

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 $Mg \begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown X \end{matrix}$. 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.

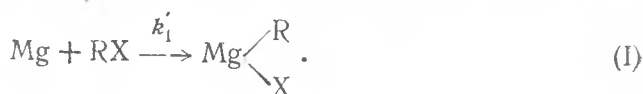
За скоростью реакции мы следили по падению давления паров галоидалкилов, так как магнийорганические соединения являются весьма трудно летучими веществами.

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 τ 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.

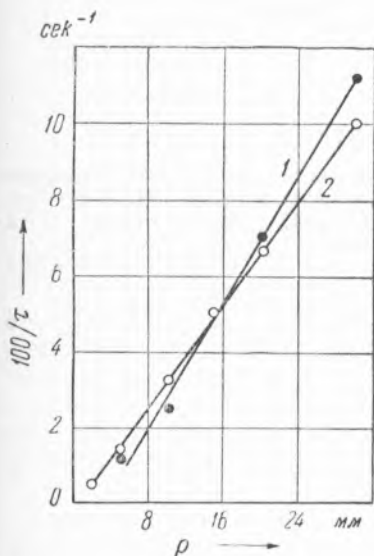


Рис. 1. Зависимость $\tau = f(p)$ в координатах p и $1/\tau$. Кривые сняты при 60° для реакции магния с C_2H_5Cl (1) и C_2H_5Br (2)

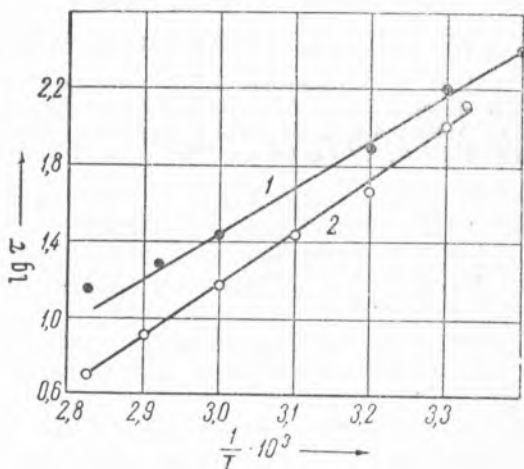


Рис. 2. Зависимость $\tau = f_1(T)$ в координатах $\lg \tau$ и $1/T$. Кривые сняты для реакции магния с C_2H_5Cl (1) и C_2H_5Br (2). Масштаб по ординате для кривой 1 увеличен в 2 раза. $p_0 = 20$ мм рт.ст.

Формула (7) позволяет также определить зависимость τ 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 (¹⁻³), 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° . 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° протекает с заметной скоростью, а при температуре выше 230° — чрезвычайно быстро.

Научно-исследовательский институт химии
Горьковского государственного университета

Поступило
20 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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