Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 2

ХИМИЯ

О. А. РЕУТОВ, А. Г. МАРКОВСКАЯ и Р. Е. МАРДАЛЕЙШВИЛИ

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ *n*-$XC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ ПОРОШКОМ ЖЕЛЕЗА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 20 IV 1955)

В ходе исследования новых возможностей синтеза сурьмяноорганических соединений при помощи различных двойных диазониевых солей [1-9] было обнаружено, что устойчивость двойных солей

$$n\text{-}XC_6H_4SbCl_2 \cdot n\text{-}YC_6H_4N_2Cl,$$

легко разлагающихся по уравнению

$$XC_6H_4SbCl_2 \cdot YC_6H_4N_2Cl \rightarrow XC_6H_4(YC_6H_4)SbCl_3 + N_2,$$

увеличивается, если X — заместители II рода, а Y — I рода, и, наоборот, устойчивость падает, если X — заместители I, а Y — заместители II рода. Для объяснения такой зависимости было высказано предположение [10] о гетеролитическом характере разложения указанных солей.

В настоящей работе описываются результаты изучения кинетики реакции

$$[n\text{-}XC_6H_4SbCl_5]^- C_6H_5\overset{+}{N}_2 + Fe \rightarrow C_6H_5(n\text{-}XC_6H_4)SbCl_3 + FeCl_2 + N_2. \qquad (A)$$

Выполнение такой работы нам казалось интересным, так как ее результаты, по нашему мнению, могли бы пролить дополнительный свет

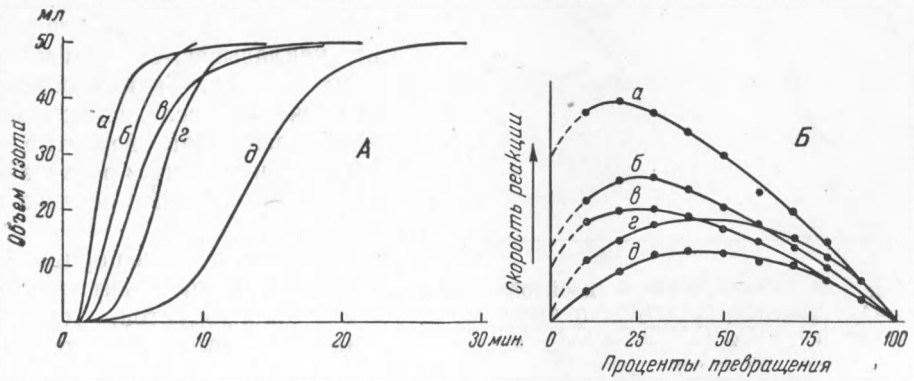


Рис. 1. *а* — *n*-$C_6H_5OC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ 30 мл ($6 \cdot 10^{-6}$ мол/л), 15° (21°, 745 мм)*; *б* — *n*-$CH_3C_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ 30 мл ($6 \cdot 10^{-6}$ мол/л), 15° (20,7°; 745,5 мм); *в* — $C_6H_5SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ 30 мл ($6 \cdot 10^{-6}$ мол/л), 15° (20,5°; 742 мм); *г* — *n*-$ClC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ 30 мл ($6 \cdot 10^{-6}$ мол/л), 15° (21°; 745,5 мм); *д* — *n*-$O_2NC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ 30 мл ($6 \cdot 10^{-6}$ мол/л), 15° (21°; 742 мм).

на механизм диазометода Несмеянова — метода синтеза металлоорганических соединений путем разложения двойных диазониевых солей порошками металлов.

* Сокращенная запись условий опыта следующая: 30 мл ($6 \cdot 10^{-6}$ мол/л), 15° (21°; 745 мм); это означает: разложено 30 мл раствора двойной соли с начальной концентрацией $6 \cdot 10^{-6}$ мол/л при 15°. Азот измерялся при 21° и 745 мм. Во всех опытах железо бралось в избытке (на 1 моль двойной соли 2 г-ат. железа).

Скорость разложения двойных солей определялась на основании скорости выделения азота *.

На рис. 1 *А* приведены результаты изучения кинетики пяти двойных солей.

На рис. 1*Б* приведены кривые зависимости скорости реакции от глубины превращения, полученные методом графического дифференцирования кривых рис. 1 *А*.

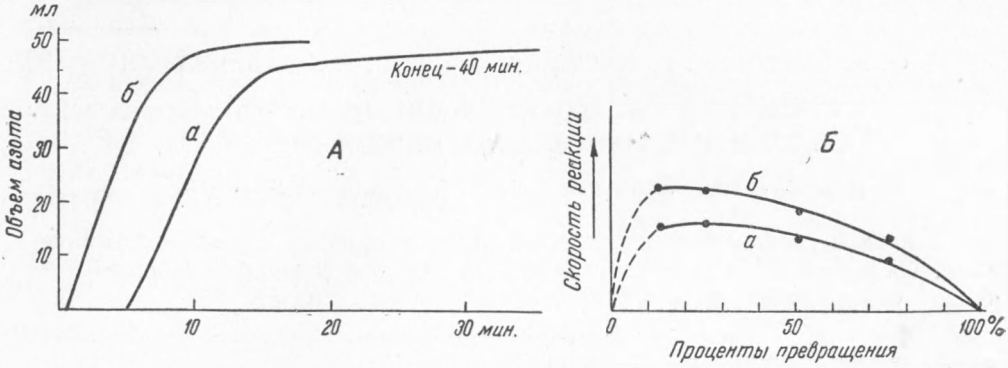


Рис. 2. Разложение $C_6H_5SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$. *а* — 30 мл ($6 \cdot 10^{-6}$ мол/л), 10° (20°; 747 мм); *б* — как в *а* + добавка 0,0005 *М* $(C_6H_5)_2SbCl_3$ (18,5°; 747 мм)

Как видно из рис. 1, кривая *д* — типичная автокаталитическая кривая с максимумом на $^1/_2$. Остальные кривые, вероятно, являются результатом наложения кривых первого порядка на автокаталитические кривые, причем реакциями первого порядка, как мы предполагаем, являются реакции (А).

Расчет констант скорости реакций, выполненный нами для кривых *а*, *б* и *в* по формуле для реакций первого порядка, показал, что в этих случаях на автокаталитические кривые действительно накладываются кривые первого порядка. Таким образом, разложение исследуемых двойных солей идет, вероятно по псевдомономолекулярному закону, давая кривую первого порядка.

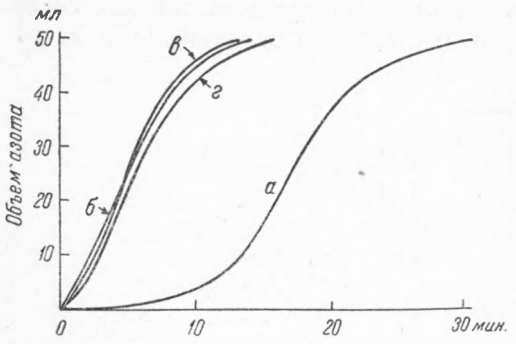


Рис. 3. Разложение двойной соли $n\text{-}O_2NC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ с тремя добавками: *а* — $n\text{-}O_2NC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ 30 мл ($6 \cdot 10^{-6}$ мол/л), 15° (18°; 767,5 мм); *б* — как в *а* плюс добавка 0,00014 *М* $n\text{-}CH_3C_6H_4(C_6H_5)SbCl_3$ (18°; 767,5 мм); *в* — как в *а* плюс добавка 0,00014 *М* $(C_6H_5)SbCl_3$ (18°; 767,5мм); *г* — как в *а* плюс добавка 0,00014 *М* $n\text{-}O_2NC_6H_4(C_6H_5)SbCl_3$ (18°; 767,5 мм)

Реакция первого порядка (А), повидимому, приводит к образованию продуктов, ускоряющих автокаталитическую реакцию. Это подтверждено экспериментом: добавка $(C_6H_5)_2SbCl_3$ уменьшает индукционный период и смещает максимум скорости превращения к началу реакции (рис. 2*А*), а также увеличивает максимум скорости (рис. 2*Б*).

Наличие автокатализа, естественно, осложняет установление зависи-

* Разложение двойных солей (аналитически чистых) проводилось в среде абсолютного ацетона, при одинаковом энергичном перемешивании, порошкообразным железом, просеянным через сетку в 100 меш. Все опыты проводились в стандартных условиях. Выделение азота регистрировалось самопишущим газометром системы Патрикеева.

мости скорости разложения солей $XC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ (реакции первого порядка) от характера X.

Тем не менее, суждение о скоростях интересующих нас реакций первого порядка (A) может быть получено на основании сравнения величины индукционных периодов, а также величины максимумов чисто автокаталитической кривой и смешанных кривых.

Такое рассмотрение приводит к выводу, что скорость разложения двойных солей $n\text{-}XC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ убывает в следующем порядке:

$$X = C_2H_5O \longrightarrow CH_3 \longrightarrow H \longrightarrow Cl \longrightarrow O_2N -.$$

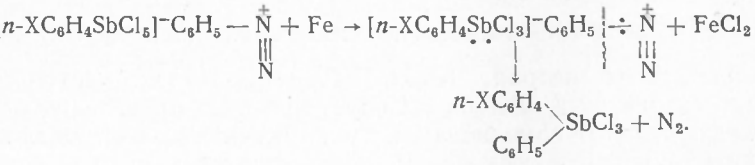
В правильности полученной нами зависимости, однако, можно быть уверенным только в том случае, если автокатализ различными конечными продуктами типа $ArAr'SbCl_3$ не является существенно отличным. Если бы, например, и в тех случаях, когда в соединениях $ArAr'SbCl_3$ имеются заместители II рода, автокатализ был бы слабым, а при наличии заместителей I рода — сильным, то это и обусловило бы наблюдаемый порядок в различиях скоростей разложения исследуемых двойных солей. Объяснение же этого порядка различным влиянием X в $XC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ естественно, отпало бы.

Результаты изучения автокаталитического влияния различных веществ $ArAr'SbCl_3$ на разложение $n\text{-}O_2NC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_5N_2Cl$ приведены. на рис. 3 Как видно из рис. 3, ускорение реакции во всех трех случаях практически одинаково.

Следовательно, различия скоростей суммарной реакции обусловлены не различным автокаталитическим действием продуктов реакции *, а различиями скоростей основной реакции (A), поставляющей эти продукты.

Таким образом, выведенная выше зависимость скорости разложения исследуемых двойных солей от характера заместителя X соответствует действительности.

Полученные экспериментальные данные не удается понять, если считать разложение $n\text{-}XC_6H_4SbCl_4 \cdot C_6H_4N_2Cl$ порошком железа гомолитической реакцией. Наоборот, они легко согласуются с гипотезой о гетеролитическом характере этих реакций. В этом случае их механизм может быть представлен схемой:



Заместители (X) I рода в промежуточно образующихся двойных солях $[n\text{-}XC_6H_4SbCl_3]^-C_6H_5\overset{+}{N}_2$ должны облегчать, а заместители II рода затруднять присоединение катиона $C_6H_5^+$ к сурьме по свободной электронной паре.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. А. Реутов, О. А. Птицына, ДАН, 79, 819 (1951). [2] О. А. Реутов, О. А. Птицына, Изв. АН СССР, ОХН, 93 (1952). [3] О. А. Реутов, ДАН, 87, 73 (1952). [4] О. А. Реутов, ДАН, 87, 991 (1952). [5] О. А. Реутов, О. А. Птицына, ДАН, 89, 877 (1953). [6] О. А. Реутов, В. В. Кондратьева, ЖОХ, 24, 1259 (1954). [7] О. А. Реутов, А. Г. Марковская, ДАН, 98, 979 (1954). [8] О. А. Реутов, А. Г. Марковская, А. Н. Ловцова, ДАН, 99, 269 (1954). [9] О. А. Реутов, А. Г. Марковская, ДАН, 99, 543 (1954). [10] О. А. Реутов, О. А. Птицына, ДАН, 102, 291 (1955).

* Наряду с $ArAr'SbCl_3$ в результате реакции образуется $FeCl_2$; однако $FeCl_2$ не может оказывать автокаталитического влияния, сколь-либо отличного в каждом отдельном случае.