

3. S. Mizuguchi, *J. Electrochem. Soc. Japan*, **17**, 260 (1949).  
 4. C. L. Mantell, *Ind. Electrochemistry* (McGraw Hill, 1950), p. 111.  
 5. C. W. Nam, T. Sekine, *J. Electrochem. Soc. Japan*, **37**, 258 (1969).

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE  
 (Journal of the Korean Chemical Society)  
 Vol. 15, Number 5, 1971  
 Printed in Republic of Korea

## 니트로벤젠 용액 및 1, 2, 4-트리클로로벤젠 용액 내에서의 브롬화갈륨과 *n*-브롬화부틸과의 相互作用

權 五 千 · 金 洋 吉

漢陽大學校 化學科

(1971. 6. 2 접수)

## The Interaction of Gallium Bromide with *n*-Butyl Bromide in Nitrobenzene and in 1, 2, 4-Trichlorobenzene.

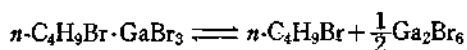
Oh Cheun Kwun and Yang Kil Kim

Department of Chemistry, Hanyang University

(Received June 2, 1971)

**Abstract** The solubilities of *n*-butyl bromide in nitrobenzene and in 1, 2, 4-trichlorobenzene have been measured at 19°, 25° and 40°C in the presence and absence of gallium bromide. When gallium bromide does not exist in the system, the solubility of *n*-butyl bromide in nitrobenzene is greater than in 1, 2, 4-trichlorobenzene, indicating a stronger interaction of *n*-butyl bromide with nitrobenzene than with 1, 2, 4-trichlorobenzene. In the presence of gallium bromide, complex of *n*-butyl bromide with gallium bromide, 1:1 complex,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ , is formed in the solution.

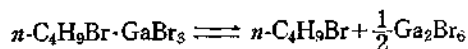
The instability constant *K* of the complex was evaluated.



The changes of enthalpy, free energy and entropy for the dissociation of the complex were also calculated.

**要 約** 니트로벤젠 및 1, 2, 4-트리클로로벤젠에서의 *n*-브롬화부틸의 용해도를 19°, 25°, 40°C에서 브롬화갈륨이 있을 때와 없을 때에 각각測定하여 보았다. 브롬화갈륨이 존재하지 않을 때에 니트로벤젠에서의 *n*-브롬화부틸의 용해도가 1, 2, 4-트리클로로벤젠에서 보다 더 큰점은 *n*-브롬화부틸과 니트로벤젠과의 相互作用이 1, 2, 4-트리클로로벤젠 보다 더 강하다는 것을 나타낸다.

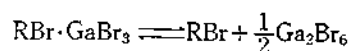
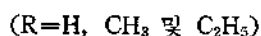
브롬화갈륨이 존재할 때에는 용액 내에서 *n*-브롬화부틸과 브롬화갈륨의 1:1 complex,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ 가 형성된다. 이 complex의 instability constant *K*를計算하였다.



또한 이 complex의 解離에 대한 엔탈피, 자유에너지 및 엔트로피도 산출하였다.

### 序 論

브롬화갈륨과 브롬화수소, 브롬화메칠 및 브롬화에틸과 사이의 니트로벤젠 용액 또는 1,2,4-트리클로로벤젠 용액에서의 상호작용에 관한 研究結果 19°C에서 다음과 같은 평형이 용액내에 存在함이 알려졌다.<sup>1,2</sup>



브롬화갈륨과 브롬화알킬 사이의 상호작용을 더욱 상세히 究明하기 위하여 브롬화부틸에까지도 연장시켜 볼 필요가 있다.

本 研究은 이 目的을 위하여 우선 니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠에 대한 *n*-브롬화부틸의 용해도를 브롬화갈륨이 있을때와 없을때의 두 경우에 대해서 各溫度(19°, 25°, 40°C)에서 測定하였다. 이 實驗結果로부터 이 錯物의 instability constant *K*를 구하였다.

*K*와 온도와의 관계로부터 이 錯物의 解離에 대한 엔탈피 변화를 구하고 또 각온도에서의 자유에너지변화 및 엔트로피변화를 계산하였다.

### 實 驗

物質의 精製 브롬화갈륨은 金屬갈륨과 液體브롬을 高眞空裝置안에서 직접 反應시키므로써 合成하였다.<sup>3</sup>

니트로벤젠(Reagent grade, Merck, Germany) 및 1,2,4-트리클로로벤젠, *n*-브롬화부틸(Special grade, Wako, Japan)은 無水鹽化칼슘으로 탈수한다음 Todd column(約 1m 길이를 glass helix로 채운것)에서 분별 증류하여 정제하였다.

實驗裝置 및 溶解度 測定 方法 本 研究에 사용한 實驗(眞空)裝置는 이미 發表된 論文<sup>1</sup>에 記述되어 있는 바와 같다. 니트로벤젠 또는 1,2,4-트리클로로벤젠에 대한 *n*-브롬화부틸의 溶解度

測定方法 및 브롬화갈륨이 이들 溶媒에 녹은 溶液에 대한 용해도 측정방법도 이미 발표된 論文<sup>1</sup>에 詳述되어 있으므로 여기서는 省略한다.

### 結果 및 考察

니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠에 대한 *n*-브롬화부틸의 溶解度 니트로벤젠 및 1,2,4-트리클로로벤젠에 대한 *n*-브롬화부틸의 용해도를 19°, 25°, 40°C에서 測定하였다. 즉, 一定量의 용매에 *n*-브롬화부틸을 加하여 가면서 그系の 壓

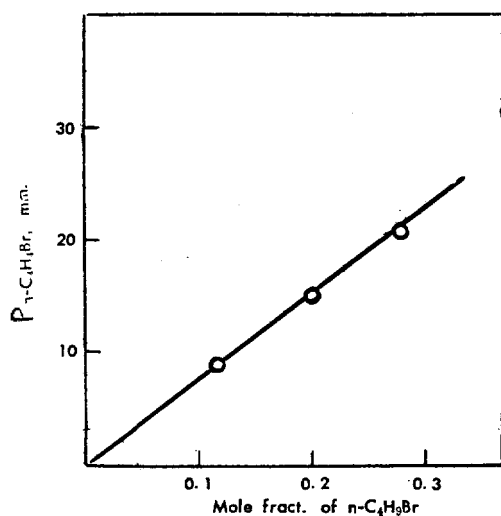


Fig. 1 Solubility of *n*-butyl bromide in nitrobenzene at 19°

力을 測定하고 *n*-브롬화부틸의 分壓을 용액중의 *n*-브롬화부틸의 物分率에 대하여 點示하므로써 Henry's law constant를 구하였다. 그 結果를 代表로 19°C의 것을 Fig. 1 및 2에 나타내었다. 그림에서 實驗值가 Henry's law를 만족함을 볼 수 있다. 各 溶媒에 대한 *n*-브롬화부틸의 Henry's law constant의 實測值 *K<sub>obs</sub>*와 理想溶液에

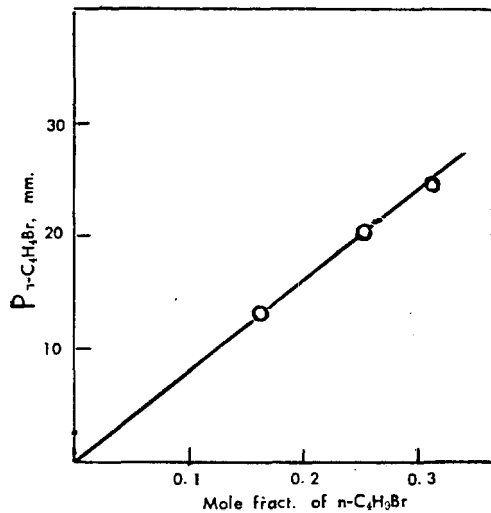


Fig. 2 Solubility of *n*-butyl bromide in 1,2,4-trichlorobenzene at 19°

대한 計算值  $K_{id}$ . 그리고 그의 比  $K_{obs.}/K_{id}$ .를 Table. I에 실었다.

$K_{id}$ .의 값은 *n*-브롬화부틸의 그 온도에서 갖는 蒸氣壓과 같다.

$K_{obs.}/K_{id}$ .의 比가 작을수록 *n*-브롬화부틸이 그 용매에 더 잘 녹는 것을 意味하며 따라서 *n*-브롬화부틸과 그 용매 사이의 상호작용이 더 세다는 것을 뜻한다. 그러므로 Table I의 실험결과를 보아 알수 있는 바와 같이 *n*-브롬화부틸이 1,2,4-트리카로로벤젠 보다 니트로벤젠과 多少 더 센 상호작용을 한다고 結論할수 있다.

이 實驗結果를 브롬화메틸 및 브롬화에틸의 實驗結果<sup>1,2</sup>와 比較한 것을 Table II에 실었다.

Table II에서 보는 바와 같이 니트로벤젠은

Table I. Henry's law constant for *n*-butyl bromide over nitrobenzene and over 1,2,4-trichlorobenzene.

Solvent	Temp. °C	Henry's law $K_{obs.}$	Constant, mm $K_{id}$ .	$K_{obs.}/K_{id}$ .	
$C_6H_5NO_2$	19	70.6	33.3	2.12	
		70.2			
		71.3			
	av.	70.7			
		25			102
					103
	102				
	av.	103			
		40			180
					181
	182				
	av.	181			
$C_6H_3Cl_3$		19	74.7	33.3	2.25
			75.3		
	75.2				
	av.	75.0			
		25	112		
			113		
	113				
	av.	113			
		40	189		
			190		
	189				
	av.	189			
86.1		2.20			

1,2,4-트리클로로벤젠보다 브롬화메틸, 브롬화에틸 및 *n*-브롬화부틸과 多少 더센 상호작용을 합을 알수 있다. 이 상호작용을 용매와 브롬화알킬간의 electron donor-acceptor interaction 즉 酸-鹽基作用<sup>4,5,6</sup>으로 假定하면 니트로벤젠이 1,2,4-트리클로로벤젠보다 센 鹽基라고 할수 있다.

브롬화갈륨의 니트로벤젠 溶液에 대한 *n*-브롬화부틸의 溶解度 브롬화갈륨을 니트로벤젠에 녹인 溶液에 各溫度(19°, 25°, 40°C)에서 *n*-브롬화부틸을 加하여 가면서 그 溶解度를 測定하였다. *n*-브롬화부틸을 加함에 따라 元來의 연노랑色 溶液이 차차로 淸은 色을 띄게 됨을 보았다. 19°C

Table II. Henry's law constants for methyl bromide, ethyl bromide and *n*-butyl bromide over nitrobenzene and 1,2,4-trichlorobenzene at 19°C

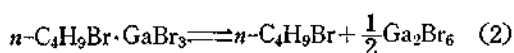
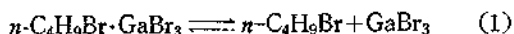
Solvent	CH <sub>3</sub> Br <sup>a</sup>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br <sup>b</sup>		<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br <sup>c</sup>	
	K <sub>obs.</sub> , mm	K <sub>obs. / K<sub>id.</sub></sub>				
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	1.76 × 10 <sup>3</sup>	1.34	552	1.50	71	2.12
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	1.96 × 10 <sup>3</sup>	1.46	560	1.52	75	2.25

a: Reference 1, b: Reference 2, c: the present study

에서의 代表的인 實驗結果를 Fig. 3에 나타내었다.

이 實驗結果로부터 알수 있는 바와 같이 브롬화갈륨을 녹인 溶液에서의 *n*-브롬화부틸의 溶解도가 순수한 용매에 대한 溶解도 보다 크다. 이것은 溶液內에서 브롬화갈륨과 *n*-브롬화부틸 사이에 complex를 형성하기 때문이라고 생각된다.

그러므로 브롬화메틸 및 브롬화에틸의 경우<sup>1,2</sup>와 비슷하게 생각하여 溶液內에 1:1 complex, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br·GaBr<sub>3</sub>가 생기고 그것이 다음 두式의 어느 하나에 의하여 解離한다고 가정하고 그 각각에 대한 complex의 instability constant K<sub>1</sub> 및 K<sub>2</sub>를 前 研究者가 쓴 方法으로 計算하였다.



계산결과를 Table III에 종합하였다. 그 밖에 다른 組成을 가진 complex를 假定하고 그의 instability constant도 計算하여 보았으나 K 값이 일정하지 않고 넓은 범위에 퍼져 있음을 보았다. (表에는 기재하지 않았음)

K<sub>1</sub> 및 K<sub>2</sub>의 표준편차를 計算하여 본 결과 K<sub>2</sub>가 K<sub>1</sub> 보다는 작은 표준편차 값을 가지므로 上記 (2)式에 의해서 解離된다고 볼수 있다. 卽 위에 말한 假定이 타당함을 알수 있다. 1:1 complex, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br·GaBr<sub>3</sub>가 生成한다는 가정은 브롬화메

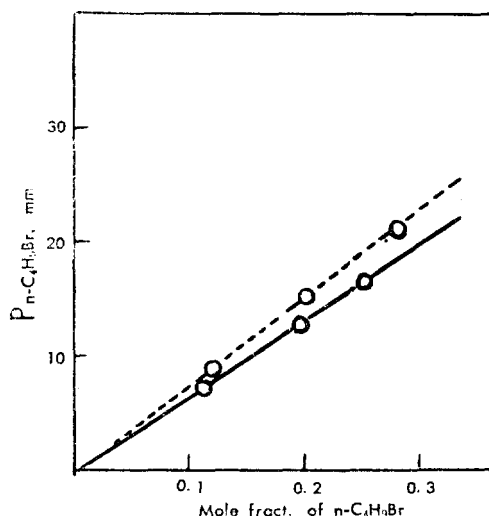


Fig. 3 Solubility of *n*-butyl bromide in nitrobenzene at 19°C in the presence and absence of gallium bromide. Solid line: *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>-GaBr<sub>3</sub> (Ca. 0.198mole l<sup>-1</sup>) Broken line: *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>

Table. III Instability constants of  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$  in nitrobenzene

(Eqns. 1 and 2)

Temp °C	$\text{GaBr}_3$ initial mole $l^{-1}$	$P_{n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}}$ mm	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}^a$ mole $l^{-1}$	Mole fract. of $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br} \times 100$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}^b$ free mole $l^{-1}$	1:1 Complex mole $l^{-1}$	$K_1$ mole $l^{-1}$	$K_2$ mole $^2 l^{-2}$
19	0.198	7.5	1.277	11.39	1.999	0.078	1.84	3.76
		12.5	2.291	18.74	2.185	0.106	1.90	4.42
		16.0	3.148	24.06	3.004	0.144	1.13	3.43
	0.278	8.0	1.414	12.37	1.308	0.106	2.13	3.63
		13.0	2.538	20.05	2.369	0.169	1.53	3.27
		17.0	3.476	25.77	3.301	0.175	1.94	4.28
	0.342	8.5	1.519	13.09	1.410	0.109	3.01	4.41
		14.0	2.776	21.59	2.592	0.184	2.23	3.96
		18.0	3.847	27.63	3.623	0.224	1.91	3.93
	0.365	7.5	1.327	11.61	1.225	0.102	3.16	4.35
		13.0	2.552	20.17	2.369	0.183	2.36	3.91
		17.0	3.566	26.09	3.356	0.210	2.48	4.45
						av. 2.14 (±20%)	3.98 (±8%)	
25	0.375	10.0	1.206	10.65	1.115	0.091	3.48	4.62
		16.0	2.093	17.15	1.935	0.158	2.66	4.03
		19.5	2.660	20.82	2.475	0.185	2.54	4.12
	0.363	7.5	0.884	8.05	0.810	0.074	3.16	4.17
		12.5	1.556	13.35	1.438	0.118	2.99	4.27
		16.0	2.068	17.00	1.926	0.142	3.00	4.51
						av. 2.97 (±8%)	4.29 (±4%)	
40	0.208	12.5	0.786	7.33	0.744	0.042	2.94	5.10
		19.5	1.287	11.46	1.218	0.069	2.45	4.65
		24.5	1.656	14.28	1.582	0.074	2.86	5.53
	0.234	12.0	0.756	7.05	0.714	0.042	3.26	5.27
		18.0	1.175	10.54	1.115	0.060	3.23	5.48
		23.5	1.595	13.79	1.514	0.081	2.86	5.17
							av. 2.93 (±7%)	5.20 (±4%)

a;  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ , total in liquid phaseb;  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ , total in liquid phase— $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ , complexed

틸 및 브롬화에틸과 브롬화갈륨과 사이에 形成되는 1:1 complex<sup>1,2</sup> 와 같은 뿐만 아니라, 브롬화알킬과 브롬화알루미늄과 사이의 1:1 complex<sup>7</sup> 및 鹽化알킬과 3 鹽化갈륨간의 1:1 complex<sup>8,9</sup> 와도 一致한다.

브롬화갈륨의 1, 2, 4-트리클로로벤젠 溶液에 대한  $n$ -브롬화부틸의 溶解度 브롬화갈륨을 1, 2, 4-트리클로로벤젠에 녹인 溶液에 各溫度(19°, 25°, 40°C)에서  $n$ -브롬화부틸을 加하여 가면서 그 溶解度를 測定하였다. 19°C에서의 代表的인 實驗結果를 Fig. 4에 나타내었다.

$n$ -브롬화부틸을 加함에 따라서 元來의 연노랑 色 溶液이 차차로 赤褐色을 띄게 됨을 보았다. 이때에도 그 溶解도가 순수한 용매에 대한 용해도보다 큼을 알수 있으며 이것도 니트로벤젠 溶液에서와 마찬가지로 생각하여 1:1 complex,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ 가 溶液내에 생기기 때문이라고 생각하고 이 1:1 complex가 上記한 두 式의 어느 하나에 의하여 解離한다고 假定하여 그 complex의 instability constant  $K_1$  및  $K_2$ 를 산출하였다. (Table N), Table N에서  $K_2$ 의 값이  $K_1$ 의 값보다 一定함을 볼수 있다. 따라서 위의 가

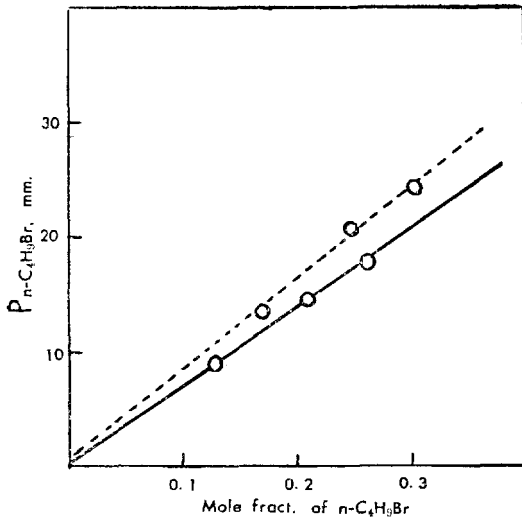


Fig. 4 Solubility of *n*-butyl bromide in 1,2,4-trichlorobenzene at 19°C in the presence and absence of gallium bromide. Solid line:  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{-GaBr}_3$  (Ca:0.219 mole  $l^{-1}$ ) Broken line:  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\text{-C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$

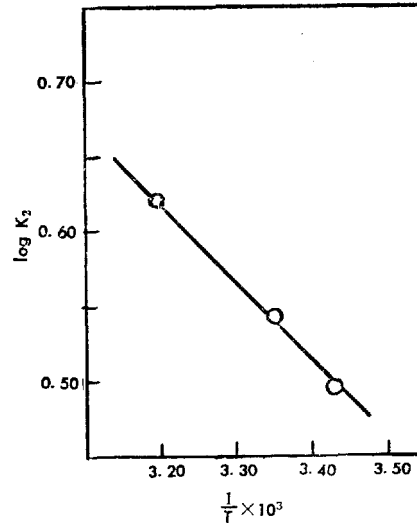


Fig. 5 Temperature dependence of  $\log K_2$  for the interaction of gallium bromide with *n*-butyl bromide in nitrobenzene.

정이 타당하다고 할수 있다.

브롬화알킬과 브롬화갈륨 사이에 형성된 complex의 안정도 앞 Table III, IV에 실은 data를 이용하여  $\log K_2$ 를 절대온도의 역수에 대하여 plot한 결과 좋은 직선關係가 있음을 보았다. (Fig. 5, 6)

이 직선의 기울기로부터 complex의 解離에 따르는 엔탈피變化를 구하고 또 各溫度에 대한 해리자유에너지 및 해리엔트로피를 구하였다. 그結果를 Table V에 실었다. 이  $\Delta F$ 의 값으로부터 1:1 complex,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ 는 나트로벤젠에서 보다 1,2,4-트리클로로벤젠 용액에서 complex의 안정도가 크다고 본다. 그리고 작은도에 대한  $\Delta F$ 의 값으로부터 이 complex의 안정도는 19°, 25°, 40°C 順으로 감소해 간다고 생각된다.

또한 本實驗結果와 브롬화메틸 및 브롬화에틸에 대한 앞 研究者의 實驗結果<sup>1,2</sup>와 비교하여 보면 Table V에서 보듯이 브롬화알킬과 브롬화갈륨의 complex의 안정도가  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} < \text{CH}_3\text{Br} < n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 의 順으로 되어 있다.

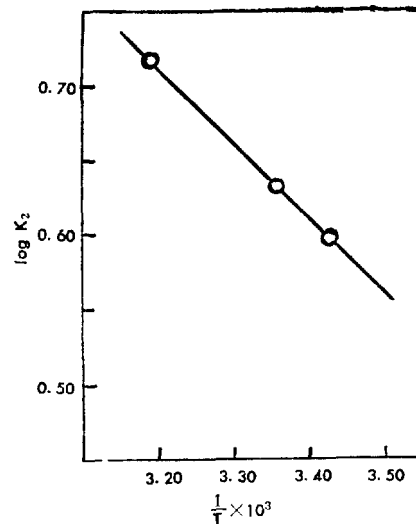


Fig. 6 Temperature dependence of  $\log K_2$  for the interaction of gallium bromide with *n*-butyl bromide in 1,2,4-trichlorobenzene.

브롬화알킬과 브롬화갈륨 사이에 형성되는 1:1 complex  $\text{RBr}\cdot\text{GaBr}_3$ 의 構造는 브롬화알킬과 브롬화알미늄과 사이의 1:1 complex<sup>7</sup> 및 鹽化알킬

Table. W Instability constants of  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$  in 1, 2, 4-trichlorobenzene.

(Eqns. 1 and 2)

Temp. °C	GaBr <sub>3</sub> initial mole $l^{-1}$	P $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ mm	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}^a$ mole $l^{-1}$	Mole fract of $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\times 100$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}^b$ free mole $l^{-1}$	1:1 Complex mole $l^{-1}$	$K_1$ mole $l^{-1}$	$K_{2,1}^{1/2}$ mole <sup>1/2</sup> $l^{-1/2}$
19	0.218	5.0	0.702	7.32	0.652	0.058	1.80	3.18
		9.5	1.418	13.75	1.336	0.097	1.67	3.39
		13.0	2.063	18.83	1.928	0.135	1.19	2.91
	0.219	8.5	1.254	12.35	1.162	0.092	1.60	3.18
		14.0	2.271	20.34	2.120	0.151	0.95	2.59
		18.0	3.103	25.87	2.934	0.169	0.87	2.74
	0.239	8.0	1.188	11.76	1.090	0.098	1.57	2.95
		14.0	2.248	20.14	2.115	0.133	1.69	3.66
		18.0	3.098	25.80	2.935	0.163	1.37	3.51
	0.236	9.0	1.331	13.00	1.255	0.090	2.04	3.77
		15.0	2.482	21.79	2.344	0.162	1.07	2.78
		19.0	3.340	27.26	3.165	0.175	1.10	3.16
						av. 1.41 (±23%)	3.15 (±10%)	
25	0.312	9.5	0.958	9.63	0.848	0.110	1.56	3.29
		15.5	1.652	15.58	1.484	0.168	1.27	4.20
		19.5	2.216	19.72	1.992	0.224	0.78	3.82
	0.299	8.0	0.793	8.12	0.701	0.092	1.58	3.00
		14.0	1.511	14.41	1.329	0.182	0.85	2.98
		19.5	2.203	19.71	1.982	0.221	0.70	3.62
							av. 1.12 (±31%)	3.49 (±11%)
	40	0.274	13.0	0.726	7.50	0.670	0.056	2.61
21.0			1.221	12.00	1.141	0.080	2.77	4.44
27.0			1.640	15.49	1.531	0.109	2.32	4.03
0.256		13.5	0.748	7.73	0.695	0.053	2.66	4.18
		21.0	1.216	11.98	1.138	0.078	2.60	4.35
		25.5	1.529	14.62	1.427	0.102	2.15	3.88
							av. 2.52 (±8%)	4.14 (±5%)

*a*;  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ , total in liquid phase*b*;  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ , total in liquid phase -  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ , complexed

Table. V Summary of data obtained for dissociation of complex

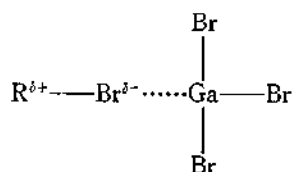
Solvent	Temp. °C	$\Delta H$ kcal/mole	$\Delta F$ kcal/mole	$\Delta S$ cal/deg·mole
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	19		-0.80	10.69
	25	2.32	-0.86	10.68
	40		-1.03	10.69
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$	19		-0.67	10.24
	25	2.33	-0.74	10.28
	40		-0.88	10.25

Table. W Comparison of instability constant at 19°C of  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$  and  $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3$ 

Solvent	$K_s$ , mole <sup>1/2</sup> $l^{-1/2}$ for $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3^a$	$K_s$ , mole <sup>1/2</sup> $l^{-1/2}$ for $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3^b$	$K_s$ , mole <sup>1/2</sup> $l^{-1/2}$ for $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{GaBr}_3^c$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	6.5	10.0	4.0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$	1.8	7.6	3.2

*a*; Reference 1, *b*; Reference 2, *c*; The present study

과 3 염화알칼리간의 1:1 complex<sup>8,9</sup>와 비슷하다고 생각하여 다음과 같다고 본다.



이러한 complex의 구조를 가정하면 이들 complex의 상대적인 안정도가 알킬이온의 안정도와 관련이 있어야 할 것으로 생각되는데 앞의 연구자는  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} < \text{CH}_3\text{Br}$ 의 순서가 알킬이온의 안정도와는 무관하다고 하였다. 그러나 n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br이 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br 또는 CH<sub>3</sub>Br보다 안정한 GaBr<sub>3</sub>-complex를 만드는 경향이 있다는 본 실험의 결과로 보아 carbonium ion의 안정도 이외에 다른 factor도 complex의 안정도에 대하여 기여하는 것으로 해석되지만 알킬이온의 안정도도 이들 complex의 안정도에 대하여 중요한 구실을 한다고 생각되어 진다.

그리고 1:1 complex, RBr·GaBr<sub>3</sub>의 안정도에 대한 용매의 영향을 Table. III, IV에서 찾아볼 수 있다. 앞서 말한바와 같이 니트로벤젠 용액에서 보다 1,2,4-트리클로로벤젠 용액에서 이들 1:1 complex의 안정도가 크다고 본다. 이것은 니트로벤젠이 1,2,4-트리클로로벤젠보다 브롬화알칼리와 더센 상호작용을 한다는 실험적 사실로부

터도 설명할 수 있다. 즉 니트로벤젠 용액에서는 용매와 브롬화알칼리간에 1,2,4-트리클로로벤젠 용액에서 보다 더센 상호작용이 있으므로上記한 解離平衡이 더욱 바른편으로 기울어지고 따라서 1:1 complex가 더욱 불안정하게 된다.

### References

- (1) Sang Up Choi, *This Journal* 6, 77 (1962).
- (2) Sang Up Choi, *This Journal* 7, 65 (1963).
- (3) W. C. Johnson and J. B. Parson., *J. Phys. Chem.* 34, 1210 (1930).
- (4) L. J. Andrews, *Chem. Revs.*, 54, 713(1954).
- (5) G. Briegleb, "Electronen Donator-Acceptor Komplexe," Springer-Verlag, Berlin, 1961.
- (6) R. S. Mulliken and W. B. Person, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 13, 107 (1962).
- (7) H. C. Brown and W. J. Wallace, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6279 (1953).
- (8) H. C. Brown, L. P. Eddy and R. Wong, *ibid.*, 75, 6275 (1953).
- (9) R. Wong and H. C. Brown, *J. Inorg. Nuclear. Chem.*, 1, 402 (1955).

### <附 記>

本論文을 作成함에 있어서 指導助言하여 주신 西江大學校 化學科 崔相案 博士님께 깊이 感謝드립니다.