

тем, чтобы получать более точные значения радиационных характеристик.

В заключение сравним наше значение квадрата электронного момента R^2_{A-X} молекулы SrOH с аналогичными данными для галогенидов стронция [5]:

	SrF	SrOH	SrCl	SrBr	SrI
R^2_{A-X} (ат. ед.)	$6,01 \pm 1,72$	$4,2 \pm 1,5$	$4,76 \pm 0,98$	$4,45 \pm 0,52$	$3,73 \pm 0,40$

Со знаками \pm приведены удвоенные стандартные отклонения. Эти данные подтверждают подобие в электронном строении гидроксида и галогенидов стронция. Видно, что значения R^2_{A-X} для SrOH и SrX (X — Cl, Br, I) совпадают и несколько ниже, чем для фторида, хотя гидроксил и атом фтора изоэлектронны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев В. Н. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1982, т. 25, вып. 7, с. 834.
2. Латышев Л. И., Чеховской В. Я., Шестаков Е. Н. Теплофиз. выс. температур, 1969, т. 7, № 4, с. 666.
3. Nakagawa J., Wormsbecher R. F., Harris D. O. J. Mol. Spectrosc., 1983, vol. 97, p. 37.
4. Brazier C. R., Bernath P. F. J. Mol. Spectrosc., 1985, vol. 114, № 1, p. 163.
5. Dagdigian P. J., Cruse H. W., Zare R. N. J. Chem. Phys. 1974, vol. 60, № 6, p. 2330.

Кафедра физики

Поступила в редакцию
22 февраля 1993 года

УДК 547.254.8:541.127.3

А. Е. СОКОЛОВСКИЙ, А. К. БАЕВ

ТЕРМОРАСПАД ДИМЕТИЛКАДМИЯ

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ, Г. МИНСК)

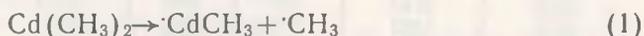
В работе изучены кинетические характеристики термического разложения диметилкадмия. Установлен состав газообразных продуктов термораспада. Показано, что разложение диметилкадмия протекает по сложному радикально-цепному механизму. Скорость процесса не зависит от гетерогенного фактора. Состав продуктов термораспада не зависит от температуры.

Термическое разложение диметилкадмия изучено рядом исследователей, однако полученные результаты противоречивы и дают неполное представление о механизме процесса.

В работе [1] при исследовании высокотемпературного фотолиза диметилкадмия было поставлено несколько опытов по термораспаду с целью учета чисто термического разложения. Полученные результаты показали, что термо- и фотораспад протекают по различным механизмам. Пиролиз диметилкадмия в вакууме и в присутствии водорода, азота и оксида азота изучен в работе [2]. Скорость процесса определялась по выходу продуктов реакции — метана и этана. Установлено, что с увеличением отношения S/V она уменьшается. Сделан вывод о

нерадикальном механизме термораспада. Кинетическое изучение термического разложения диметилкадмия проведено в статических условиях в работе [3]. Исследования проведены при температуре 531 К. Оценка скорости разложения осуществлялась по неразложившемуся $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, количество которого определялось по давлению в системе после отгонки газов при температуре 195 К. Согласно полученным результатам с увеличением отношения S/V скорость процесса существенно увеличивается. Однако без полного изучения состава образующихся продуктов такое определение количества диметилкадмия недостаточно точно.

Изучение термораспада диметилкадмия в присутствии ингибиторов (бензола, толуола) [4, 5] показало отсутствие влияния поверхности на скорость процесса. Были получены кинетические параметры реакций:



Вместе с тем, изучение термораспада в присутствии ингибиторов дает мало данных для объяснения его механизма.

Считается [6], что механизмы разложения производных II б группы аналогичны механизму термораспада диметилртути. Однако ранее проведенные нами исследования термического разложения диметилцинка [7] показали, что этот процесс протекает по совершенно иному механизму. Поэтому определенный интерес представляет изучение термораспада диметилкадмия в рамках той же методики, что и является целью данной работы.

Термическое разложение диметилкадмия изучено статическим методом с мембранным нуль-манометром в интервале температур 511,7—536,2 К и концентраций 0,0049—0,0209 моль·л⁻¹. Отношение S/V для опытов, проведенных с использованием нуль-манометров с незаполненной мембранной камерой, составляло 150 м⁻¹, а в случае заполнения мембранной камеры стеклянными палочками 1000 м⁻¹.

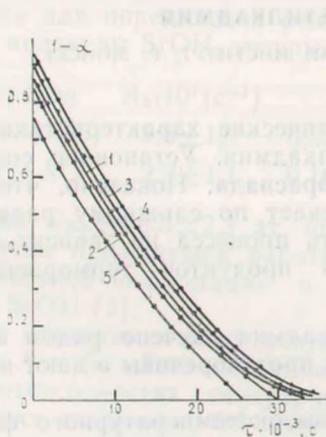


Рис. 1

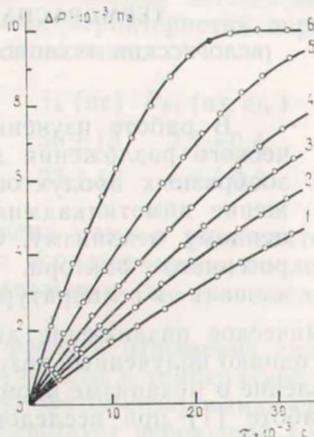


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $(1 - \alpha) = f(\tau)$ для термораспада диметилкадмия при температуре 527,2 К и концентрациях моль·л⁻¹: ($S/V = 150 \text{ м}^{-1}$). 1 — 0,0049; 2 — 0,0078; 3 — 0,0153; 4 — 0,0209 ($S/V = 1000 \text{ м}^{-1}$). 5 — 0,0153

Рис. 2. Кинетические кривые термораспада диметилкадмия при концентрации 0,0153 моль·л⁻¹ и температурах, К: 1 — 511,7; 2 — 515,5; 3 — 518,2; 4 — 522,0; 5 — 527,2; 6 — 536,2

Кинетические кривые разложения, отвечающие температуре 527,2 К различным концентрациям и отношениям S/V , представлены на рис. 1. Из графиков видно, что зависимости $1-\alpha=f(\tau)$, где α — степень разложения (вычислялась как отношение прироста давления ΔP в момент времени τ к приросту давления при полном разложении навески), во всех случаях идентичны. Несовпадение кривых связано с тем, что время установления температуры в термостатах несколько различалось. Это особенно заметно в случае, когда мембранная камера была заполнена стеклянными палочками. Сдвиг кривых по оси τ на величину $\Delta\tau$, которая соответствует времени разложения до начала измерений и определяется при математической обработке, приводит к совпадению зависимостей. Таким образом, степень разложения диметилкадмия не зависит от концентрации и, следовательно, процесс имеет первый порядок. Гетерогенный фактор практически не влияет на скорость разложения.

Кинетические кривые, отвечающие исходной концентрации диметилкадмия $0,0153$ моль·л⁻¹, представлены на рис. 2. Была проведена попытка их обработки с использованием уравнения первого порядка, однако получить удовлетворительные результаты не удалось. Поэтому была проведена обработка результатов измерений с использованием уравнений различных порядков по текущей концентрации диметилкадмия. Она показала, что полученные результаты наилучшим образом описываются уравнением порядка 0,5 ($\sqrt{1-\alpha}=k\tau$) (рис. 3). Значения констант скоростей, рассчитанные по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 1.

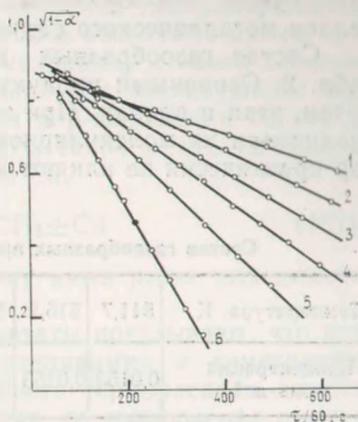


Рис. 3. Зависимость $\sqrt{1-\alpha}=f(\tau)$ для термораспада диметилкадмия при концентрации $0,0153$ моль·л⁻¹ и температурах, К: 1 — 511,7; 2 — 515,5; 3 — 518,2; 4 — 522,0; 5 — 527,2; 6 — 536,2

Таблица 1

Зависимость констант скорости термораспада диметилкадмия от температуры

Температура, К	511,7	515,5	518,2	522,0	527,2	536,2
$K \cdot 10^{-7}, \text{с}^{-1}$	80,0	114,0	135,0	168,0	213,0	349,0

Зависимость констант скоростей от температуры описывается следующим уравнением:

$$\lg K = 8,2 \pm 0,2 - \frac{129000 \pm 4300}{2,3RT} \quad (3)$$

В результате термораспада на стенках мембранной камеры происходило образование кристаллов кадмия и осадка коричневого цвета. Образование на стенках реакционных сосудов таких продуктов отмечается во всех работах, проведенных в статических условиях [1—3]. В ходе изучения термического разложения диметилкадмия при близких к применяемым в настоящей работе температуре и концентрации [3]

установлено, что образующиеся на стенках отложения состоят из кристаллов металлического кадмия и углеводородного полимера.

Состав газообразных продуктов термораспада представлен в табл. 2. Основными продуктами разложения в газовой фазе являются метан, этан и пропан. При этом выход углеводородов уменьшается при увеличении их молекулярной массы. Температура и гетерогенный фактор практически не влияют на выход основных компонентов.

Таблица 2

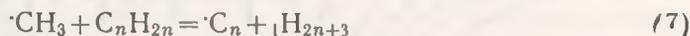
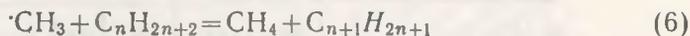
Состав газообразных продуктов термораспада диметилкадмия, %

Температура, К	511,7	515,2	518,2	522,0	527,0	536,2	527,2	527,2	527,2	527,2
Концентрация моль·л ⁻¹	0,0153	0,0153	0,0153	0,0153	0,0153	0,0153	0,0049	0,0078	0,0209	0,0153
Компонент	S/V = 150 м ⁻¹						S/V = 1000 м ⁻¹			
	71,74	71,25	69,05	70,56	72,94	71,74	75,37	74,73	69,76	74,41
CH ₄	20,05	19,85	20,80	20,90	18,85	20,10	17,91	18,20	20,90	16,32
C ₂ H ₆	0,02	0,06	0,12	0,10	0,11	0,07	0,21	0,18	0,03	0,05
C ₃ H ₈	4,38	4,24	4,67	3,88	3,89	4,11	3,09	3,14	4,26	3,95
C ₄ H ₁₀	0,10	0,15	0,20	0,17	0,19	0,31	0,20	0,22	0,18	0,28
i-C ₄ H ₁₀	0,51	0,59	0,84	0,64	0,55	0,74	0,51	0,52	0,78	0,66
n-C ₄ H ₁₀	1,50	1,64	1,76	1,62	1,47	1,56	1,12	1,20	1,68	2,27
бутен-1	0,02	0,04	0,07	0,05	0,05	0,05	0,12	0,11	0,04	0,07
трет-Бутен-2	0,07	0,09	0,11	0,08	0,09	0,10	0,14	0,13	0,07	0,05
цис-Бутен-2	0,02	0,03	0,05	0,03	0,03	0,04	0,05	0,04	0,05	0,01
i-C ₅ H ₁₂	0,57	0,62	0,67	0,60	0,59	0,62	0,42	0,49	0,67	0,74
n-C ₅ H ₁₂	0,17	0,21	0,19	0,20	0,18	0,19	0,10	0,11	0,22	0,29
Σ C ₅ H ₁₀	0,43	0,52	0,66	0,49	0,44	0,49	0,44	0,45	0,64	0,40
Σ C ₆	0,42	0,72	0,80	0,68	0,61	0,58	0,32	0,48	0,72	0,50

Высокий выход метана указывает на то, что процесс термического разложения диметилкадмия протекает по радикально-цепному механизму:



Очевидно также, что метильные радикалы будут вступать в реакцию с углеводородами:



что объясняет образование высших углеводородов.

Эта радикальная схема процесса обсуждается практически во всех работах по термораспаду диметилкадмия.

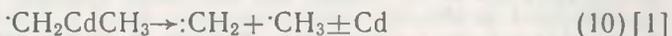
Вместе с тем мнения о механизме разложения радикала CH₂CdCH₃ существенно различаются. В основном обсуждаются следующие схемы:



Такая схема хотя и объясняет первый порядок процесса, но является чисто формальной, так как в результате его образуется не кадмий, а этилметилкадмий.



Эта реакция предложена по аналогии с реакцией диспропорционирования радикалов. Однако, согласно принятой в настоящее время точке зрения [9, 10] эта реакция протекает по механизму «голова к голове» с образованием четырехцентрового состояния и с последующим переходом атома водорода, который находится в β -положении одного радикала к другому. Для радикала CH_2CdCH_3 такой механизм невозможен, так как в β -положении находится атом Cd.



Такой механизм аналогичен предложенному нами ранее для диметилцинка [7].

Вместе с тем, полученные нами результаты показывают, что кинетические особенности термораспада диметилкадмия и диметилцинка существенно различаются. Так, если скорость термораспада диметилкадмия мало зависит от степени разложения, то термораспад диметилцинка протекает с заметным самоторможением. Это приводит к тому, что при равных начальных скоростях процесса для полного разложения навески диметилкадмия требуется 4—10 часов, а в случае диметилцинка 40—60 суток. Основным газообразным продуктом реакции и в том и в другом случае является метан, но выходы углеводородов C_2 — C_6 и соотношения между ними существенно отличаются. Выход пропана при разложении диметилкадмия практически такой же, как и при термораспаде диметилцинка. Однако выход этана в 3—4 раза выше. Одновременно несколько выше выход углеводородов C_4 — C_6 .

Сравнение геометрических и энергетических параметров обеих молекул [11, 12] показывает несколько большую прочность связи $\text{Zn}-\text{C}$ в сравнении с $\text{Cd}-\text{C}$. Если считать, что реакция (4) является основной реакцией развития цепи, то близкая прочность связей $\text{C}-\text{H}$ [12] в молекулах $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ ($171,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ($161,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) не позволяет объяснить различий термического разложения обоих соединений. Если же принять что развитие цепей происходит также при взаимодействии алкилов металлов с метиленовым радикалом:



то в этом случае основную роль будет играть склонность соединения к реакциям внедрения по связи $\text{Me}-\text{C}$ и скорость реакции должна зависеть от склонности атома металла к образованию координационных соединений. Метиленовый радикал будет также вступать в реакции внедрения в углеводородах:



Следовательно от соотношения скоростей реакций (11) и (12) будет зависеть степень участия метиленовых радикалов в цепном процессе. В этом случае, если скорость реакции (12) больше, чем скорость реакции (11), возможно торможение процесса углеводородами, что наиболее вероятно имеет место при термораспаде диметилцинка. В противном случае протекание реакции (11) приводит к вырожденному разветвлению цепи, что, по-видимому, имеет место при термораспаде диметилкадмия. Вероятно с протеканием разветвленного процесса связана возможность взрывного разложения диметилкадмия [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson R. D., Taylor H. A. J. Phys. Chem., 1952, vol. 56, № 4, p. 498—502.
2. Heller C. A., Taylor H. A. J. Phys. Chem., 1953, vol. 57, p. 226—229.

3. Laurie C. M., Long L. H. *Trans. Faraday. Soc.*, 1957, vol. 53, № 11, p. 1431—1436.
4. Price S. J. W., Trotman-Dickenson A. F. *Trans. Faraday, Soc*, 1957, vol. 53, № 7, p. 939—944.
5. Krech M., Price S. J. W. *Can. J. Chem.*, 1965, vol. 43, № 22, p. 1929—1933.
6. Ganesan R. *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1962, Bd 31, № 4, S. 328—340.
7. Соколовский А. Е., Баев А. К. — *Ж. общей химии*, 1984, т. 54, вып. 11, с. 2559—2566.
8. Steacie E. W. R. *Atomic and free radical reactions*. New York. R. Pull. Corp. 1954, vol. 1, p. 101—107.
9. Bradley J. N. *J. Chem. Phys.*, 1961, vol. 35, № 2, p. 748—750.
10. Bradley J. N., Rabinovitch B. C. *J. Chem. Phys.*, vol. 36, № 12, p. 3498—3499.
11. Carson A. S., Hartley K., Skinnez H. A. *Trans. Faraday Soc*. 1949, vol. 45, № 12, p. 1159—1167.
12. Mckean D. C., McQuillan G. P., Thomson D. V. *Spectrochim. Acta*, A, 1980, vol. 36, № 11, p. 1009—1011.
13. Gilman H., Jones R. G. *J. Amer. Chem.*, 1946, vol. 68, № 3, p. 517—520.
14. Gilman H., Nelson J. F. *Rec. trav. Chem.*, 1936, vol. 55, № 6, p. 518—530.
15. Anderson R. D., Taylor H. A. *J. Phys. Chem.*, 1952, vol. 56, № 2, p. 161—163.
16. Longi P., Marzocchi R. *Chim. Ind. (Milan)*, 1966, vol. 48, № 7, p. 718—720.

Кафедра
аналитической химии

Поступила в редакцию
27 января 1993 года

УДК 547.256.2:536.7

С. Е. ВИТАЛЕВ, А. К. БАЕВ

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ И АССОЦИИИ ТРИМЕТИЛАЛЮМИНИЯ (БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

Изучена температурная зависимость давления пара триметилалюминия. Определены энтальпия и энтропии его испарения. На основе исследования состояния триметилалюминия в парах установлены термодинамические характеристики диссоциации димерной формы молекулы. Эти данные использованы для расчета энтальпий и энтропий испарения мономера и димера триметилалюминия.

Алкильные соединения элементов III A подгруппы Периодической системы проявляют тенденцию к образованию димеров, что является следствием их сильных электронакцепторных свойств. Склонность к димеризации наиболее ярко выражена у низших алкильных производных алюминия. Так, в конденсированной фазе триметил- и триэтилалюминий практически полностью димеризованы при 298 К [1], а триизобутилалюминий ассоциирован на 39,4 % при 283 К. В парообразном состоянии триметил- и триэтилалюминий также в значительной степени ассоциированы [2]. В связи с их димеризацией в жидкой и газовой фазах термодинамические характеристики испарения триметилалюминия относятся к суммарному процессу, включающему испарение мономера и димера. Такие характеристики были получены в ряде работ [2—4]. Статическим методом измерено давление пара и установлена энтальпия испарения триметилалюминия, равная $40,2 \pm 0,4$ кДж·моль⁻¹ [2]. Для этой же величины в работе [3] приводится значение $41,2$ кДж·моль⁻¹. Расчетным методом по плотности и вязкости триметилалюминия получена энтальпия испарения при 293,15 К,