

А. Т. ГЛАДЫШЕВ и Я. К. СЫРКИН

РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОКСОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ*(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 26 V 1938)*

Взаимодействие двух сложных молекул, соединяющихся в одну, может быть затруднено, если мала вероятность переходного состояния. В этом случае скорость во много раз меньше числа активных столкновений. Это может иметь место как в случае растворов, так и при реакциях между газами, независимо от того, идет ли процесс гомогенно в объеме, или гетерогенно на стенках. Наличие малых стерических факторов, характерных для образования тетразамещенных аммониевых солей в растворах, было показано нами в случае, если эта же реакция идет в газовой фазе⁽¹⁾. В связи с этим представляет интерес кинетика образования оксониевых соединений из газообразных компонентов. Известно, что газообразный диметилловый эфир дает с хлористым водородом $(\text{CH}_3)_2\text{ONCl}$. За этой реакцией легко следить по падению давления. Изучение кинетики этой реакции, однако, невозможно из-за того, что при впуске обоих газов в реакционный сосуд давление сразу падает и сейчас же устанавливается равновесие. Вегшейдер⁽²⁾ измерил степень диссоциации $(\text{CH}_3)_2\text{ONCl}$ при разных температурах. Он обнаружил, что ниже 10° постоянство константы равновесия выполняется плохо из-за адсорбции на стенках сосуда. По данным этого автора теплота диссоциации лежит около 5 000 кал. Маас и Морисон⁽³⁾ изучили равновесие в интервале температур от 0° до 29° . Полученные ими значения констант при разных температурах неравноценны. Это видно из того, что вычисленная по их данным теплота реакции колеблется в довольно больших пределах. Среднее значение энергии лежит около 5 500 кал. В работе Итаро Шидеи⁽⁴⁾ измерена константа равновесия этой реакции при температурах от 1 до 49° . Тепловой эффект, вычисленный из констант равновесия, равен 6 725 кал.

Способ, примененный нами, заключался в следующем. Определенное количество каждого вещества впускалось в реакционный сосуд, и по падению давления определялись равновесные концентрации. Затем вся смесь нагревалась до некоторой другой температуры, и снова измерялось давление. Такой нагрев производился до тех пор, пока достигалась полная диссоциация, и при дальнейшем повышении температуры давление росло уже по идеальным газовым законам при постоянном числе молекул. Таким образом с каждой смесью газов можно было сделать ряд промеров в большом температурном интервале. При этом надо иметь в виду, что при низких температурах часть вещества адсорбируется на стенках и тем

самым в определение состава газов вносится неточность. Что адсорбция может исказить заметно результаты, видно хотя бы из того, что при впуске в реакционный сосуд 200 мм диметилового эфира давление падает на величину порядка 10 мм.

В табл. 1 приведены температура, общее давление, равновесное давление каждого вещества в миллиметрах и наконец константа равновесия с давлениями в атмосферах.

Таблица 1

T	$P_{\text{общее}}$	P_{HCl}	$P_{(\text{CH}_3)_2\text{O}}$	$P_{\text{окс}}$	K
260	96.2	47.5	45.7	3	1.05
274	469.5	208.5	231	30	0.4734
283	493.7	224.1	247.4	22.2	0.3043
293	518.7	239.5	263.7	15.5	0.1862
303	493.6	221.9	261.7	10	0.1309

Если приписать опытам при разных температурах одинаковую точность и сделать вычисление по методу наименьших квадратов, то для константы равновесия получается

$$K = 10^{-6.237} e^{+\frac{7400}{RT}}$$

Это дает $\Delta H = -7400$; $\Delta S = -28.5$ и $\Delta F_{298} = 1093$.

Если для расчета взять данные, полученные лишь при более высоких температурах (293 и 303°), когда адсорбция меньше мешает, то для ΔH получается величина—6250 кал.

Как наши данные, так и данные других авторов показывают следовательно, что теплота образования $(\text{CH}_3)_2\text{ONCl}$ лежит около 7000 кал. Реакция идет очень быстро, и равновесие устанавливается практически в момент смешения газов. Это указывает на то, что энергия активации очень мала. Предположение Латимера и Родебуша⁽⁵⁾ о том, что в данном случае имеет место водородная связь, повидимому, весьма правдоподобно. Если бы реакция не заключалась в присоединении кислотного водорода к эфирному кислороду слабой побочной валентностью или дипольными силами и если бы реакция была связана с заметным изменением структуры и разрыхлением молекулы HCl, то вероятно процесс шел бы с заметной энергией активации. К этому можно прибавить, что измерения Раман-спектра $(\text{CH}_3)_2\text{ONCl}$ при не особенно низких температурах показывают, что нет существенной разницы между спектром оксониевого соединения и спектрами эфира и кислоты⁽⁶⁾. Интересно сопоставить эти данные по энергии водородной связи с результатами, полученными на других объектах. Разложение двойных молекул муравьиной кислоты требует 14 125 кал⁽⁷⁾. Так как при этом надо разорвать две водородные связи, то это дает для энергии одной связи 7060 кал. Энергия диссоциации двойных молекул уксусной кислоты по измерениям упругости пара при разных температурах равна 14 900 кал по Фентону и Гарнеру⁽⁸⁾ и 16 400 кал по более поздней работе Мак Дугалла⁽⁹⁾. Это дает для энергии водородной связи 7450 и соответственно 8200 кал.

Сопоставление всех этих результатов показывает, что во всех случаях, когда имеет место взаимодействие между двухвалентно насыщенным кислородом эфирной или карбонильной группы и водородом другой молекулы, тепловой эффект близок к 7000 кал. В связи с этим надо отметить

следующее. В спиртах ассоциация обуславливается, главным образом, водородной связью. Если разделить энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия на дисперсионную, деформационную и ориентационную часть, то можно думать, что энергия водородной связи близка к сумме последних двух частей. В случае метилового и этилового спиртов на долю сил Кээзома и Дебая приходится 6 500 кал⁽¹⁰⁾.

Была сделана попытка исследовать кинетику реакции между диметилловым эфиром и бромистым водородом. Эти два вещества дают оксониевое соединение. Опыт показывает, что при смешении НВг и $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ при температуре жидкого воздуха образуется кристаллическая белая масса, которая плавится в зависимости от состава при $-18, -9^\circ$ и кипит при $+3, +5^\circ$. Реакция протекает во времени с измеримой скоростью. Опыты велись при трех температурах 1, 10 и 20° . В момент набора газов давление быстро падает. Было взято по 186.7 мм каждого вещества; в момент смешения суммарное давление вместо 373.4 равно 308.3 мм, т. е. давление сразу понижается на 65.1 мм. После этого давление продолжает падать очень медленно. Примерно через 9 час. давление снова понижается на 60—65 мм.

В табл. 2 даны результаты опытов при 1 и 20° . В первой графе указано время в секундах, во второй—общее давление. Оба вещества первоначально взяты в равных количествах.

Таблица 2

Температура 1° , исходное давление 373.4 мм		Температура 20° , исходное давление 379 мм	
Сек.	Общее давление	Сек.	Общее давление
0	308.3	0	345.1
9 780	275	9 720	332.7
24 540	250.4	26 700	313.8
32 580	240.4	34 860	303.5
40 020	231.5	40 920	295.7
49 800	222.8	50 400	283.8
66 420	210.8	65 640	269
76 440	205.6	78 300	260.5
84 660	201.8	86 520	255.2
—	—	91 920	251.7

Скорость реакции зависит от порядка наполнения реакционного сосуда реагирующими веществами. Если первым набирается НВг, то реакция идет со скоростью, приведенной в табл. 2. Если же сначала в сосуд впускается эфир, то реакция идет значительно медленнее. При наборе 187.7 мм каждого вещества давление в момент впуска падает на 19—20 мм. Равным образом замедляется и дальнейший ход реакции. Давление падает на 60 мм, примерно, через 19 час.

Причина, повидимому, связана с адсорбцией на стенках сосуда. Если на свежую поверхность попадает сперва эфир, то его молекулы ориентируются кислородом к поверхности. Это создает стерическое затруднение для реакции, ибо молекуле НВг трудно подойти к кислороду и прореагировать, поскольку направленные наружу CH_3 группы являются помехой для реакции. Если же сначала в сосуд впускается НВг, то он занимает место на поверхности и налетающие затем из объема молекулы эфира легче реагируют. Были поставлены опыты с целью выяснения адсорбции эфира и НВг. Если в сосуд вводится определенный объем эфира, отвечающий давлению 200 мм, то при впуске давление падает на 10—15 мм. Аналогичные

опыты с HBr показывают, что при этом адсорбция меньше и давление падает всего лишь на 4—5 мм. Из этих данных можно заключить, что адсорбированный слой полимолекулярен. На поверхности образуется жидкая пленка, в которой идет реакция.

Сравнение хода реакции при 1 и 20° показывает, что с повышением температуры скорость уменьшается. При 20° в момент впуска газов давление падает на 33.9 мм вместо 65 мм при 1°. Дальнейший ход реакции тоже замедлен. При этом сказывается, по видимому, уменьшение адсорбции при росте температуры. Расчет абсолютной скорости дает следующую картину. В сосуде объемом 500 см³ примерно за 80 000 сек. давление падает на 100 мм. Это отвечает образованию $2.2 \cdot 10^{16}$ молекул оксониевого соединения в секунду. Поверхность сосуда равна 350 см². Таким образом на единицу поверхности в секунду образуется $6.1 \cdot 10^{13}$ молекул, иначе говоря, мономолекулярный слой оксониевого бромида образуется в среднем в 15—20 сек. Вычисленное обычным путем число двойных ударов об единицу поверхности равно приблизительно 10^{20} .

Кажущаяся энергия активации невелика. Точное определение ее затруднено тем, что кинетика весьма сложна и не укладывается в одно и то же уравнение при 1 и 20°.

Несомненно, что наряду с образованием оксониевого бромида идут и другие реакции, что затрудняет кинетическую интерпретацию.

Из наших опытов видно, что оксониевый хлорид образуется сразу после смешения газов. В случае бромида реакция измерима во времени. Таким образом более полярный хлористый водород реагирует с меньшей истинной энергией активации. Судя по скоростям при 1 и 20°, отличающимся друг от друга не очень значительно, истинная энергия активации близка к теплоте адсорбции. Реакция гетерогенна. Легко видеть, что при энергии активации в 12 000 кал она шла бы с измеримой довольно большой скоростью в объеме. Можно поэтому заключить, что реакция образования оксониевого бромида имеет весьма малый стерический фактор.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова.
Москва.

Поступило
26 V 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Gladishew a. Syrkin, Acta phys. chim. URSS, 8, 323 (1938).
² Wegscheider, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, II, 108 (1899). ³ Maas a. Morrison, J. Am. Chem. Soc., 45, 1675 (1923). ⁴ Iitaro Shidei, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., ser. A, 9 (1925). ⁵ Latimer a. Rodebush, J. Am. Chem. Soc., 42, 1419 (1920). ⁶ Wolkenstein a. Syrkin, Nature, 139, 288 (1937). ⁷ Coolidge, J. Am. Chem. Soc., 50, 2166 (1928). ⁸ Fenton a. Garner, J. Am. Chem. Soc., 52, 674 (1930). ⁹ Mc Dugall, J. Am. Chem. Soc., 58, 2585 (1936). ¹⁰ Staverman, Physica, 4, 1141 (1937).