для $CuBr$ приводится 198 ккал, тогда как правильное значение (рассчитано по данным ¹⁶⁷), составляет 231 ккал/моль.

тельно слабо. Обращает на себя внимание резко выраженная экзотермичность процессов растворения комплексов, особенно в нитробензоле. При растворении в воде только растворение H_2SO_4 и MgSO_4 дает сравнимые эффекты — 23 и — 20 ккал/моль соответственно. В то же время, растворение кристаллического AlBr_3 в бензоле и толуоле сопровождается эндотермическими тепловыми эффектами (табл. 15). Это и высокая электропроводность образующихся растворов (табл. 5), наряду с нерастворимостью MX в бензоле и толуоле, позволяют, как нам кажется, с большой долей вероятности предположить, что строение комплексов 1 : 2 — ионное, со сравнительно низкой энергией кристаллической решетки; на последнее указывают, в частности, и их низкие температуры плавления (табл. 19). Замечателен факт, что экзотермический эффект при растворении KX в бензоле и толуоле значительно выше, чем при растворении тех же солей и NaX в нитробензоле, диэлектрическая постоянная которого примерно в 15 раз больше (табл. 20). По-видимому, это можно объяснить только замещением PhNO_2 на X в координационной сфере алюминия; в бензоле и толуоле такое замещение не вызывает затруднений из-за малой энергии взаимодействия растворителя с AlBr_3 (табл. 13—15). Тем не менее, теплоты растворения KX в толуоле несколько меньше (по абсолютной величине), чем в бензоле, так как энергия взаимодействия толуола с AlBr_3 несколько больше, чем бензола (табл. 15). Несколько особняком стоят комплексы с LiI и NaI . Возможно, это связано с особенностями сольватации I^- .

Б. Схемы диссоциации

1. *Двойные системы.* Были предложены самые разнообразные схемы диссоциации. Одни из них можно сразу признать практически невероятными, другие требуют более детального обсуждения. Так, в работе²⁰³ дана схема диссоциирующего комплекса в виде



Энергия кристаллической решетки AlBr_3 составляет 1266 ккал/моль (рассчитано нами по табличным данным^{167,168}). Энергия взаимодействия Al с аддендом не превышает 100 ккал/связь (см. табл. 13 и 17). Обычное координационное число Al равно 4, однако известны соединения с координационными числами 5 и 6^{174, 204}, поэтому примем, что $n = 6$. В конкретном случае (20) разность $1266 - (33 \cdot 6 + 85 \cdot 3) = 813$ ккал должна быть компенсирована энергией образования ионной пары (20), умноженной на степень ассоциации, плюс энергией сольватации входящих в нее ионов, умноженной на степень диссоциации. Так как радиусы ионов велики, то оценка компенсации дает величину, не превышающую 500 ккал. Таким образом, минимальный дефицит $813 - 500 \approx 300$ ккал все еще очень велик и возможность образования комплексов типа (20) должна быть отвергнута. Критика схемы (20) с химической точки зрения дана в статье Коршака и Лебедева²⁰⁶.

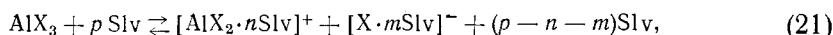
Изучая электропроводность систем MEt_2 и MPh_2 — Slv и обмен активностью в этих же растворителях между M^*Br_2 и MEt_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Cd}$), Штрамайер и Зейферт²¹⁰ также пришли к выводу, что ионы M^{2+} не образуются.

В табл. 21 приведены предложенные схемы диссоциации, основанием для которых послужили измерения чисел переноса, электропроводности и данные электролиза. Часть данных заимствована из краткого обзора по составу ионов в системах $\text{MX} - \text{AlX}_3 - \text{Slv}$ ²⁰⁷. Существование ионов

Результаты определения состава ионов в двойных системах

Система	Катион	Анион	Ссылки на литературу
NaCl + AlCl ₃	[Na·nNaCl] ⁺	AlCl ₄ ⁻ или AlCl ₆ ³⁻	208
KBr + AlBr ₃	[K ₂ Br] ⁺ , K ⁺	Al ₂ Br ₇ ⁻ , Al ₂ Br ₈ ²⁻	209
JCl + AlCl ₃	J ⁺	AlCl ₄ ⁻	111
JBr + AlBr ₃	J ⁺	AlBr ₄ ⁻	89
PhNO ₂ + AlX ₃	[Al·nPhNO ₂] ³⁺ в разбавл.	X ⁻ в разбавл. р-ре, AlX ₄ ⁻	
X = Cl, Br	р-ре, [AlX ₂ ·nPhNO ₂] ⁺ в более конц. р-ре	в более конц. р-ре, Al ₂ X ₇ ⁻ в конц. р-ре	207
MeBr + AlBr ₃	AlBr ₂ ⁺	Br ⁻	67
EtBr + AlBr ₃	[Al·nEtBr] ³⁺ , [AlBr·nEtBr] ²⁺	Al ₂ Br ₇ ⁻ , AlBr ₄ ⁻	207
EtBr + AlBr ₃	[AlBr ₂ ·EtBr] ⁺	Br ⁻	77

X⁻ представляется сомнительным. Хотя энергии сольватации этих ионов неизвестны, все же разумно считать, что суммарная энергия присоединения X⁻ к AlX₃ и сольватации AlX₄⁻ больше (по абсолютной величине), чем энергия сольватации X⁻. Кроме того, если бы диссоциация шла по схеме



то было бы трудно найти объяснение, почему MX, нерастворимые в Slv, растворяются в смесях AlX₃ + Slv с большим экзотермическим тепловым эффектом (табл. 20). Энергия связи X—Al₂X₆ неизвестна. По-видимому, можно с достаточной уверенностью считать $\Delta H_2 < -20$ ккал. Поэтому приходится ограничиться допущением, что вероятно существование как ионов AlX₄⁻, так и Al₂X₇⁻.

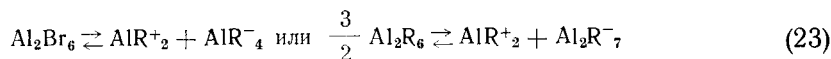
Очень удачная схема диссоциации в системах AlX₃ — Slv предложена в работах 175, 176, 206, 211:



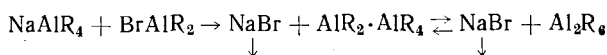
Энергия отрыва X⁻ от AlX₃ неизвестна. Для оценки ее можно принять равной энергии кристаллической решетки гипотетического кристалла AlX₂⁺ · X⁻ 250 ккал/моль, что явно сильно завышено. Энергию взаимодействия AlX₂—2Slv принимаем равной 70 ккал (табл. 13). Тогда некомпенсированная часть энергии процесса (22) составит 250—(70+85)=95 ккал. При полной диссоциации суммарная энергия сольватации ионов (22) вполне может быть по порядку такой же, что позволяет считать процесс (22) вполне допустимым.

Теперь можно перейти к некоторым обобщениям для двойных систем.

а. Самодиссоциация AlR₃. Наиболее вероятная схема

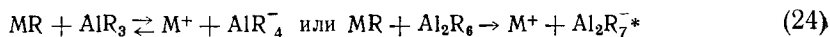
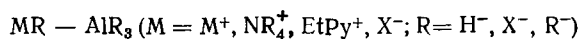


В отсутствие второго компонента этот процесс энергетически невыгоден, что и обуславливает низкую κ чистых жидких Al₂R₆. Подтверждение существования диссоциации с образованием AlR₂⁺ и AlR₄⁻ Бонитц¹⁴⁷ видит в реакции:



Кроме того, он сообщает, что катионы, содержащие Al, обнаруживаются методами полярографии; подробности этого исследования не приводятся.

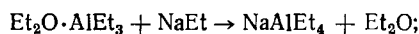
б. Диссоциация комплексов



В значительном числе работ (см., например, ^{11, 98, 207, 211}) одним из решающих доводов, свидетельствующих в пользу наличия катионов, содержащих Al, считалось выделение алюминия на катоде при электролизе. Хорошо известно, между тем, что очень часто катодное выделение металла происходит из аниона, особенно из комплексного (например, при меднении и серебрении из цианистых электролитов; см. также ²¹²), так что факт катодного выделения металла еще не является доказательством существования соответствующих катионов. Действительно, весьма трудно допустить существование катионов AlX_n^{+3-n} в комплексах $MX \cdot AlX_3$, между тем при *низких* плотностях тока из них осаждается Al, при *высоких* — M и Al.

Элементарные электростатические расчеты устойчивости ионов различных конфигураций в системах $MX - AlX_3$ приводят к выводу о возможности существования ионов M^+ , AlX_4^- , $Al_2X_7^-$.

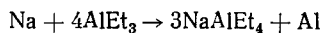
Образование ионов AlR_4^- подтверждается также реакцией замещения эфира в комплексе $Et_2O \cdot AlEt_3$ на этильный ион



аналогичное замещение происходит с LiEt или Py ²¹⁴.

Пытаясь объяснить опытные факты по осаждению металлов из смесей $MX + n AlR_3$ ($1 \leq n \leq 2$) Циглер ¹⁶¹ выдвинул две различные гипотезы, с которыми нельзя согласиться.

По одной гипотезе первичным процессом является выделение Na, который реагирует затем с $AlEt_3$:



Эта гипотеза противоречит опыту в следующих отношениях: а) высокая степень чистоты катодного Al при $n=2$; б) малое напряжение на ванне, составляющее 0,3—1 V при межэлектродном расстоянии 3 см; в) малая вероятность существования заметного количества свободного $AlEt_3$, особенно в случае $n=1$, когда наблюдается выделение Al при низких плотностях тока.

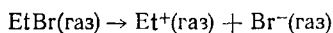
По другой гипотезе осаждение Al происходит при разряде катионов Al^{3+} , AlR^{2+} и AlR^{+2} , источником которых Циглер считает частично несвязанный AlR_3 . О возможности существования ионов Al^{3+} говорилось выше, относительно существования AlR^{2+} можно, по существу, сказать то же самое. Что касается диссоциации несвязанного $AlEt_3$ с образованием AlR^{+2} , то нет причин, которые могли бы объяснить, почему такой процесс усиливается в смеси $MX \cdot AlR_3 + AlR_3$ по сравнению с чистым AlR_3 до такой степени, что κ смеси становятся на 2 порядка выше, чем смеси $MX + AlR_3$ с $n=1$ и на 6 порядков выше, чем чистого AlR_3 . Кроме того, эта гипотеза также не может объяснить выделение Al из смесей при $n=1$.

Закономерности выделения Al из смесей $MR - AlR_3$ хорошо объяснимы с помощью разумного допущения о катодном разряде комплексных анионов, содержащих Al. Такое допущение не противоречит ни одному из известных опытных фактов.

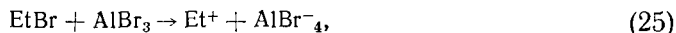
* *Примечание при корректуре.* По данным рентгеноструктурного анализа, о которых авторы узнали после сдачи рукописи в набор, кристаллы $KF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$ построены из ионов K^+ и $[Al_2Et_6F]^-$ ²³⁶.

в. Диссоциация в системах $\text{Slv} - \text{AlR}_3$. Для таких систем в общем случае наиболее вероятной представляется схема (22). Она согласуется как с результатами электрохимических исследований, так и с термохимическими данными. По-видимому, эта же схема остается справедливой и для растворов сесквигалогенидов алюминия. В частных случаях, когда растворитель может образовывать ионы в результате взаимодействия с AlR_3^* , здесь могут быть и другие варианты. Так, было установлено взаимодействие между $\text{RN} \equiv \text{NCl}$ и AlCl_3 с образованием $(\text{RN} \equiv \text{N})^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$ ¹⁹⁴. Особенно это относится к растворам AlX_3 в галогидных алкилах. На образование комплексов $\text{R}^+ \cdot \text{AlX}_4^-$ указывают данные по изучению изотопного обмена между EtBr^* и AlBr_3 ²¹⁵⁻²¹⁷ и реакции изомеризации углеводородов в присутствии RX и AlX_3 ^{218, 219}.

Хорошим подтверждением строения комплексов, выраженного формулой RAlX_4 , служит замедление или полное прекращение обмена Br между AlBr_3 и EtBr в растворителях, обладающих сильно выраженными донорными свойствами. Скорость обмена изменяется так: $\text{Et}_2\text{O} < < \text{PhNO}_2 < \text{MeNO}_2 < \text{MeCN}$ ²¹⁷, что и следовало ожидать на основе рядов (16) и (17). Интересно отметить также, что в смеси AlEt_3 с EtBr отсутствует обмен этильными радикалами²²¹⁻²²⁴. Это понятно, если учесть, что в EtBr этильный радикал имеет положительный заряд, и ориентация EtBr по отношению к AlEt_3 происходит по схеме $\text{EtBr} \rightarrow \text{AlEt}_3$ с образованием $\text{Et}^+ \cdot \text{AlEt}_3\text{Br}^-$. Возможность значительной диссоциации RAlX_4 на ионы R^+ и AlX_4^- подвергалась сомнению²¹¹ и высказывалось предположение, что, возможно, дело ограничивается сильной поляризацией связи $\text{R} - \text{X}$ ²¹⁸. В пользу наличия такой диссоциации свидетельствует медленное разложение растворов $\text{EtBr} + \text{AlBr}_3$ с образованием олефина и HBr ^{50, 51, 77}; из измерения диэлектрической поляризации этих смесей был сделан вывод, что диссоциации подвергается 3—4% молекул EtBr ²²⁰. Принимая для величины ΔH_1 реакции



значение 183 ккал/моль по²²⁵, можно оценить ΔH реакции в индифферентном растворителе:



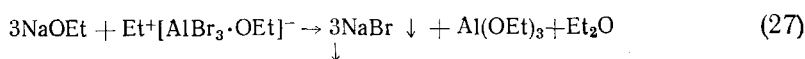
применяя обычный термохимический цикл. Получим

$$\Delta H = 117 + \Delta H_s \text{ ккал/моль}, \quad (26)$$

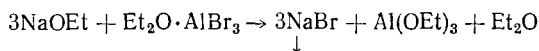
где ΔH_s — сумма теплот сольватации ионов Et^+ и AlBr_4^- . Франклин²²⁶ рассчитал теплоту сольватации Et^+ в H_2O и в MeOH соответственно — 54 и — 59 ккал/г-ион. Считая, что $\Delta H_s \text{ AlBr}_4^-$ имеет тот же порядок, из уравнения (26) видно, что процесс (25) отнюдь не является невозможным. С ростом алкильного радикала величина ΔH_1 уменьшается²²⁵ и образование R^+ становится более вероятным. Действительно, разложение растворов $\text{RBr} + \text{AlBr}_3$ сильно возрастает при переходе от этила к бутилу^{50, 51}. Однако концентрированные растворы $\text{EtBr} - \text{AlBr}_3$ вполне устойчивы и обладают слишком высокой электропроводностью, чтобы предполагать в них диссоциацию по схеме (25). Следует думать, что в этой области концентраций основное количество ионов образуется по схеме (22).

* В силу наличия собственной проводимости чистых растворителей необходимо допустить наличие их самодиссоциации. Взаимодействие с AlR_3 может или облегчать этот процесс, тогда в смесях с AlR_3 будет присутствовать по крайней мере один из ионов, образующихся при самодиссоциации, или вызывать образование других ионов. Здесь рассматривается только первый случай.

Яндер и Крафчик²²⁷ на основании реакции между NaOEt и AlBr₃ в Et₂O, идущей с образованием NaBr и Al(OEt)₃, предположили, что в растворе существует комплекс Et⁺[AlBr₃·OEt]⁻, реагирующий по схеме:



Относительно возможности образования такого комплекса можно повторить все, что было сказано выше относительно системы EtBr — AlBr₃. Что касается самой реакции, то для нее отнюдь не обязательно привлечение каких-либо специальных гипотез, она вполне может протекать и по схеме:



2. *Тройные системы.* Табл. 22 содержит схемы диссоциации, предложенные на основе результатов измерения чисел переноса, электропроводности, данных электролиза и в некоторых случаях — криоскопиче-

ТАБЛИЦА 22

Результаты исследования состава ионов в тройных системах

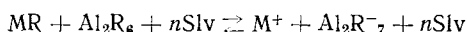
Система	Катион	Анион	Ссылки на литературу
KBr—AlBr ₃ —C ₆ H ₆	[K ₂ AlBr ₄] ⁺	Al ₂ Br ₇ ⁻	207
KBr—AlBr ₃ —PhNO ₂	K ⁺ , [Al <i>n</i> PhNO ₂] ³⁺ , [AlBr· <i>n</i> PhNO ₂] ²⁺ при KBr/AlBr ₃ =0,2÷0,5; K ⁺ при KBr/AlBr ₃ =0,9	AlBr ₄ ⁻	207
NaBr—AlBr ₃ —EtBr	Na ⁺ , [Al· <i>n</i> EtBr] ³⁺ , [AlBr· <i>n</i> EtBr] ²⁺ при NaBr/AlBr ₃ =0,2÷0,5; Na ⁺ при NaBr/AlBr ₃ =0,9	AlBr ₄ ⁻ и Al ₂ Br ₇ ⁻	207
JX—AlX ₃ —PhNO ₂ X=Cl, Br	J ⁺	AlX ₄ ⁻	111, 113
EtPyBr—AlCl ₃ —C ₆ H ₆	EtPy ⁺	[AlCl ₃ Br] ⁻	143

ских данных. Соображения о возможности существования ионов Al³⁺ и AlX²⁺ были высказаны выше. Существование ионов типа (M₂AlX₄)⁺ представляется по меньшей мере сомнительным, так как не видно причин, могущих вызвать их образование. Напротив, все остальные ионные образования представляются вполне реальными и именно такими, каких и следует ожидать на основе термодинамических и структурных данных. Заметим дополнительно, что по результатам измерения молекулярной рефракции в растворах MX — AlBr₃ — C₆H₆ (M=Li, Na, K; X=Cl, Br) авторы²²⁸ пришли к выводу об образовании ионов AlX₄⁻ и Al₂X₇⁻.

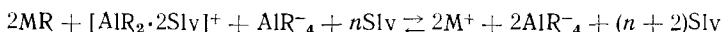
На основании исследования спектров растворов^{71, 229} и изотопного обмена водорода между DX и ароматическими углеводородами^{120, 230} с большой степенью достоверности был сделан вывод, что комплексы в системах HX — AlX₃ — Ar имеют строение (ArH)⁺(Al₂X₇)⁻ или (ArH)⁺AlX⁻. Этот вывод хорошо согласуется с результатами электролиза (см. стр. 275).

Таким образом, основные процессы ионизации в тройных системах MR — AlR₃ — Slv могут быть представлены схемами:

1. Для растворителей, не обладающих сильными донорными свойствами, в которых AlR_3 находится в димерной форме



2. Для растворителей с сильными донорными свойствами



* * *

Общность свойств растворов соединений алюминия AlR_3 находит естественное объяснение в наличии у алюминия двух свободных $3p$ -уровней. Столь же естественные второстепенные различия между конкретными растворами связаны как со свойствами R и, следовательно, с различием в гибридных уровнях AlR_3 , так и с различием донорного характера растворителей. Рассмотренные здесь общие положения могут быть без труда перенесены как на растворы гомологов Al (например, галлия²³¹), так и на другие растворы, например, соединений сурьмы⁷⁵, олова и т. п.

Мы не ставили перед собой задачу рассмотрения влияния изменения концентрации и природы растворителя на свойства растворов комплексов $\text{MX} \cdot 2\text{AlX}_3$ (см., например, ²³²⁻²³⁵), считая, что это практически ничего не может добавить к характеристике основных свойств, хотя исследования такого рода небезынтересны для теории растворов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Плотников, ЖРФХО, **34**, 466 (1902).
2. J. G. Beach, C. L. Faust, J. Electrochem. Soc., **103**, 657 (1956).
3. Д. А. Поспехов, Усп. химии, **6**, 515 (1937).
4. И. Л. Кацнельсон, С. И. Якубсон, Зап. Ин-та химии АН УССР, **5**, 387 (1938).
5. Я. А. Фиалков, Усп. химии, **15**, 485 (1946).
6. Я. А. Фиалков, Исследования в области комплексных соединений алюминия и полигалогенидов, Изд. АН УССР, Киев, 1947.
7. И. Л. Кацнельсон, Зап. ин-та химии АН УССР, **9**, 63 (1947).
8. В. А. Плотников, Там же, **9**, 315 (1947).
9. Я. А. Фиалков, Работы по химии растворов и комплексных соединений, Изд. АН УССР, Киев, 1954, стр. 3.
10. Д. А. Поспехов, ЖПХ, **27**, 552 (1954).
11. В. А. Плотников, сб. Работы по химии растворов и комплексных соединений, вып. 2, изд. АН УССР, Киев, 1959, стр. 3.
12. С. И. Якубсон, Там же, стр. 72.
13. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, М.-Л., Изд. АН СССР, 1947.
14. О. А. Осипов, О. Е. Каширенинов, ЖОХ, **32**, 1717 (1962).
15. D. E. Couch, A. Brenner, J. Electrochem. Soc., **99**, 234 (1952).
16. A. Brenner, C. Chase, D. E. Couch, Ам. пат. 2651608, сент. 8, 1953; С. А., **48**, 61f (1954).
17. J. H. Connor, A. Brenner, J. Electrochem. Soc., **103**, 657 (1956).
18. H. J. Schlesinger, A. E. Finholt, Ам. пат. 2567972, сент. 18, 1951; С. А., **46**, 2762f (1952).
19. A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger J. Am. Chem. Soc. **69**, 1199 (1947).
20. E. Wiberg, Angew. Chem., **65**, 16 (1953).
21. E. Wiberg, R. Bauer, M. Schmidt, Naturforsch., **6b**, 460 (1951).
22. E. Wiberg, M. Schmidt, Там же, **6b**, 333 (1951).
23. E. Wiberg, Пат. ФРГ 893338, окт. 5, 1953; С. А., **52**, 11371s (1958).
24. В. И. Михеева, Е. М. Феднева, З. Л. Шниткова, Ж. неорг. химии, **1**, 2440 (1956).
25. В. И. Михеева, М. С. Селивохина, В. В. Леонова, Там же, **4**, 2436 (1959).

26. В. И. Михеева, М. С. Селивохина, В. В. Леонова, Там же, 4, 2705 (1959).
27. J. E. Gillet, J. Electrochem. Soc., 108, 71 (1961).
28. G. G. Evans, J. K. Kennedy, F. P. Del Greco, J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 40 (1957).
29. T. Hayashi, T. Ishida, Bull. Univ. Osaka Prefect., Ser. A, 7, 55 (1959).
30. D. B. Keyes, S. Swann, W. Klabunde, S. Schickltanz, Ind. Eng. Chem., 20, 1068 (1928).
31. W. Menzel, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 269, 52 (1952).
32. Справочник по растворимости; изд. АН СССР, М.—Л., 1962.
33. H. H. Bowley, J. Am. Chem. Soc., 58, 1337 (1936).
34. T. Hayashi, T. Ishida, Bull. Univ. Osaka Prefect, Ser. A, 7, 43 (1959).
35. Е. Я. Горенбейн, ЖОХ, 8, 233 (1938).
36. Б. Н. Меншуткин, Изв. СПб политехн. ин-та, 13, 277 (1910).
37. N. A. Rušin, Glasnik chem. Drushtwa Kral. Jugosl., 7, 73 (1936).
38. В. А. Плотников, Зап. ин-та химии АН УССР, 5, 271 (1938).
39. Б. Н. Меншуткин, ЖРФХО, 43, 401 (1911).
40. Е. Я. Горенбейн, П. И. Смоленцев, Укр. хим. журн., 16, 518 (1950).
41. Б. Н. Меншуткин, Изв. СПб политехн. ин-та, 13, 565 (1910).
42. H. Ulich, W. Nesipital, Angew. Chem., 44, 750 (1931).
43. В. А. Плотников, М. Л. Каплан, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 256.
44. А. Бернштейн, ЖОХ, 11 901 (1941).
45. Б. Н. Меншуткин, ЖРФХО, 42, 58 (1910).
46. I. F. Norris, I. E. Wood, J. Am. Chem. Soc., 72, 3801 (1950).
47. Н. А. Пушкин, ЖОХ, 18, 1599 (1948).
48. Ф. И. Терпугов, ЖОХ, 2, 868 (1932).
49. Е. Я. Горенбейн, В. Н. Данилова, Тр. Киев. ветерин. ин-та, 13, 302 (1957).
50. H. C. Brown, W. J. Wallace, J. Am. Chem. Soc., 75, 6279 (1953).
51. J. J. Burlage, A. B. Garret, J. Phys. chem., 56, 730 (1952).
52. В. А. Плотников, Е. Я. Горенбейн, Зап. ин-та химии АН УССР, 4, 249 (1937).
53. В. А. Плотников, Р. Г. Вайсберг, Там же, 3, 337 (1936).
54. В. А. Плотников, С. И. Якубсон, ЖФХ, 8, 159 (1936).
55. СТЭ, т. 4, 1930.
56. СТЭ, т. 6, 1931.
57. Я. П. Меженный, Зап. ин-та химии АН УССР, 3, 361 (1936).
58. И. А. Шека, Изв. сектора платины АН СССР, 26, 189 (1951).
59. Б. Н. Меншуткин, Изв. СПб политехн. ин-та, 12, (1909).
60. И. А. Каблуков, А. Н. Саханов, ЖРФХО, 41, 7155 (1909).
61. Ю. М. Кесслер, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 887.
62. В. А. Плотников, Н. Н. Грацианский, ЖОХ, 9, 1057 (1939); 15, 596 (1945).
63. J. D. Heldman, C. D. Thurmond, J. Am. Chem. Soc., 66, 427 (1944).
64. D. D. Eley, P. J. King, Trans. Faraday Soc., 47, 1287 (1951).
65. H. Ulich, Ztschr. phys. Chem. Bodenstein-Festband, 1931, 423.
66. В. А. Плотников, И. А. Шека, З. А. Янкелевич, ЖОХ, 9, 868 (1939).
67. R. E. Van Dyke, J. Am. Chem. Soc., 72, 3619 (1950).
68. H. C. Brown, W. J. Wallace, Там же, 75, 6265 (1953).
69. D. D. Eley, P. J. King, J. Chem. Soc., 1952, 4972.
70. В. Н. Филимонов, А. Н. Теренин, ДАН, 109, 799 (1956).
71. H. Luther, G. Pockels, Ztschr. Elektrochem., 59, 159 (1955).
72. Б. Я. Рабинович, Я. С. Ноткин, Изв. Киев. политехн. ин-та, 20, 127 (1957).
73. D. D. Eley, J. H. Taylor, S. C. Wallwork, J. Chem. Soc., 1961, 3867.
74. F. Fairbrother, K. Field, Там же, 1956, 2614.
75. В. С. Галинкер, А. Ф. Фикс, ЖОХ, 25, 463 (1955).
76. G. G. Evans, T. R. P. Gibb, J. K. Kennedy, F. P. Del Greco, J. Am. Chem. Soc., 76, 4861 (1954).
77. F. Fairbrother, N. Scott, J. Chem. Soc., 1955, 452.
78. В. А. Плотников, И. Л. Кацнельсон, Зап. ин-та химии АН УССР, 3, 303 (1936).
79. V. Grignard, R. Jenkins, C. r., 179, 89 (1924).
80. О. К. Кудра, Т. С. Клебс, ЖФХ, 15, 228 (1941).
81. Д. П. Зосимович, А. И. Заяц, Л. К. Рудая, Укр. хим. журн., 28, 150 (1962).
82. Справочник по плавкости солевых систем, Изд. АН СССР, М.—Л., 1961.
83. J. L. Daniel, N. W. Gregory, J. Am. Chem. Soc., 72, 3801 (1950).
84. Е. Я. Горенбейн, И. М. Славутская, ЖОХ, 8, 1169 (1938).
85. И. С. Морозов, А. Т. Симонич, Ж. неорган. химии, 2, 1907 (1957).
86. Ли Ю Соб, Там же, 5, 2804 (1960).
87. В. А. Плотников, М. И. Подорван, ЖОХ, 3, 782 (1933).
88. А. М. Рубан, ЖОХ, 7, 1419 (1937).
89. Я. А. Финалков, О. И. Шор, ЖОХ, 23, 357, 363 (1953).
90. В. А. Плотников, В. И. Городиский, Зап. ин-та химии АН УССР, 8, 3 (1941).

91. В. С. Галинкер, А. Ф. Фикс, Изв. Киев. политехн. ин-та **29**, 43 (1960).
92. С. И. Якубсон, М. А. Абрамова, ЖФХ, **21**, 343 (1947).
93. В. О. Кикец, Зап. Ин-та химии АН УССР, **3**, 489 (1936).
94. В. А. Плотников, И. Б. Бармашенко, Там же, **3**, 177 (1936).
95. В. А. Плотников, Б. В. Спектор, Там же, **7**, 429 (1940).
96. В. А. Плотников, Т. А. Диброва, Там же, **7**, 337 (1940).
97. В. А. Плотников, Е. Я. Горенбейн, ЖОХ, **7**, 372 (1937).
98. В. А. Плотников, И. Б. Бармашенко, Зап. Ин-та химии АН УССР, **7**, 443 (1940).
99. Х. М. Айзенберг, Там же, **9**, 57 (1947).
100. М. Е. Лернер, О. К. Кудра, ЖФХ, **28**, 1006 (1954).
101. В. А. Плотников, И. Б. Бармашенко, Зап. Ин-та химии АН УССР, **5**, 363 (1938).
102. И. Л. Кацнельсон, Х. М. Айзенберг, Там же, **5**, 137 (1938).
103. Е. Я. Горенбейн, Наук. зап. КДУ, **1936**, № 2, 115.
104. С. И. Якубсон, М. А. Абрамова, Укр. хим. журн., **15**, 362 (1949).
105. Н. С. Brown, W. J. Wallace, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6268 (1953).
106. О. Maass, J. Russell, Там же, **40**, 1561 (1918).
107. О. Maass, E. H. Boomer, D. H. Morrisson, Там же, **45**, 1433 (1923).
108. J. Kablukoff, Ztschr. phys. Chem., **4**, 429 (1889).
109. E. H. Archibald, D. McIntosh, B. D. Steele, Trans. roy. Soc., **A205**, 99 (1905).
110. Я. А. Фиалков, К. Я. Каганская, ЖОХ, **16**, 1961 (1946).
111. Я. А. Фиалков, О. И. Шор, ЖОХ, **19**, 1197, 1787 (1949).
112. L. Bruner, A. Galecki, Ztschr. phys. Chem., **84**, 515 (1913).
113. Я. А. Фиалков, К. Я. Каганская, ЖОХ, **18**, 289 (1948).
114. Я. А. Фиалков, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 972.
115. C. M. Fontana, R. I. Herold, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2881 (1948).
116. H. S. Brown, H. Pearsall, L. P. Eddy, Там же, **72**, 5347 (1950).
117. H. S. Brown, H. Pearsall, Там же, **73**, 4681 (1951).
118. R. L. Richardson, S. W. Benson, Там же, **73**, 5096 (1951).
119. В. А. Плотников, В. А. Кикец, Л. О. Король, Зап. Ин-та химии АН УССР, **2**, 235 (1935).
120. А. И. Шатенштейн, К. И. Жданова, В. М. Басманова, ЖОХ, **31**, 250 (1961).
121. О. К. Кудра, Н. И. Терновская, Укр. хим. журн., **27**, 612 (1961).
122. Н. И. Терновская, О. К. Кудра, Там же, **27**, 615 (1961).
123. В. А. Плотников, И. М. Подорван, Зап. Ин-та химии АН УССР, **3**, 159 (1936).
124. В. А. Плотников, Е. Я. Горенбейн, ЖОХ, **5**, 1108 (1935).
125. В. А. Плотников, З. А. Янкелевич, И. А. Шека, ЖОХ, **3**, 802 (1933).
126. В. А. Плотников, В. И. Михайловская, Зап. Ин-та химии АН УССР, **4**, 122 (1937).
127. В. А. Плотников, Е. Я. Горенбейн, Там же, **3**, 471 (1936).
128. Е. Я. Горенбейн, М. А. Абрамова, ЖОХ, **20**, 749 (1950).
129. С. И. Якубсон, М. А. Абрамова, Укр. хим. журн., **17**, 902 (1951).
130. М. Е. Лернер, О. К. Кудра, Там же, **26**, 719 (1960).
131. Г. Г. Густавсон, ЖРФХО, **10**, 296, 390 (1878).
132. В. В. Неминский, В. А. Плотников, ЖРФХО, **40**, 391 (1908).
133. В. А. Плотников, ЖФХО, **40**, 1247 (1908).
134. В. А. Плотников, Д. П. Зосимович, Е. И. Кириченко, Зап. Ин-та химии АН УССР, **4**, 15 (1937).
135. J. F. Norris, D. Rubinstein, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1163 (1939).
136. J. F. Norris, J. N. Ingraham, Там же, **62**, 1298 (1940).
137. J. F. Norris, J. E. Wood, Там же, **62**, 1428 (1940).
138. Б. В. Волков, ЖПХ, **34**, 456 (1961); **35**, 1136 (1962).
139. П. Ф. Калюжная, Укр. хим. журн., **18**, 661 (1952).
140. В. А. Плотников, С. И. Якубсон, ЖРФХО, **62**, 989 (1930).
141. П. Ф. Калюжная, Д. П. Зосимович, Укр. хим. журн., **21**, 27 (1955).
142. В. А. Плотников, З. А. Янкелевич, ЖОХ, **3**, 208 (1933).
143. F. H. Hurley, T. P. Wier, J. Electrochem. Soc., **98**, 203, 207 (1951).
144. T. P. Wier, F. H. Hurley, Ам. пат. 2446349, авг. 3, 1948; С. А., **42**, 7645b, e (1948).
145. D. B. Keyes, T. E. Phipps, W. Klabunde, Ам. пат. 1911122, май 23, 1933; С. А., **27**, 3885 (1933).
146. С. И. Якубсон, ЖРФХО, **57**, 276 (1925).
147. K. Bonitz, Ber., **88**, 742 (1955).
148. F. Hein, F. Petzchner, K. Wagler, F. A. Segitz, Ztschr. anorg. Chem., **141**, 161 (1924).
149. F. Hein, H. Pauling, Ztschr. phys. Chem., **A 165**, 338 (1933). Ztschr. Elektrochem., **39**, 537 (1933).

150. K. Ziegler, E. Holzkamp, R. Köster, H. Lehmkuhl, *Angew. Chem.* **67**, 213 (1955).
151. K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl. Пат. ФРГ 931107, авг. 1, 1955; С. А., 52, 14654с (1958).
152. K. Ziegler, Пат. ФРГ 925348, март 21, 1955; С. А., 52, 14654с (1958).
153. K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl, Пат. ГДР, 13383, июнь 25, 1957; РЖХим., 1958, 37135.
154. K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl, K. Reinert, *Lieb. Ann.* **629**, 33 (1960).
155. K. Ziegler, Франц. пат. 1134858, апр. 18, 1957; С. А., 51, 8556е (1957).
156. Л. И. Захаркин, И. М. Хорлина, *ЖОХ*, **30**, 1926 (1960).
157. R. Köster, W. R. Kroll, *Lieb. Ann.*, **629**, 50 (1960).
158. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, *ДАН*, **128**, 309 (1959).
159. K. Ziegler, H. Lehmkuhl, E. Lindner, *Ber.*, **92**, 2320 (1959).
160. K. Ziegler, H. Lehmkuhl, *Angew. Chem.*, **67**, 424 (1955).
161. K. Ziegler, H. Lehmkuhl, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **283**, 414 (1956).
162. K. Ziegler, K. Ruthard, Пат. ФРГ 1025955, март 13, 1958; С. А., 54, 10598d (1960).
163. K. Ziegler, Англ. пат. 813446, май 5, 1959; С. А., 53, 13845е (1959); Ам. пат. 2849349, С. А., 52, 19691d (1958).
164. K. Ziegler, Англ. пат. 848364, сент. 14, 1960; С. А., 55, 5199i (1961).
165. B. E. Roetheli, J. B. Simpson, Англ. пат. 797093, июнь 25, 1958; С. А., 53, 930b (1959).
166. E. B. Baker, H. H. Sisler, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4828 (1953).
167. Selected values of chemical thermodynamic properties, Circular NBS 500, 1952.
168. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Ша-мовский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анваер, Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
169. СТЭ, т. 5, 1930.
170. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
171. M. H. Dilke, D. D. Eley, M. G. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 261 (1950).
172. В. А. Плотников, Р. Г. Вайсберг, Зап. Ин-та химии АН УССР, **7**, 71 (1941).
173. M. H. Dilke, D. D. Eley, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2601.
174. D. D. Eley, H. Watts, Там же, **1952**, 1914.
175. Н. Н. Лебедев, *ЖФХ*, **22**, 1505 (1948).
176. Н. Н. Лебедев, *ЖОХ*, **21**, 1788 (1951).
177. В. А. Плотников, С. И. Якубсон, *ЖФХ*, **12**, 113 (1938).
178. R. E. Van Dyke, H. E. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2022 (1951).
179. Е. Я. Горенбейн, П. И. Смоленцев, *Укр. хим. журн.*, **17**, 149 (1951).
180. Е. Я. Горенбейн, *Ж. неорг. химии*, **4**, 1643 (1959).
181. Е. Я. Горенбейн, П. И. Смоленцев, *Укр. хим. журн.*, **16**, 682 (1950).
182. R. Müller, *Ztschr. anorg. Chem.*, **156**, 65 (1926).
183. R. Müller, F. Bauer, *Ztschr. Elektrochem.*, **35**, 240 (1929).
184. В. А. Плотников, С. С. Баясный, *ЖОХ*, **1**, 823 (1931).
185. И. С. Морозов, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1920.
186. В. А. Плотников, С. И. Якубсон, Зап. Ин-та химии АН УССР, **5**, 119 (1938).
187. С. И. Якубсон, Там же, **7**, 17 (1940).
188. В. А. Плотников, С. И. Якубсон, Там же, **4**, 115 (1937).
189. A. W. Laubengayer, W. F. Gillian, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 477 (1941).
190. K. Ziegler, H. Hoberg, *Ber.*, **93**, 2938 (1960).
191. А. Н. Несмеянов, О. В. Ногина, В. А. Дубовицкий, *ДАН*, **134**, 1363 (1960).
192. E. Wiberg, R. Uson, С. А., **47**, 3743d (1953).
193. N. C. Baenziger, *Acta crystallogr.*, **4**, 216 (1951).
194. Л. А. Казидына, С. В. Пасынkevич, О. А. Реутов, *ДАН*, **141**, 624 (1961).
195. L. D'or, J. Fuger, *Bull. Soc. roy. sci. Liege*, **25**, 14 (1956).
196. G. Jander, K. Kraficzuk, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **283**, 217 (1956).
197. Н. А. Измайлов, *Электрохимия растворов*, Изд. Харьковского ун-та 1959.
198. Краткий справочник физико-химических величин, Госхимиздат, Л., 1957.
199. M. J. S. Dewar, *Disc. Faraday Soc.*, **1947**, № 2, 50.
200. E. Van Dyke, C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2694 (1949).
201. Г. Г. Густавсон, *ЖРФХО*, **17**, 57 (1885).
202. С. И. Якубсон, Зап. ин-та химии АН УССР, **7**, 13 (1940).
203. A. Wohl, E. Wertuprogisch, *Ber.*, **64**, 1357 (1931).
204. R. Dautel, *Ztschr. Elektrochem.*, **62**, 1139 (1958).
205. Е. А. Шугам, Л. М. Школьников, *ДАН*, **133**, 386 (1960).
206. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, *ЖОХ*, **18**, 1766 (1948).
207. З. А. Шека, в сб. Работы по химии растворов и комплексных соединений, Изд. АН УССР, Киев, 1954, стр. 113.
208. Ю. Баймаков, В. Шеломов, *Труды ЛТИ*, **1**, 1 (1938).

209. В. А. Избеков, Зап. н.-д. кафедры химии, **1**, 3 (1928).
210. W. Strohmeier, F. Seifert, Ztschr. Elektrochem., **63**, 683 (1959).
211. Н. Н. Лебедев, Усп. химии, **21**, 1399 (1952).
212. Е. А. Укше, ЖФХ, **34**, 259 (1960).
213. А. И. Крягова, ЖПХ, **21**, 561 (1948).
214. E. V. Baker, H. H. Sisler, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5193 (1953).
215. Н. А. Брежнева, С. З. Рогинский, А. И. Шилинский, ЖФХ, **10**, 367 (1937).
216. F. Fairbrother, J. Chem. Soc., **1941**, 293.
217. F. L. J. Sixma, H. Hendriks, D. Holtzapffel, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **75**, 127 (1955).
218. А. И. Шатенштейн, К. И. Жданова, В. М. Басманова, ДАН, **133**, 1117 (1960).
219. К. И. Жданова, В. М. Басманова, А. И. Шатенштейн, ЖОХ, **31**, 2134 (1961).
220. F. Fairbrother, J. Chem. Soc., **1945**, 503.
221. А. П. Баталов, И. А. Коршунов, Труды по химии и химич. технологии, **3**, 501 (1960).
222. А. П. Баталов, И. А. Коршунов, ЖОХ, **31**, 1649 (1961).
223. А. П. Баталов, И. А. Коршунов, ДАН, **136**, 93 (1961).
224. А. П. Баталов, И. А. Коршунов, Труды по химии и химич. технологии, **3**, 495 (1960).
225. A. Streitwieser, Chem. Rev., **56**, 571 (1956).
226. J. L. Franklin, Trans. Faraday Soc., **48**, 443 (1952).
227. G. Jander, K. Krafczyk, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **282**, 121 (1955).
228. З. А. Шека, И. А. Шека, ЖФХ, **23**, 1275 (1949).
229. А. И. Китова, Я. М. Варшавский, ДАН, **135**, 1395 (1960).
230. А. И. Шатенштейн, К. И. Жданова, Л. Н. Виноградов, В. Р. Калиначенко, ДАН, **102**, 779 (1955).
231. Я. А. Фналков, З. А. Фокина, Ж. неорг. химии, **4**, 2611, 2752 (1959); Укр. хим. журн., **25**, 288 (1959).
232. Е. Я. Горенбейн, Зап. Ин-та химии АН УССР, **7**, 213 (1940); Укр. хим. журн., **25**, 301 (1959); ЖФХ, **35**, 492 (1961).
233. Е. Я. Горенбейн, П. И. Смоленцев, Укр. хим. журн., **28**, 185 (1962).
234. И. С. Бигич, О. С. Король, Научн. тр. Полтавск. с.-х. ин-та, **9**, 287 (1961).
235. H. Cordes, H. Roitger, Ztschr. Elektrochem., **63**, 1030 (1959).
236. G. Allegra, G. Peregc, Acta Crystallogr., **16**, 185 (1963).

Институт электрохимии
АН СССР