

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Б. МИЛЛЕР, М. Б. НЕЙМАН и Ю. М. ШАПОВАЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА БРОМОМ МЕЖДУ
ПРОПИЛБРОМИДОМ И НАТРИЙБРОМИДОМ В СПИРТОВОМ
РАСТВОРЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 27 IX 1950)

В наших предыдущих работах по изучению кинетики изотопного обмена (¹⁻⁴) было показано, что реакция обмена иона иода с центральным атомом иода в KJO_3 требует большой энергии активации около 32 000 кал/моль. В противоположность этому реакция обмена иода с атомом иода в $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ идет в спиртовом растворе с небольшой энергией активации порядка 19 000 кал/моль.

В настоящей работе мы изучили кинетику обмена в спиртовом растворе ионов брома с атомами брома в пропилбромиде.

Одна из первых работ по изотопному обмену брома была опубликована С. З. Рогинским (⁵). Результаты качественных работ по обмену брома изложены в обзоре С. З. Рогинского и Н. Е. Брежневой (⁶). Несколько работ по кинетике изотопного обмена ионов брома с алкилбромидами различного строения опубликовано Сэгденом. Сводка полученных результатов (⁷) показывает, что этот обмен идет в различных растворителях с энергией активации, величина которой лежит в пределах от 18 000 до 23 000 кал/моль. Применявшийся нами пропилбромид был подвергнут тщательной разгонке, причем для опытов была взята средняя фракция, имевшая т. кип. 70,8° при 760 мм.

Радиобром получался путем облучения нейтронным источником бромбензола в течение 48 час. Далее радиобром извлекался водным раствором 10,53 ммоль NaBr . Водный экстракт упаривался досуха, NaBr растворялся в 96% спирте и переносился в мерную колбу на 100 мл. 5 мл этого раствора титровались 0,1 N AgNO_3 . Получившийся осадок AgBr количественно переносился на фильтр и служил в качестве «свидетеля».

0,1 моля неактивного $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ растворялось в 96% спирте в мерной колбе на 50 мл. Опыт начинался через 36—48 час. после окончания облучения бромбензола. За это время почти полностью распадались 18-минутный и 4-часовой изотопы брома. Опыты проводились с почти чистым 34-часовым Br^{82} . Для опыта бралось 95 мл раствора NaBr (т. е. 10 ммоль). Этот раствор нагревался в реакционном сосуде до требуемой температуры и к нему приливалось 5 мл спиртового раствора $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$. При этом получалось 100 мл раствора, содержащего по 10 ммоль NaBr и $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$.

Схема установки, применявшейся для опыта, изображена на рис. 1. Реакционный сосуд 1 с обратным холодильником 4 на шлифе вставлялся в колбу 2, служившую паровой баней. В эту колбу, снабженную обратным холодильником 3, заранее вводилась жидкость с подходящей

температурой кипения. В нижеописанных опытах в качестве таких жидкостей служили этиловый эфир, хлороформ, этиловый спирт и вода. Температура контролировалась по термометру 5. Растворы NaBr и $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ вводились в реакционный сосуд при помощи пипетки через обратный холодильник 4. При последней операции пробка 6 на короткое время вынималась.

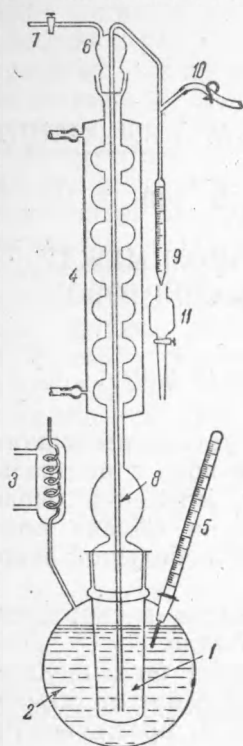


Рис. 1. Схема установки для опытов по изотопному обмену

В определенные моменты времени, когда нужно было взять пробу для анализа, воздух вдувался через трубку и кран 7. При этом часть реагирующего раствора выдавливалась через трубку 8 в бюретку 9. Далее, открывая зажим 10, мы впускали воздух, причем измеренный объем раствора (5 мл) вытекал в делительную воронку 11. Для количественного отделения NaBr от $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ мы поступали следующим образом. 5 мл раствора в делительной воронке охлаждались и встряхивались после добавления 4 мл воды и 4 мл бензола. В делительной воронке образовывалось два слоя: нижний — водно-спиртовый и верхний — бензольный. Нижний слой сливался, а оставшийся в воронке бензольный слой 2—3 раза промывался водой. Результаты нескольких анализов этих двух слоев приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, принятая нами методика позволяет проводить количественное разделение реагирующих веществ. Потеря пропилбромида вследствие испарения объясняется отсутствием охлаждения смеси в первых опытах. Эта потеря не играет существенной роли, так как во всех опытах мы производили аналитическое определение $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ и вводили поправку на испарение.

Водно-спиртовый слой титровался $0,1 \text{ N AgNO}_3$. Осадок AgBr количественно переносился на фильтр и его активность определялась на счетчике.

Таблица 1

Проверка полноты разделения NaBr и $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$

№ опыта	NaBr , ммол.			$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, ммол.		
	введено	нижний слой	верхний слой	введено	нижний слой	верхний слой
1	4,97	4,94	0,02	4,50	0,01	4,43
2	0,72	0,714	0,003	0,46	0,002	0,394
3	0,72	0,712	0,003	0,44	0,002	0,395

Бензольный слой с 10 мл концентрированной спиртовой щелочи запаивался в ампулу и нагревался при 100° в течение 3 час. За это время пропилбромид полностью омылялся. При вскрытии ампулы водно-спиртовый слой отделялся и бензольный слой трижды промывался водой, которая присоединялась к водно-спиртовому слою. К последнему добавлялся небольшой избыток азотной кислоты, после чего содержание ионов брома определялось титрованием $0,1 \text{ N AgNO}_3$. Осадок AgBr переносился на фильтр, и активность брома определялась

на счетчике. Одновременно определялась активность «свидетеля». Все активности приводились к моменту времени, отвечающему началу реакции изотопного обмена,

Результаты наших опытов при различных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетика обмена бромом между C_3H_7Br и $NaBr$

Т-ра в °С	t, мин.	Активность				$k \cdot 10^3$ $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$
		C_3H_7Br	$NaBr$	ΣBr	свидет.	
35	5	2	202	204	204	0,213
	120	17	190	207	204	
	1110	28	178	206	204	
	1230	36	170	206	204	
61	25	2	172	174	172	2,13
	85	19	153	172	172	
	265	42	138	180	172	
	470	65	117	182	172	
	650	65	106	171	172	
	840	73	100	173	172	
	1140	79	94	173	172	
	1440	82	89	171	172	
79	15	31	406	437	437	8,4
	30	32	332	364	437	
	45	73	361	434	437	
	60	75	357	432	437	
	75	80	328	408	437	
	90	85	310	395	437	
	120	96	286	382	437	
	180	106	272	378	437	
100	420	130	223	353	437	36
	15	41	146	187	188	
	30	58	131	189	188	
	50	76	115	191	188	
	100	89	100	189	188	
	180	90	97	187	188	

В случае, если реакция изотопного обмена бимолекулярна и реагирующие вещества взяты в эквимолекулярных количествах, константу

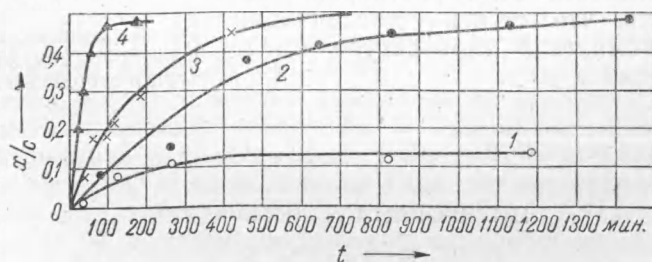


Рис. 2. Кинетика изотопного обмена: 1 — при 35°, 2 — 61°, 3 — 79°, 4 — 100°

следует рассчитывать по формуле:

$$k = \frac{11,5}{t} \lg \frac{1}{1 - 2x/c} \quad (1)$$

Здесь x/c — отношение активностей AgBr , полученного из $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ и «свидетеля».

Из рис. 2 видно, что отношение x/c при возрастании t стремится к 0,5. Результаты экспериментов изображены на рис. 3 в координатах $-\lg(1-2x/c)$ и t .

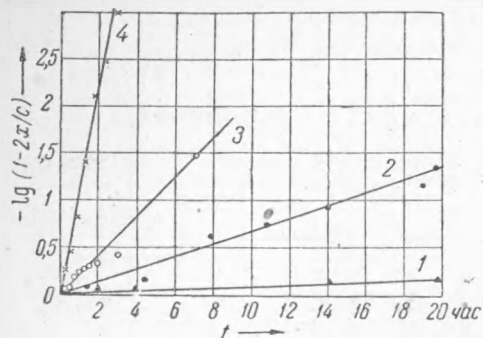
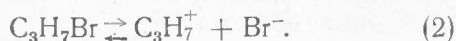


Рис. 3. Возрастание активности пропилбромидов со временем в координатах $-\lg(1-2x/c)$ и t

1000/T. Экспериментальные точки ложатся на прямую, по наклону которой вычисляется величина энергии активации $E = 18\,000$ кал/моль.

Если принять, что в изученном случае $\sigma = 3 \cdot 10^{-8}$ см и стерический фактор $p = 0,01$; то найденное значение энергии активации хорошо согласуется с теорией активированного комплекса.

Реакция изотопного обмена в данном случае, вероятно, связана с ионизацией пропилбромидов по схеме:



При молизации может образоваться $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$. Такая точка зрения подтверждается опытами Эванса и Сегдена⁽⁸⁾, а также недавно опубликованной работой Ганда⁽⁹⁾, в которой изучалась диссоциация на ионы этилиодида в водных растворах. По электропроводности этих растворов удалось показать, что степень диссоциации $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ при комнатной температуре имеет величину порядка 10^{-4} .

Институт химической физики
Академии наук СССР

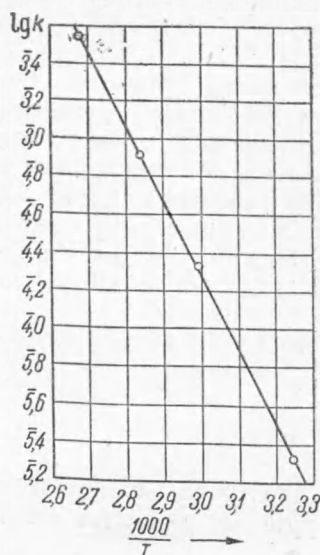


Рис. 4. Зависимость скорости изотопного обмена от температуры в координатах $\lg k$ и $1000/T$

Поступило
3 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Б. Заборенко, М. Б. Нейман и В. И. Самсонова, ДАН, 64, 541 (1949).
- ² В. Д. Ионин, А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман и Ан. Н. Несмеянов, ДАН, 67, 463 (1949).
- ³ А. Ф. Луковников, В. Н. Медведёв, М. Б. Нейман, Ан. Н. Несмеянов и И. С. Шавердина, ДАН, 70, 43 (1950).
- ⁴ М. Б. Нейман и Р. В. Проценко, ДАН, 71, 327 (1950).
- ⁵ С. З. Рогинский и Н. Е. Брежнева, ЖФХ, 8, 849 (1936); 10, 367 (1937).
- ⁶ С. З. Рогинский и Н. Е. Брежнева, Усп. хим., 7, 1503 (1938).
- ⁷ L. J. Le Roux, C. S. Lu, S. Sugden and R. H. K. Thomson, Journ. Chem. Soc., 586 (1945).
- ⁸ C. C. Ewans and S. Sugden, ibid., 270 (1949).
- ⁹ E. Gand, Bull. Soc. Chim., 114 (1950).