

В. А. ШУШУНОВ, А. П. АУРОВ и В. А. ГОРИНОВ

## ВЛИЯНИЕ ЭФИРОВ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ МАГНИЯ С ПАРАМИ ГАЛОИДАЛКИЛОВ

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

Автокатализ топохимических процессов обусловлен понижением энергии активации гетерогенных реакций, протекающих на поверхности раздела исходной и вновь образующейся фаз.

В самом начале реакции на поверхности исходной твердой фазы отсутствуют зародыши вновь образующегося химического соединения. При этом условии гетерогенная реакция протекает с энергией активации  $E_1$ .

Через некоторое время от начала реакции в результате химического превращения возникают зародыши новой фазы. Энергия активации химической реакции, протекающей на поверхности раздела исходной и вновь образующейся твердых фаз, будет  $E'_1$ , причем (1)  
 $E_1 > E'_1$ .

Это различие в энергии активации ведет к тому, что скорость топохимической реакции будет расти с величиной поверхности новой фазы. Скорость гетерогенного процесса при этом будет увеличиваться со временем.

Если за реакцией следить по падению давления, то, как было показано ранее (2, 3), мы будем иметь

$$-\Delta p = bt^3. \quad (1)$$

Самоускорение топохимической реакции будет выражено тем отчетливее, чем больше разность  $E_1 - E'_1 = \Delta E$ . Значение  $\Delta E$  зависит от состава исходной фазы, природы и концентрации примесей в газе и т. д. Эти факторы, понижая  $E'_1$ , могут сказываться не только на значении  $\Delta E$ , но в той или иной мере уменьшать также энергию активации  $E_1$ . Если это понижение происходит так, что  $E_1 \cong E'_1$ , то мы не сможем обнаружить самоускорение топохимической реакции.

Такое явление мы наблюдали при катализе эфирами реакции магния с парами галоидалкилов, изученной нами ранее (4).

Реакция магния с галоидзамещенными углеводородов идет с заметной скоростью только при повышенной температуре (5, 6).

Если же синтез магнийорганических соединений проводится в эфирной среде, то реакция хорошо идет уже без нагревания. На основании этого было сделано предположение (7), что эфиры, а также третичные амины в данном случае являются катализаторами.

До последнего времени, однако, не было предпринято систематических исследований, посвященных изучению катализа эфирами реакции образования магнийорганических соединений. В настоящей работе

мы попытались восполнить этот пробел в кинетике гетерогенных химических реакций.

Мы изучили влияние добавок некоторых эфиров на кинетику реакции магния с парами  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ .

Реакция проводилась на металлической пленке, полученной путем перегонки магния в высоком вакууме.

За интенсивностью химического процесса мы следили по падению давления паров галоидалкила, так как продукт реакции обладает весьма малой упругостью пара.

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

$-\Delta p$  мм

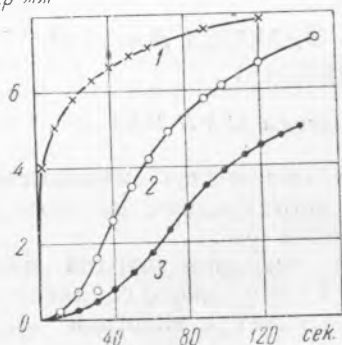


Рис. 1. Кинетические кривые реакции  $\text{Mg} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Кривые 1 и 2 сняты при  $p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 20$  мм рт. ст. и  $T = 60^\circ$  с добавками 18 и 2,5 мол. %  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Для сравнения приведена кинетическая кривая 3, снятая с чистым  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  при тех же условиях

а для метил-этилового эфира она равна всего лишь 2,5 мол. %.

Скорость образования магнийорганических соединений в наших опытах чрезвычайно сильно возрастала с добавками эфира. Добавка 1,5 мол. %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  к  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  при  $p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 10$  мм рт. ст. и  $T = 20^\circ$  повышает скорость реакции больше, чем в 100 раз, а 6,1 мол. % — больше, чем в  $10^7$  раз, по сравнению со скоростью реакции  $\text{Mg} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  при тех же условиях. Добавки 6,1 мол. %  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  или изо- $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$  увеличивают скорость реакции в 40 раз, а 12 мол. % — в  $10^6$  раз.

Эти данные хорошо характеризуют каталитическую способность эфиров в реакции образования магнийорганических соединений.

Обусловленный добавками эфира сильный рост скорости реакции указывает на то, что при этом происходит весьма значительное понижение энергий активации  $E_1$  и  $E'_1$ . С ростом концентрации примеси энергия активации и при определенном содержании эфира в смеси разность  $E_1 - E'_1 = \Delta E$

Проведенный нами количественный анализ позволил объяснить 95—100% падения давления паров смеси галоидалкила с эфиром образованием магнийорганических соединений.

Реакция магния с чистым парообразным бромистым этилом протекает автокаталитически. С ростом концентрации эфиров в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  самоускорение реакции делается все менее и менее заметным. Наконец, при определенном соотношении компонент в смеси паров  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  и эфира оно совсем исчезает.

На рис. 1 изображено несколько кинетических кривых, которые хорошо иллюстрируют сказанное.

Концентрация эфира, при которой уже не представляется возможным обнаружить саморазгон реакции, зависит от природы примеси. Так, для этилового эфира эта концентрация близка к 12 мол. %, а для метил-этилового эфира она равна всего лишь 2,5 мол. %.

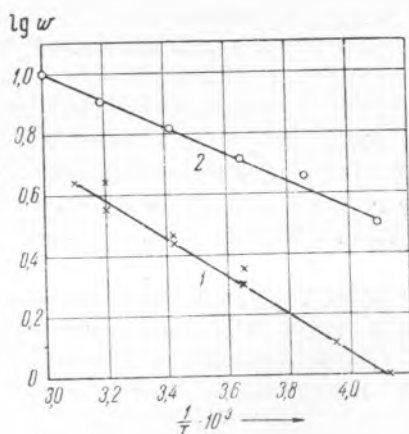


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от температуры. Прямые 1 и 2 сняты при  $p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 10$  мм рт. ст. с добавками 12 и 18 мол. %  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

$E_1$  понижается быстрее, чем  $E'_1$ , и при определенном содержании эфира в смеси разность  $E_1 - E'_1 = \Delta E$

становится весьма малой, что служит причиной исчезновения саморазгона реакции.

В определенной области температур к топохимическим процессам применим закон Аррениуса

$$w = Ae^{-E/RT}. \quad (2)$$

Исследуя температурную зависимость скорости реакции образования магнийорганических соединений со смесями различного состава, мы установили, что  $E$  в уравнении (2) закономерно понижается с концентрацией эфира (рис. 2). При значительном содержании эфира в смеси (порядка 20—50 мол. %) термический коэффициент скорости данной реакции весьма мал. Так например, повышение температуры от  $-40$  до  $40^\circ$  сопровождается увеличением скорости реакции магния с парами бромистого этила, содержащего 18 мол. %  $(C_2H_5)_2O$ , всего лишь в 4 раза.

В табл. 1 сопоставлены значения  $E$  для изученных нами случаев топохимической реакции  $Mg + C_2H_5Br + \text{эфир}$ .

Таблица 1

Добавлено эфира в мол. % к $C_2H_5Br$	Энергия активации в кал/моль		
	$CH_3OC_2H_5$	$(C_2H_5)_2O$	изо- $(C_2H_5)_2O$
0,0	13 000	13 000	13 000
0,5	12 000	—	—
1,5	12 000	—	—
2,6	2 500	12 500	12 700
6,1	1 900	10 000	11 000
12	1 500	2 900	3 000
18	< 1 500	2 000	2 500
26	< 1 500	< 1 500	< 1 500
100	< 1 500	< 1 500	< 1 500

Аналогичную картину мы наблюдали при реакции  $Mg + CH_3Br + (C_2H_5)_2O$ .

Было обнаружено также, что температурный коэффициент скорости реакции магния со смесью 50 мол. %  $C_2H_5Br$  (жидкий) и 50 мол. %  $(C_2H_5)_2O$  (жидкий) также близок к единице в интервале изменения температур от  $-40$  до  $30^\circ$ .

Научно-исследовательский институт химии  
Горьковского государственного университета

Поступило  
21 VII 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden—Leipzig, 1939. <sup>2</sup> М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, *ЖФХ*, 22, 145 (1948). <sup>3</sup> М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, *Кинетический метод физико-химического анализа*, изд. АН СССР, 1948. <sup>4</sup> В. А. Шушунов и А. П. Ауров, *ДАН*, 68, № 4 (1949). <sup>5</sup> П. Шорыгин, В. Исагульянц и А. Гусева, *Вег.*, 66, 1426 (1933). <sup>6</sup> H. Gilman and R. Brown, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 52, 3330, 5045 (1930). <sup>7</sup> В. В. Челинцев, *Индивидуальные магнийорганические соединения*, М., 1908.