

## 247. Constante diélectrique, indice de réfraction et densité des solutions diluées de $\text{Al}_2\text{Br}_6$ dans $\text{CS}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$

par **Desimir Janjic** et **Bernard-P. Susz**

(3 X 60)

### Introduction

L'existence de composés d'addition entre  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{Al}_2\text{X}_6$  ( $\text{X} = \text{halogène}$ ) a été envisagée à la suite de la synthèse d'alcoylation de FRIEDEL-CRAFTS. GUSTAVSON<sup>1)</sup> fut le premier à étudier l'action de  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  sur  $\text{C}_6\text{H}_6$  en faisant passer un courant de HBr sec dans une solution de  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  dans le benzène; il a cru préparer ainsi un composé  $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_6$ , formant une huile rougeâtre à la température ordinaire. Répétant ces expériences, MENSHTUKIN<sup>2)</sup> constata que la composition de la couche huileuse varie avec le temps et la température et qu'elle ne renferme pas le composé cité; il montra que l'introduction de HBr dans le mélange  $\text{Al}_2\text{Br}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$  ne conduit pas au composé binaire comme l'avait cru GUSTAVSON, mais forme des composés ternaires. Les travaux de NORRIS & INGAM<sup>3)</sup>, ELEY & KING<sup>4)</sup>, BROWN & WALLACE<sup>5)</sup> ont confirmé le point de vue de MENSHTUKIN. Pour étudier la formation de composés entre  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  et  $\text{C}_6\text{H}_6$  seuls, il faut donc travailler en l'absence de HBr et de l'humidité.

C'est ainsi que l'analyse thermique du système binaire  $\text{Al}_2\text{Br}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$  a permis à PLOTNIKOV & GRATSIAISKII<sup>6)</sup>, ELEY & KING<sup>4)</sup> et FAIRBROTHER & FIELD<sup>7)</sup> de découvrir un composé d'addition  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  sous forme de cristaux jaune-pâle, F. 37°. Cependant VAN DYKE<sup>8)</sup> attribue à ce même complexe une formule dimère, en se basant sur une étude cryoscopique des solutions diluées de bromure d'aluminium dans le benzène, étude qui, tout en lui permettant d'isoler le composé d'addition, le conduit à la formule  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  pour le bromure d'aluminium non complexé dans cette solution. Diverses méthodes physico-chimiques: réfraction moléculaire (KORSHAK et coll.<sup>9)</sup>, parachor (POPICK & LEHRMANN<sup>10)</sup>), ébullioscopie et cryoscopie (ULICH<sup>11)</sup> et NESPITAL<sup>12)</sup>), ont également permis de prouver que le bromure d'aluminium se présente essentiellement sous la forme dimère dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  lorsque sa concentration reste supérieure à une fraction molaire égale à 0,002; au-dessous de cette concentration, c'est la forme du monomère  $\text{AlBr}_3$  qui devient prédominante.

<sup>1)</sup> G. GUSTAVSON, *Ж 12*, 1 (1880); *Chem. Zbl.* 1880, 584; *J. prakt. Chem.* 42, 501 (1890).

<sup>2)</sup> B. N. MENSHTUKIN, *Ж 41*, 1089 (1909).

<sup>3)</sup> J. F. NORRIS & I. N. INGAM, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 1928 (1940).

<sup>4)</sup> D. D. ELEY & P. J. KING, *Trans. Farad. Soc.* 47, 1287 (1951).

<sup>5)</sup> H. C. BROWN & W. J. WALLACE, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 6265 (1953).

<sup>6)</sup> V. A. PLOTNIKOV & N. N. GRATSIAISKII, *Bull. Acad. Sci. U.R.R.S., Classe Sci. chim.* 101, 4 (1947).

<sup>7)</sup> F. FAIRBROTHER & K. FIELD, *J. chem. Soc.* 1956, 2614.

<sup>8)</sup> R. E. VAN DYKE, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 3619 (1950).

<sup>9)</sup> V. V. KORSHAK, N. N. LEBEDEV & S. D. FEDOSEEV, *Z. obšč. Chim.* 17, 575 (1947).

<sup>10)</sup> L. POPICK & A. LEHRMANN, *J. Amer. chem. Soc.* 61, 3237 (1939).

<sup>11)</sup> H. ULICH, *Z. physikal. Chem. (BODENSTEIN Festband)*, 423 (1931).

<sup>12)</sup> W. NESPITAL, *Z. physikal. Chem. B 16*, 153 (1932).

Signalons que par l'étude de la tension de vapeur du système binaire  $\text{Al}_2\text{Br}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$  BROWN & WALLACE<sup>5)</sup> ont montré qu'à  $17,7^\circ$  il se forme encore un autre complexe solide:  $\text{Al}_2\text{Br}_6, \text{C}_6\text{H}_6$ , déjà signalé par ELEY & KING<sup>4)</sup> qui affirment son existence en s'appuyant sur la bande d'absorption  $\lambda = 2875 \text{ \AA}$ , attribuée au transfert électronique  $\text{C}_6\text{H}_6, \text{Al}_2\text{Br}_6 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_6^+, \text{Al}_2\text{Br}_6^-$ , et pour laquelle la loi de BEER se vérifie.

Si FAIRBROTHER & FIELD<sup>7)</sup> ont confirmé les résultats d'ELEY & KING, LUTHER & POCKELS<sup>13)</sup>, par contre, nient absolument l'existence de tout complexe entre  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  en solution benzénique. Il est pourtant difficile de douter de l'existence de ces complexes, car on peut apporter encore bien d'autres preuves de leur formation, d'ordre expérimental aussi bien que théorique. C'est ainsi que TEREININ & YAROSLAVSKII<sup>14)</sup> avaient déjà signalé qu'en phase liquide une interaction existe entre  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ , décelée par l'étude du spectre d'absorption IR. Et ce fut surtout l'augmentation considérable de la polarisation moléculaire du bromure d'aluminium dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $P_{\text{AlBr}_3} \cong 550 \text{ cm}^3/\text{mole}$  pour dilution infinie) qui a conduit NESPITAL<sup>12)</sup>, ULICH & NESPITAL<sup>15)</sup> et FOURKY & RIZK<sup>16)</sup> à envisager l'existence d'un complexe  $\text{C}_6\text{H}_6, \text{AlBr}_3$ , de moment de dipôle très élevé ( $\mu = 4,89 \text{ D}^{15)}$  et  $\mu = 5,14 \text{ D}^{16)}$ , alors que le moment du bromure d'aluminium est nul dans  $\text{CS}_2$  pour toute concentration<sup>15)</sup>.

Ultérieurement, MULLIKEN<sup>17)</sup> a démontré par la théorie du transfert de charge que les complexes entre  $\text{C}_6\text{H}_6$  et le bromure d'aluminium peuvent exister, la liaison, à vrai dire labile, étant assurée par l'intermédiaire des électrons  $\pi$  du donneur aromatique sans que la molécule  $\text{C}_6\text{H}_6$  perde d'une manière appréciable son énergie de résonance. Cette nouvelle distribution des charges électriques négatives dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  était la cause principale du moment de dipôle élevé de  $\text{C}_6\text{H}_6, \text{AlBr}_3$ .

Nous avons alors voulu voir si cette interaction entre  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  se poursuit dans un dissolvant non-polaire tel que  $\text{CS}_2$ , que nous avons choisi parce que, d'une part, le dissolvant étant non-polaire, il n'exerce d'action ni sur  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\mu \text{ C}_6\text{H}_6 = 0$  dans  $\text{CS}_2^{18)}$  ni sur  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  ( $\mu \text{ AlBr}_3 = \mu \text{ Al}_2\text{Br}_6 = 0$  dans  $\text{CS}_2^{12)}$ ). Ce choix permet, d'autre part, de réaliser une solution homogène, contenant simultanément  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  et  $\text{C}_6\text{H}_6$ , où le rapport  $X = \text{moles Al}_2\text{Br}_6/\text{moles C}_6\text{H}_6$  peut s'élever jusqu'à  $1/2$ , alors que ce rapport ne peut dépasser  $0,125$  en l'absence de  $\text{CS}_2$  et à la température de  $20^\circ$ . Quant à la méthode de détection de l'interaction entre  $\text{C}_6\text{H}_6$  et le bromure d'aluminium dans  $\text{CS}_2$ , nous avons utilisé la mesure de la constante diélectrique  $\epsilon$  de ces solutions, en raison de la forte polarité des complexes mentionnés plus haut.

### Partie expérimentale

1. *Purification des produits utilisés.* — Bromure d'aluminium: SIEGFRIED, resublimé deux fois sous pression réduite à  $85^\circ$ , jusqu'à l'obtention d'un produit blanc; F.  $97,5^\circ$ . — Benzène: purifié d'abord selon HALLER & MICHEL<sup>19)</sup> et ensuite selon SCHUPP & MECKE<sup>20)</sup> et MECKE & ROSSWOG<sup>21)</sup>.

<sup>13)</sup> H. LUTHER & G. POCKELS, Z. Elektrochem. 59, 159 (1955).

<sup>14)</sup> A. N. TEREININ & YAROSLAVSKII, Acta physicochim. U.R.R.S. 17, 240 (1942).

<sup>15)</sup> H. ULICH & W. NESPITAL, Z. Elektrochem. 37, 559 (1931).

<sup>16)</sup> A. R. FOURKY & H. A. RIZK, J. chem. Physics. 61, 801 (1952).

<sup>17)</sup> R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics. 56, 801 (1952).

<sup>18)</sup> G. BRIEGLEB, Z. physikal. Chem. B 16, 276 (1932).

<sup>19)</sup> M. HALLER & F. MICHEL, Bull. Soc. chim. France [3], 15, 1067 (1896).

<sup>20)</sup> R. SCHUPP & R. MECKE, Z. Elektrochem. 52, 55 (1948).

<sup>21)</sup> R. MECKE & K. ROSSWOG, Angew. Chem. 66, 75 (1954).

Tableaux I à III. *Résultats des mesures*Tableau I.  $K = {}^n\text{C}_6\text{H}_6/m\text{CS}_2 = 0,0533$ 

$X = \frac{{}^n\text{Al}_2\text{Br}_6}{{}^m\text{C}_6\text{H}_6}$	$\varepsilon_{12}$	$d_{12}$	$n_{\text{D}12}$	$P_{12}$	$P_{\text{m}(2)}$	$R_{12}$	$R_{\text{m}(2)}$
0,00000	2,6061	1,2333	1,6171	21,55	21,55	21,63	21,63
0,02062	2,6124	1,2382	1,6170	21,66	124,94	21,68	67,10
0,04118	2,6233	1,2430	1,6168	21,80	142,08	21,71	65,43
0,09145	2,6168	1,2550	1,6165	21,86	89,11	21,83	65,28
0,09173	2,6237	1,2550	1,6165	21,93	102,86	21,83	65,60
0,11942	2,6281	1,2615	1,6163	22,03	101,65	21,90	66,45
0,12301	2,6288	1,2623	1,6163	22,04	100,76	21,89	63,80
0,13744	2,6329	1,2657	1,6162	22,11	102,63	21,92	64,08
0,18519	2,6403	1,2770	1,6158	22,28	99,91	22,02	63,68
0,19768	2,6372	1,2880	1,6158	22,28	95,24	22,05	63,78
0,21433	2,6433	1,2839	1,6156	22,37	97,51	22,08	63,17
0,24181	2,6469	1,2904	1,6155	22,45	95,85	22,13	62,70
0,25816	2,6477	1,2942	1,6153	22,50	94,92	22,15	62,32
0,27830	2,6525	1,2990	1,6152	22,57	95,55	22,19	62,90
0,30693	2,6516	1,3057	1,6150	22,64	92,43	22,25	61,95
0,31515	2,6586	1,3077	1,6150	22,71	95,25	22,26	61,88
0,33455	2,6621	1,3122	1,6148	22,78	95,38	22,29	61,58
0,36124	2,6642	1,3186	1,6146	22,85	93,90	22,34	61,06
0,39676	2,6651	1,3269	1,6144	22,93	91,42	22,40	60,75
0,44052	2,6730	1,3373	1,6141	23,08	91,59	22,47	60,29
0,47636	2,6808	1,3457	1,6139	23,22	92,27	22,53	59,90
0,47959	2,6760	1,3465	1,6138	23,18	90,12	22,54	59,87
0,49065	2,6804	1,3491	1,6138	23,24	91,05	22,56	59,84
0,52432	2,6769	1,3570	1,6135	23,27	88,06	22,61	59,50
0,61454	2,6869	1,3665	1,6133	23,42	88,98	22,66	58,82
0,65435	2,7087	1,3877	1,6127	23,77	90,78	22,79	57,76

Tableau II.  $K = {}^n\text{C}_6\text{H}_6/m\text{CS}_2 = 0,10288$ 

$X = \frac{{}^n\text{Al}_2\text{Br}_6}{{}^m\text{C}_6\text{H}_6}$	$\varepsilon_{12}$	$d_{12}$	$n_{\text{D}12}$	$P_{12}$	$P_{\text{m}(2)}$	$R_{12}$	$R_{\text{m}(2)}$
0,00000	2,5848	1,2068	1,6083	21,86		21,87	
0,02218	2,5993	1,2160	1,6081	22,09	133,14	21,97	69,77
0,07099	2,6182	1,2361	1,6077	22,48	116,76	22,07	52,78
0,10772	2,6478	1,2513	1,6074	22,92	127,30	22,33	68,20
0,14271	2,6344	1,2657	1,6070	22,94	103,93	22,46	66,53
0,17362	2,6414	1,2785	1,6068	23,21	106,68	22,57	65,85
0,21699	2,6504	1,2964	1,6064	23,37	98,14	22,72	64,79
0,23045	2,6491	1,3019	1,6063	23,41	95,59	22,77	64,72
0,27575	2,6735	1,3206	1,6059	23,80	99,28	22,92	63,64
0,30669	2,6780	1,3334	1,6056	23,97	97,74	23,04	63,76
0,34625	2,6823	1,3497	1,6053	24,12	94,15	23,13	62,10
0,34972	2,6980	1,3512	1,6052	24,45	100,21	23,30	65,30
0,43928	2,7159	1,3881	1,6044	24,69	94,12	23,35	59,70
0,46821	2,7133	1,4001	1,6042	24,78	91,61	23,45	59,62
0,51272	2,7029	1,4184	1,6038	24,81	86,45	23,56	58,92
0,54392	2,7303	1,4313	1,6035	25,14	89,88	23,63	58,23
0,54394	2,7369	1,4313	1,6035	25,21	91,04	23,62	58,20

– *Sulfure de carbone*: purifié selon PESTEMER<sup>22)</sup>, puis fractionné deux fois sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et desséché ensuite pendant 24 h dans l'appareil décrit par SCHUPP & MECKE. – *Chlorobenzène*: MERCK, purifié selon MECKE & ROSSWOG;  $n_D^{20} = 1,5248$ .

2. *Préparation des solutions*. Toutes les solutions ont été préparées dans des flacons ERLENMEYER rodés, «à l'abri de l'humidité», dans la cage à gants. Toutes les manipulations: remplissage du pycnomètre, de la cellule du dipôlémètre et de la cuve de chasse du réfractomètre d'ABBE, ont également été effectuées dans la cage. Chaque mesure de  $\epsilon$ , de  $d$  ou de  $n_D$  a été faite environ 10 min après l'addition du Al<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> à la solution diluée de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> dans CS<sub>2</sub>, car l'expérience montre qu'un effet prolongé de la lumière (quelques heures) provoque l'altération de ces mélanges liquides.

Tableau III.  $K = {}^n\text{C}_6\text{H}_6/{}^m\text{CS}_2 = 0,17730$ 

$X = \frac{{}^n\text{Al}_2\text{Br}_6}{{}^m\text{C}_6\text{H}_6}$	$\epsilon_{12}$	$d_{12}$	$n_{D12}$	$P_{12}$	$P_m(2)$	$R_{12}$	$R_m(2)$
0,00000	2,5627	1,1751	1,5973	22,28		22,17	
0,02248	2,5797	1,1916	1,5966	22,56	106,87	22,28	54,88
0,04202	2,5884	1,2059	1,5961	22,76	99,27	22,38	56,40
0,06544	2,6059	1,2230	1,5954	23,06	102,20	22,48	54,67
0,10195	2,6202	1,2498	1,5943	23,38	95,17	22,63	53,11
0,11112	2,6263	1,2564	1,5940	23,48	95,40	22,67	52,60
0,12074	2,6250	1,2635	1,5937	23,52	91,87	22,71	52,30
0,13650	2,6346	1,2751	1,5932	23,68	91,96	22,76	51,75
0,14508	2,6320	1,2814	1,5930	23,69	88,50	22,77	50,55
0,16173	2,6451	1,2935	1,5925	23,90	90,43	22,85	50,76
0,18839	2,6542	1,3131	1,5917	24,09	88,07	22,91	50,00
0,19671	2,6599	1,3192	1,5914	24,29	92,14	23,05	53,03
0,23114	2,6586	1,3444	1,5904	24,30	82,48	23,05	48,55
0,23944	2,6608	1,3505	1,5902	24,35	81,93	22,03	48,11
0,27022	2,6799	1,3730	1,5893	24,65	82,93	23,15	47,22
0,27300	2,6934	1,3758	1,5891	24,78	85,57	23,15	47,01
0,32620	2,7087	1,4140	1,5876	25,10	82,61	23,27	45,75
0,33120	2,7104	1,4177	1,5874	25,13	82,30	23,27	45,48
0,36338	2,7078	1,4412	1,5865	23,90	53,47	22,19	21,23
0,38875	2,7078	1,4599	1,5857	25,27	76,32	23,36	43,84
0,41800	2,7305	1,4812	1,5848	25,55	77,57	23,40	43,01
0,44657	2,7448	1,5022	1,5840	25,81	76,39	23,44	42,37
0,46933	2,7401	1,5188	1,5833	25,76	75,00	23,46	41,71
0,48709	2,7427	1,5318	1,5828	25,82	78,06	23,48	41,34
0,52878	2,7618	1,5624	1,5815	27,82	97,43	25,07	61,61

3. *Mesure de la constante diélectrique ( $\epsilon$ )*: effectuée au moyen d'un dipôlémètre<sup>23)</sup>, la solution étant placée dans la cellule de mesure, dorée intérieurement, étanche, d'une capacité d'environ 4 ml et étalonnée préalablement à  $20^\circ \pm 0,02^\circ$  avec du benzène spécialement purifié ( $\epsilon^{20} = 2,2825$ ) et des solutions benzène-chlorobenzène fraîchement préparées, dont la constante diélectrique admise<sup>24)</sup> est:  $\epsilon^{20} = 2,2825 + 3,58 x$  ( $x$  = fraction molaire du chlorobenzène).

4. *Mesure de la densité des solutions ( $d$ )*: pycnomètre du type SPRENGEL-OSTWALD placé dans un thermostat constitué d'un récipient contenant de l'éthylène-glycol et d'un serpentin dans lequel circule de l'eau ( $\Theta = 20^\circ$ ) provenant d'un ultra-thermostat situé à l'extérieur de la cage.

5. *Mesure de l'indice de réfraction pour la raie D ( $n_D$ )*: effectuée au moyen d'un réfractomètre d'ABBE, placé à l'intérieur de la cage et équipé d'une cuve de chasse, reliée à l'ultra-thermostat situé à l'extérieur.

<sup>22)</sup> M. PESTEMER, Angew. Chem. 63, 118 (1951).

<sup>23)</sup> Dipôlémètre du type DM Ol WTW et cellules, don de la SOCIÉTÉ ACADÉMIQUE DE GENÈVE.

<sup>24)</sup> E. FREIBER, J. SCHURZ & H. KOREN, Mh. Chem. 82, 32 (1951).

6. *Résultats des mesures.* L'ensemble des valeurs expérimentales de  $\epsilon_{12}$ ,  $d_{12}$  et  $n_{D12}$  pour des solutions de  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  dans le mélange  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CS}_2$  à 20,0°, est consigné dans les colonnes 2, 3 et 4 des tableaux I, II et III; les quatre colonnes suivantes renferment les valeurs calculées de la polarisation et de la réfraction moléculaire des solutions ( $P_{12}$  et  $R_{12}$ ) et de  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  ( $P_{m(2)}$  et  $R_{m(2)}$ ), calculées à l'aide des équations:

$$P_{12} = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \cdot \frac{M_{12}}{d_{12}} = x_1 P_{m(1)} + x_2 P_{m(2)}$$

$$R_{12} = \frac{n_{D12}^2 - 1}{n_{D12}^2 + 2} \cdot \frac{M_{12}}{d_{12}} = x_1 R_{m(1)} + x_2 R_{m(2)}$$

$M_{12} = x_1 M_1 + x_2 M_2 =$  poids moléculaire de la solution ( $\text{Al}_2\text{Br}_6 + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CS}_2$ ).

$M_1 = x_{01} M_{01} + x_{02} M_{02} =$  poids moléculaire fictif du dissolvant ( $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CS}_2$ ) où l'on admet que:

$$K = \frac{\text{moles de } \text{C}_6\text{H}_6}{\text{moles de } \text{CS}_2} = \frac{n\text{C}_6\text{H}_6}{n\text{CS}_2}$$

n'est pas modifié par l'addition du dissous ( $\text{Al}_2\text{Br}_6$ ).

- $M_2 =$  poids moléculaire de  $\text{Al}_2\text{Br}_6$
- $M_{01} =$  poids moléculaire de  $\text{C}_6\text{H}_6$
- $M_{02} =$  poids moléculaire de  $\text{CS}_2$
- $x_1 =$  fraction molaire du dissolvant ( $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CS}_2$ )
- $x_2 =$  fraction molaire du dissous ( $\text{Al}_2\text{Br}_6$ )
- $x_{01} =$  fraction molaire de  $\text{C}_6\text{H}_6$
- $x_{02} =$  fraction molaire de  $\text{CS}_2$

### Discussion des résultats

#### I. Examen de la variation de $\epsilon_{12}$ , $d_{12}$ et $n_{D12}$ en fonction de $X = n\text{Al}_2\text{Br}_6/m\text{C}_6\text{H}_6$ .

Lorsqu'on ajoute  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  dans  $\text{CS}_2$  seul, la constante diélectrique varie linéairement (fig. 1), mais les diagrammes (fig. 2) qui représentent la variation de la constante diélectrique  $\epsilon_{12}$  des solutions de  $\text{C}_6\text{H}_6$  dans  $\text{CS}_2$ , enrichies par des quantités croissantes de  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ , présentent les caractères suivants:

- 1) la variation non linéaire de  $\epsilon_{12}$  en fonction de  $X$ ,
- 2) la grande ressemblance de l'allure de ces courbes entre elles pour différentes concentrations de  $\text{C}_6\text{H}_6$  vis-à-vis de  $\text{CS}_2$ ,
- 3) l'existence de deux «paliers» et d'un minimum caractéristiques sur chacune d'elles, correspondant aux mêmes valeurs du rapport  $X = n\text{Al}_2\text{Br}_6/n\text{C}_6\text{H}_6$ , le premier «palier» étant d'autant plus marqué que le rapport  $X$  est plus élevé,
- 4) et, surtout, le fait que la fin de ces paliers, ainsi que le point minimum, correspondent précisément à des valeurs simples du rapport  $X$ , soit à des rapports formés de petits nombres entiers (Tabl. IV).

Tableau IV. Particularités sur les courbes  $\epsilon_{12} = f(X)$

Paliers et minimum . . . . .	$X = \frac{n\text{Al}_2\text{Br}_6}{n\text{C}_6\text{H}_6}$
Fin du premier palier . . . . .	$1/4$
Fin du deuxième palier . . . . .	$3/8$
Point minimum . . . . .	$1/2$

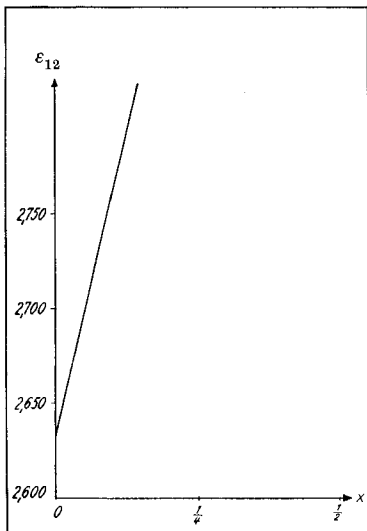


Fig. 1. Constante diélectrique ( $\epsilon_{12}$ ) de  $Al_2Br_6$  dans  $CS_2$  en fonction de la fraction molaire  $x$  de  $Al_2Br_6$

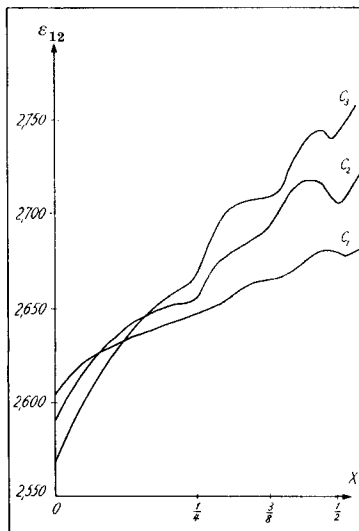


Fig. 2. Constante diélectrique ( $\epsilon_{12}$ ) des solutions diluées de  $Al_2Br_6$  dans  $CS_2 + C_6H_6$  en fonction de  $X = \text{moles } Al_2Br_6 / \text{moles } C_6H_6$

$C_1$  ( $K = 0,0533$  Tabl. I)

$C_2$  ( $K = 0,1029$  Tabl. II)

$C_3$  ( $K = 0,1773$  Tabl. III)

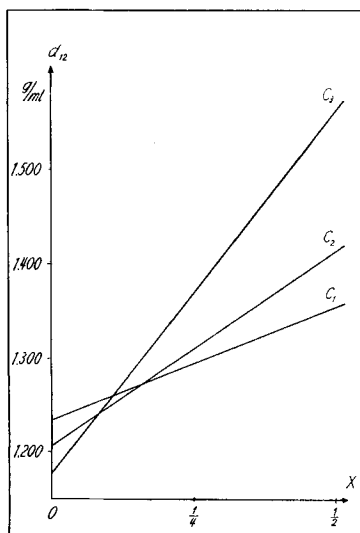


Fig. 3. Densité ( $d_{13}$ ) des solutions diluées de  $Al_2Br_6$  dans  $CS_2 + C_6H_6$  en fonction de

$X = \text{moles } Al_2Br_6 / \text{moles } C_6H_6$

$C_1$  ( $K = 0,0533$  Tabl. I)

$C_2$  ( $K = 0,1029$  Tabl. II)

$C_3$  ( $K = 0,1773$  Tabl. III)

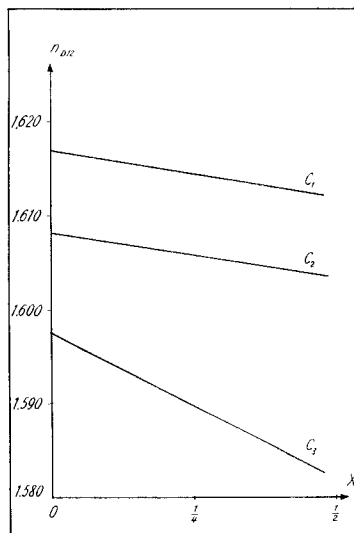


Fig. 4. Indice de réfraction ( $n_{D12}$ ) des solutions de  $Al_2Br_6$  dans  $CS_2 + C_6H_6$  en fonction de

$X = \text{moles } Al_2Br_6 / \text{moles } C_6H_6$

$C_1$  ( $K = 0,0533$  Tabl. I)

$C_2$  ( $K = 0,1029$  Tabl. II)

$C_3$  ( $K = 0,1773$  Tabl. III)

Si les courbes  $\varepsilon_{12} = f(X)$  (fig. 2) relatives à toutes nos solutions présentent ces particularités remarquables (paliers et point minimum), nous constatons en revanche que la densité  $d_{12}$  (fig. 3) et l'indice de réfraction  $n_{D12}$  (fig. 4) varient linéairement en fonction de  $X$ .

L'interprétation de nos résultats expérimentaux pourrait être basée sur les conclusions qu'ont tirées de recherches analogues PANDE & BHATNAGAR<sup>25)</sup> et GORENBEIN<sup>26)</sup>. Ces auteurs ont, en effet, observé des variations de même nature de la viscosité de solutions de  $SrX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) dans un mélange liquide urée-eau de composition fixe (P. & B.) ou de la conductibilité électrique spécifique de solutions de  $Al_2Br_6$  dans un mélange nitrobenzène-dibromoéthane de composition également fixe (G.). Ils pensent avoir des raisons suffisantes pour en déduire l'existence de composés d'addition de  $SrX_2$  avec l'urée et de  $Al_2Br_6$  avec le nitrobenzène. Remarquons que la densité des solutions qui viennent d'être citées à propos du système  $SrX_2 +$  urée + eau varie aussi linéairement avec le rapport  $X =$  moles d'urée/moles de  $SrX_2$  et que cette différence de comportement de  $d_{12}$  et de  $\varepsilon_{12}$  se trouve ainsi confirmée pour plusieurs systèmes ternaires.

**II. Réfraction moléculaire  $R_{m(2)}$  de  $Al_2Br_6$  et interaction entre  $Al_2Br_6$  et  $C_6H_6$  dans  $CS_2$ .** – Les tableaux I, II et III montrent que cette grandeur, calculée selon:  $R_{m(2)} = (R_{12} - x_1 R_{m(1)})/x_2$ , varie en fonction de la concentration de  $Al_2Br_6$  lorsque ce composé est ajouté à un mélange de rapport constant  $K =$  moles de  $C_6H_6$ /moles de  $CS_2 = {}^n C_6H_6 / {}^m CS_2$ .

Or, ULICH & NESPITAL<sup>15)</sup> avaient constaté que la polarisation moléculaire  $P_{m(2)}$  de  $Al_2Br_6$  dissous dans  $CS_2$  garde une valeur constante dans le domaine de concentration  $x = 0,005$  à  $0,1$ . Ils ont calculé également que le moment de dipôle de  $Al_2Br_6$  dans  $CS_2$  est nul pour les mêmes concentrations. On peut donc admettre que le sulfure de carbone est un dissolvant indifférent pour  $Al_2Br_6$ . Nos résultats montrent au contraire que la réfraction moléculaire  $R_{m(2)}$ , soit la déformabilité électronique moyenne  $\alpha$  de  $Al_2Br_6$ , varie en fonction de sa concentration dans un mélange invariable  $C_6H_6 + CS_2$ . Une interaction entre  $Al_2Br_6$  et  $C_6H_6$  paraît dès lors bien établie.

**III. Polarisation moléculaire  $P_{m(2)}$  de  $Al_2Br_6$  dans  $CS_2 + C_6H_6$  et formation de composés d'addition entre  $Al_2Br_6$  et  $C_6H_6$  dans  $CS_2$ .** – Nous estimons que cette interaction entre  $C_6H_6$  et  $Al_2Br_6$  conduit bien à la formation de composés d'addition ayant un moment de dipôle non nul ( $\mu \neq 0$ ). En effet, si nous comparons pour une valeur donnée de  $X$  n'importe quelle valeur numérique de  $P_{m(2)}$  à celle de  $R_{m(2)}$  dans l'un des tableaux I, II ou III, nous obtenons *toujours* un nombre *positif* pour la polarisation d'orientation  $P_{02}$  de  $Al_2Br_6$  ( $P_{02} = P_{m(2)} + R_{m(2)}$ ). Il existe donc des composés polaires formés entre  $Al_2Br_6$  et  $C_6H_6$ . Le moment de dipôle qui pourrait en être déduit serait à vrai dire faible. Mais le fait de négliger la polarisation atomique et les erreurs d'expérience ne nous a pas paru néanmoins capable d'expliquer la présence d'un tel moment, qui peut atteindre  $\mu = 0,9$  Debye.

**IV. Polarisation totale  $P_{12}$  des solutions de  $Al_2Br_6$  dans  $C_6H_6 + CS_2$  et formation de composés d'addition entre  $Al_2Br_6$  et  $C_6H_6$  dans  $CS_2$ .** – Si nous examinons les courbes  $P_{12} = f(X)$  (fig. 5) relatives à toutes nos solutions, nous remarquons

<sup>25)</sup> C. S. PANDE & M. P. BHATNAGAR, Z. anorg. allg. Chem. 295, 138 (1958).

<sup>26)</sup> E. Ya. GORENBEIN, Ж, 24, 1710 (1954); Chem. Abstr. 49, 2925 (1955).

que la variation de  $P_{12}$  n'est pas linéaire, mais que l'allure de ces courbes présente une ressemblance d'autant plus marquée avec celles de  $\epsilon_{12} = f(X)$  (fig. 2) que le rapport  $K = {}^n\text{C}_6\text{H}_6/{}^m\text{CS}_2$  est plus grand. Cette variation analogue de  $P_{12}$  et de  $\epsilon_{12}$  avec  $X$  constitue, d'après nous, une raison supplémentaire, et d'ailleurs suffisante par elle-même, d'admettre l'existence de composés d'addition entre  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ . Il est en effet possible de déterminer, d'après la forme des courbes  $P_{12}$  en fonction

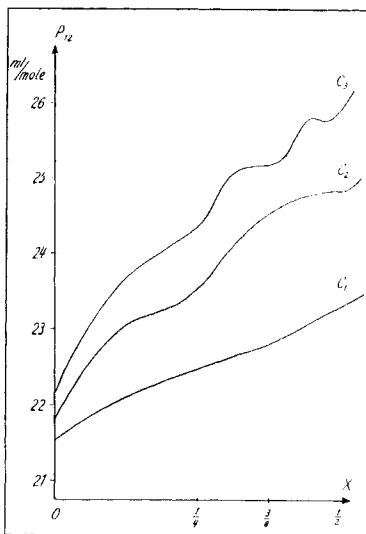


Fig. 5. Polarisation totale ( $P_{12}$ ) des solutions de  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  dans  $\text{CS}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$  en fonction de  $X = \text{moles } \text{Al}_2\text{Br}_6 / \text{moles } \text{C}_6\text{H}_6$   
 $C_1$  ( $K = 0,0533$  Tabl. I)  
 $C_2$  ( $K = 0,1029$  Tabl. II)  
 $C_3$  ( $K = 0,1773$  Tabl. III)

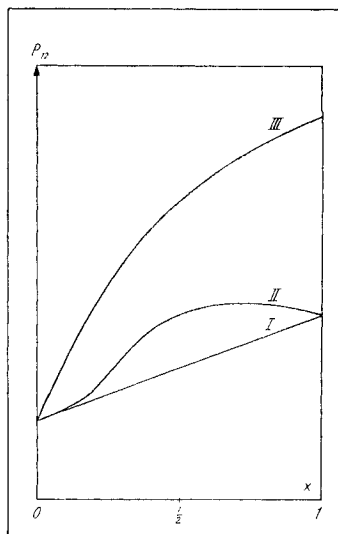


Fig. 6  
Types de courbes de polarisation totale  $P_{12}$

de la concentration d'un dissous dans un dissolvant non-polaire, si ce dissous est polaire et, dans l'affirmative, de quelle manière se produit une association dipôle-dipôle. Rappelons qu'il peut exister trois types des courbes de polarisation totale  $P_{12}$  en fonction de la concentration<sup>27)</sup> (fig. 6):

*Type I.* Solutions d'un dissous de moment de dipôle faible ou nul dans un dissolvant non polaire:  $P_{12}$  varie linéairement avec la fraction molaire  $x$  du dissous. Ex.:  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  dans  $\text{CS}_2$ .

*Type II.* Solutions d'un dissous polaire dont les molécules s'associent selon le schéma II:  $+ \text{---} - + \text{---} -$  Ex.:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  dans  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

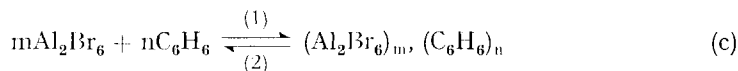
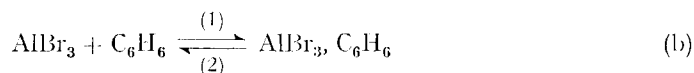
*Type III.* Solutions d'un dissous de fort moment de dipôle dans un dissolvant non-polaire:  $P_{12}$  croît *continuellement* avec la concentration. Les molécules du dissous s'associent selon le schéma III:  $+ \text{====} -$  Ex.: nitrobenzène dans  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Pour expliquer l'allure de nos courbes expérimentales  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  de  $P_{12}$  en fonction de  $X$  (fig. 5) nous faisons les hypothèses suivantes. Nous attribuons la

<sup>27)</sup> J. R. PARTINGTON, An advanced Treatise on Physical Chemistry, vol. V, p. 376-384.



variation de  $P_{12}$  en fonction de  $X$  au fait qu'il se forme successivement plusieurs composés polaires lors de l'addition progressive du bromure d'aluminium au mélange  $\text{CS}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ . L'apparition de chacun de ces composés, dont les molécules s'associent selon le schéma II ou III, est indiquée par une forte augmentation de  $P_{12}$ , d'où un ou plusieurs «arceaux» composant chaque courbe. L'ensemble de ces arceaux sur une même courbe ne fait que traduire graphiquement les trois équilibres chimiques:



1° *Déplacement des équilibres dans l'intervalle de  $X = 0$  à  $X = 1/4$ .* L'équilibre (a) se déplace dans le sens (1) (ULICH<sup>11</sup>) et NESPITAL<sup>12</sup>) lorsque la concentration en bromure d'aluminium diminue dans  $\text{C}_6\text{H}_6$ . En même temps, la polarisation moléculaire du dissous augmente considérablement ce qui a conduit NESPITAL<sup>12</sup>), ULICH & NESPITAL<sup>15</sup>) et FOURKY & RIZK<sup>16</sup>) à envisager l'existence du complexe  $\text{AlBr}_3, \text{C}_6\text{H}_6$  de moment de dipôle élevé ( $\mu \cong 5 \text{ D}$ ). Ainsi, dès qu'on ajoute du bromure d'aluminium à n'importe lequel de nos trois mélanges  $\text{CS}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ , il se forme surtout le composé polaire  $\text{AlBr}_3, \text{C}_6\text{H}_6$  dont l'association dipôle-dipôle selon le schéma III  $\text{---} \text{---} \text{---}$  explique l'allure initiale des trois courbes  $P_{12}$ . A mesure qu'on poursuit l'addition du bromure d'aluminium, l'équilibre (a) se déplace dans le sens (2), ce qui entraîne l'équilibre (b) à se déplacer aussi dans le sens (2), donc au préjudice de la concentration du premier complexe formé, ce qui se traduit graphiquement par une sorte de «palier» qui interrompt le premier arceau des courbes  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$  (fig. 5).

2° *Déplacement des équilibres dans l'intervalle de  $X = 1/4$  à  $X = 1/2$ .* Dès que  $X$  a atteint la valeur  $1/4$ , le bromure d'aluminium, ajouté à nos solutions, se trouve sous sa forme dimère. Le mode d'action de ce dimère sur  $\text{C}_6\text{H}_6$ , le nombre des composés polaires différents qui en résultent et leur type d'association II ou III, ne dépendent apparemment que de la concentration du benzène dans le mélange de départ. Prenons pour exemple le cas de la solution  $K = 0,17730$  (courbe  $\text{C}_3$ , fig. 5). Lors que nous avons ajouté du bromure d'aluminium en quantité suffisante pour que  $X$  soit égal à  $1/4$ , une forte interaction se produit entre  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  et  $\text{C}_6\text{H}_6$ , dont le résultat est la formation d'un deuxième complexe. L'équilibre (c) se déplace dans le sens (1) et la polarisation totale  $P_{12}$  commence aussitôt à croître rapidement. Une fois dépassée la valeur  $X = 1/3$ , toute addition de  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  provoque un accroissement très faible de  $P_{12}$  («palier»), et cela jusqu'à ce que l'on ait atteint  $X = 3/8$  environ. L'allure de la courbe  $\text{C}_3$  comprise entre  $X = 1/4$  et  $X = 3/8$  (fig. 5) est du type II. Mais lorsque  $X$  atteint la valeur  $3/8$ ,  $P_{12}$  croît de nouveau très rapidement; un troisième complexe se forme alors à son tour et ses molécules s'associent selon le type II, puisque  $P_{12}$  décrit sur  $\text{C}_3$  entre  $X = 3/8$  et  $X = 1/2$  un arceau du type II. La formation de ce troisième complexe paraît être limitée par l'apparition d'un nouveau complexe dès que  $X$  atteint la valeur  $1/2$ , valeur au delà de laquelle nous n'avons pas de mesures

expérimentales. L'ensemble des équilibres chimiques qui ont eu lieu dans l'intervalle de  $X = 1/4$  à  $X = 1/2$  peut être représenté par une seule équation (c).

KORSHAK, LEBEDEV & FEDOSEEV<sup>9)</sup> sont arrivés à la conclusion qu'un équilibre tel que (c) ne peut être déplacé que faiblement dans le sens (1), d'après les résultats obtenus au cours d'une étude sur la détermination de la réfraction moléculaire de  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  seul. D'après ces auteurs, il se formerait plusieurs solvats de  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  dont ils n'ont pas pu préciser la composition. Nous pensons que la valeur du rapport  $m/n$  dépend de la concentration en  $\text{C}_6\text{H}_6$  dans le mélange  $\text{CS}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ . ELEY & KING<sup>4)</sup>, en étudiant l'absorption dans l'UV. des solutions benzéniques de  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ , ont signalé la formation d'un composé  $\text{Al}_2\text{Br}_6 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_{n \neq 1}$ .

A la suite de notre étude, nous ne pouvons donner la composition de chaque complexe, excepté pour  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ . Il est cependant possible d'affirmer que ces complexes se manifestent toutes les fois que l'on trouve une brusque augmentation de la polarisation totale  $P_{12}$  des solutions, soit pour des valeurs simples du rapport  $X$ :  $1/4$  et  $1/2$  ( $K = 0,10288$ , courbe  $\text{C}_2$ ), soit pour  $X$ :  $1/4$ ,  $3/8$  et  $1/2$  ( $K = 0,17730$ , courbe  $\text{C}_3$ ).

Nous avons récemment étudié avec J. DELMAU et G. BÉNÉ<sup>28)</sup> la résonance nucléaire magnétique des solutions de  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  et  $\text{C}_6\text{H}_6$  dans  $\text{CS}_2$  préparées de la même manière et dans un domaine de concentrations identique à celui de la présente note. Les courbes où l'on a porté en ordonnée l'écart entre la raie de résonance protonique du benzène et celle du cycle du mésitylène en fonction de  $X = \text{moles } \text{Al}_2\text{Br}_6 / \text{moles } \text{C}_6\text{H}_6$ , présentent également une allure voisine de celle de  $P_{12}$ , avec des points d'inflexion qui nous paraissent liés à la formation des complexes cités plus haut. Ces points correspondent également aux valeurs simples de  $X$ , soit  $1/4$  et  $1/2$ .

Nous voyons donc qu'il est possible, en étudiant systématiquement la polarisation totale  $P_{12}$  et le déplacement d'une raie de résonance nucléaire magnétique, de mettre en évidence une interaction entre des corps tels que le bromure d'aluminium et le benzène. Mais dans une étude de ce genre, il faut que le dissolvant réponde aux trois conditions suivantes:

- 1) être non-polaire;
- 2) n'exercer aucune action sur les molécules individuellement dissoutes;
- 3) donner des solutions homogènes où le rapport moléculaire des deux espèces chimiques dissoutes puisse varier dans de larges limites.

#### SUMMARY

The authors have investigated the variation of the dielectric constant, the density and the refractive index of dilute solutions of  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  in  $\text{CS}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ , with molecular ratios 0,0533, 0,1029 and 0,1773 mole  $\text{C}_6\text{H}_6$ /mole  $\text{CS}_2$ .

It has been found that dielectric constant and calculated total polarisation  $P_{12}$  do not vary linearly as a function of the ratio  $X = \text{moles } \text{Al}_2\text{Br}_6 / \text{moles } \text{C}_6\text{H}_6$ ; the diagrams show characteristic deviations (maxima, minima and «steps»), which may be interpreted by the formation of several polar compounds between  $\text{C}_6\text{H}_6$  and  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ . This conclusion is supported by a previous study of the nuclear magnetic resonance of the same solutions.

Laboratoire de chimie physique,  
Université de Genève

<sup>28)</sup> D. JANJIC, J. DELMAU, B. SUSZ & G. BÉNÉ, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 250, 2889 (1960).