

В. А. ШУШУНОВ и А. П. АУРОВ

## КИНЕТИКА РЕАКЦИИ МАГНИЯ С ПАРАМИ ГАЛОИДАЛКИЛОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 21 VII 1949)

В ранее опубликованных работах, посвященных исследованию кинетики реакции металлов или сплавов с парами галоидалкилов ( $1-3$ ), было обнаружено, что процесс образования металлоорганических соединений протекает автокаталитически.

Самоускорение такого типа реакций обусловлено развитием топочимических процессов на поверхности раздела исчезающей и вновь образующейся фаз.

Взаимодействие магния с галоидозамещенными углеводородов является наиболее простым примером реакции образования металлоорганических соединений, так как здесь один атом металла присоединяет одну молекулу галоидалкила и при этом образуется только

одна молекула конечного продукта реакции  $Mg \begin{matrix} \text{R} \\ \text{X} \end{matrix}$ . Это соединение

представляет собою твердую фазу, и в дальнейшем химический процесс развивается на поверхности ее раздела с металлом.

Мы изучили кинетику реакции магния с парами  $C_2H_5X$  и  $CH_3X$ , где  $X = Cl, Br$  или  $J$ .

Приготовление металлических образцов производилось путем перегонки магния в высоком вакууме.

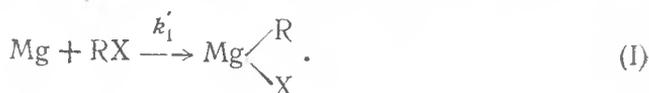
За скоростью реакции мы следили по падению давления паров галоидалкилов, так как магнийорганические соединения являются весьма трудно летучими веществами.

Наличие органических соединений магния в продукте реакции было установлено с помощью кетона Михлера.

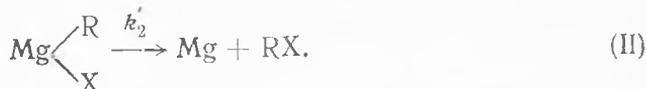
В случае реакции магния с парами моногалоидозамещенных этана количественный анализ позволил объяснить 95—100% падения давления образованием магнийорганических соединений. Если же реакция проводилась с парами моногалоидозамещенных метана, то выход магнийорганических соединений понижался до 40—50% от прореагировавшего галоидалкила. Остальные 50—60% расхода  $CH_3X$ , видимо, объясняются реакцией Вюрца.

Механизм реакции образования магнийорганических соединений можно представить в виде следующей схемы.

Адсорбированная на поверхности магния молекула галоидалкила вступает в химическую реакцию с атомом металла, и при этом образуется молекула смешанного магнийорганического соединения:



Возможна и обратная реакция, протекающая с большей энергией активации, чем реакция (I):



Скорость суммарной реакции образования  $\text{Mg} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{X} \end{matrix}$  равна разности скоростей прямого (I) и обратного (II) химических процессов:

$$w = w_1 - w_2. \quad (1)$$

Так как скорость топохимической реакции пропорциональна поверхности раздела фаз, то равенство (1) примет следующую форму:

$$w = \frac{dx}{dt} = k_1' a p^{1/n} x^{2/3} - k_2' x^{2/3}, \quad (2)$$

где  $x$  — масса вновь образовавшегося вещества, а величина  $a p^{1/n}$  представляет собою поверхностную концентрацию адсорбированных молекул RX.

Полагая

$$a k_1' = k_1 e^{-E_1/RT}, \quad k_2' = k_2 e^{-E_2/RT}, \quad (3)$$

имеем

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 p^{1/n} e^{-E_1/RT} - k_2 e^{-E_2/RT}) x^{2/3} = \phi x^{2/3}. \quad (4)$$

После интегрирования уравнения (4) получаем

$$x = \frac{1}{27} \phi^3 t^3. \quad (5)$$

Уравнение (5) справедливо только для начальной стадии реакции, так как при интегрировании мы считали  $p = \text{const}$ .

Масса вновь образующегося вещества пропорциональна падению давления паров RX, поэтому равенство (5) будет иметь вид:

$$-\Delta p = \frac{k}{27} \phi^3 t^3 = b t^3. \quad (6)$$

В табл. 1 сопоставлены экспериментальные и вычисленные по формуле (6) значения  $-\Delta p$  для одной из кинетических кривых реакции  $\text{Mg} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  при  $p = 20$  мм и  $T = 60^\circ$ . Из таблицы видно, что совпадение этих данных вполне удовлетворительное.

Таблица 1

Время реакции в мин.	Падение давления в мм рт. ст.	
	экспер.	вычисл.
0,5	0,3	0,2
1,0	0,5	0,6
1,5	1,0	0,8
2,0	2,1	1,9
2,5	3,3	3,5

В наших опытах за период индукции  $\tau$  принималось время, в течение которого давление пара галоидалкила понижалось на 0,2 мм рт. ст.

Поэтому

$$\varphi\tau = (k_1 p^{1/n} e^{-E_1/RT} - k_2 e^{-E_2/RT}) \tau = \text{const.} \quad (7)$$

При постоянной температуре и при  $n = 1$  формула (7) выражает линейную зависимость  $1/\tau$  от  $p$ .

Из рис. 1 видно, что эта закономерность хорошо подтверждается опытными данными.

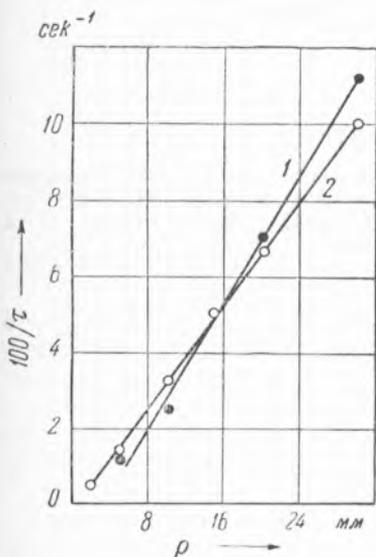


Рис. 1. Зависимость  $\tau = f(p)$  в координатах  $p$  и  $1/\tau$ . Кривые сняты при  $60^\circ$  для реакции магния с  $C_2H_5Cl$  (1) и  $C_2H_5Br$  (2)

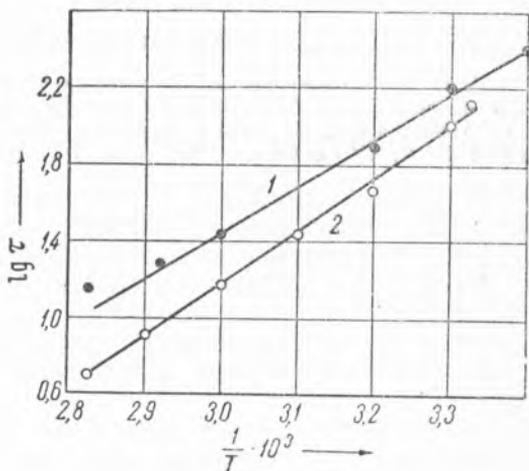


Рис. 2. Зависимость  $\tau = f_1(T)$  в координатах  $\lg \tau$  и  $1/T$ . Кривые сняты для реакции магния с  $C_2H_5Cl$  (1) и  $C_2H_5Br$  (2). Масштаб по ординате для кривой 1 увеличен в 2 раза.  $p_0 = 20$  мм рт.ст.

Формула (7) позволяет также определить зависимость  $\tau$  от  $T$  при постоянном  $p$ .

При невысоких температурах второй член равенства (7) мал по сравнению с первым и им можно пренебречь. Тогда

$$\tau e^{-E_1/RT} = \text{const.} \quad (8)$$

На рис. 2 в координатах  $\lg \tau$  и  $1/T$  построены две прямые, из наклона которых была найдена кажущаяся энергия активации  $E_1$ .

Аналогичным образом мы определили  $E_1$  для реакции магния с парами некоторых других галоидалкилов. Вычисленные нами значения  $E_1$  представлены в табл. 2.

Таблица 2

Галоидалкил	$E_1$ , кал./моль	Галоидалкил	$E_1$ , кал./моль
$CH_3Cl$	9 000	$C_2H_5Cl$	11 000
$CH_3Br$	12 500	$C_2H_5Br$	13 000
$CH_3J$	8 500	$C_2H_5J$	8 700

Нам не удалось определить значение  $E_2$ , как это сделано в ряде других работ (<sup>1-3</sup>), потому что скорость реакции образования  $\text{Mg} \begin{matrix} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{X} \end{matrix}$  растет с температурой по закону Аррениуса до  $180^\circ$ . При более высоких температурах магнийорганические соединения неустойчивы и распадаются с выделением газов. Так например, процесс термического распада  $\text{Mg} \begin{matrix} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{Br} \end{matrix}$  уже при  $200^\circ$  протекает с заметной скоростью, а при температуре выше  $230^\circ$  — чрезвычайно быстро.

Научно-исследовательский институт химии  
Горьковского государственного университета

Поступило  
20 VII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Кинетический метод физико-химического анализа, изд. АН СССР, 1948. <sup>2</sup> Л. И. Авраменко, М. И. Гербер, М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, ЖФХ, 20, 1347 (1946). <sup>3</sup> М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, ЖФХ, 22, 146, 161 (1948).