

УДК 547.242 : 547.1.13

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТРИЭТИЛАРСИНА

Соколовский А. Е., Баев А. К., Блудилина В. И.,
Губарь Ю. Л.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, Минск

Статическим методом с мембранным нуль-манометром изучен термораспад триэтиларсина. Установлено, что процесс имеет первый порядок по исходной и текущей концентрации. Зависимость констант скоростей от температуры описывается уравнением: $\lg k = 13,0 \pm 0,5 - (167\,300 \pm 5000)/2,3 RT$.

Методом газожидкостной хроматографии изучен состав газообразных продуктов термораспада. На основании полученных данных сделан вывод о радикально-цепном механизме термического разложения триэтиларсина.]

Алкильные производные мышьяка находят все более широкое применение [1]. Вместе с тем их термораспад в настоящее время мало изучен. Большинство имеющихся сведений относится к разложению триметиларсина [2, 3]. Кинетическое изучение термораспада триэтиларсина в статических условиях в интервале 642—693 К проведено в [4, 5]. Установлено, что полученное значение энергии активации согласуется со средней энергией диссоциации связи элемент—лиганд, определенной из термохимических данных. Изменение начального давления и площади поверхности реактора не влияло на скорость процесса. Вместе с тем приведенный состав газообразных продуктов разложения только для углеводородов $C_1 - C_3$ не позволяет судить о механизме процесса.

Цель настоящей работы — кинетическое изучение термического разложения триэтиларсина при более низких температурах и уточнение механизма процесса.

Исследования проводили статическим методом с мембранным нуль-манометром. Методики экспериментов были такие же, как при исследовании термораспада цинкорганических соединений [6]. Чистота исходного триэтиларсина по данным хроматографического анализа составляла 99,8 мас.%. Кинетические исследования проводили в интервале 577,1—644,6 К. Установлено, что термораспад протекает с увеличением давления, которое через определенное время достигает критического значения (рис. 1). Зависимость давления продуктов термораспада от температуры в интервале 300—700 К описывается законом Гей-Люссака, что указывает на отсутствие в их составе неразложившегося триэтиларсина или нестабильных продуктов его разложения. Во всех опытах на стенках происходило образование серого кристаллического осадка металлического мышьяка и пленки углеводородного полимера.

Влияние исходной концентрации триэтиларсина на скорость термического разложения изучено для трех исходных концентраций: 0,003; 0,004 и 0,007 М. Установлено, что зависимости степени разложения, рассчитанные как отношение прироста давления к моменту времени t к общему приросту давления, практически совпадают. Таким образом, скорость разложения триэтиларсина прямо пропорциональна концентрации и, следовательно, процесс имеет первый порядок.

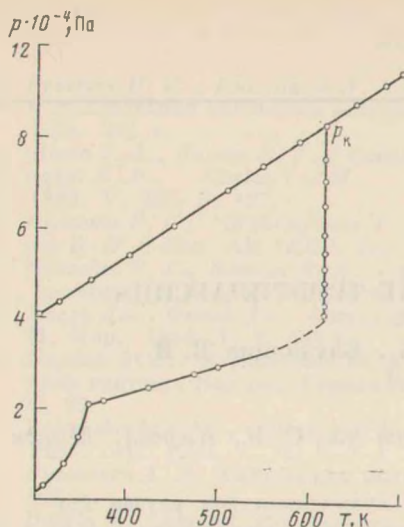


Рис. 1. Зависимость давления продуктов термораспада триэтилларсина от температуры

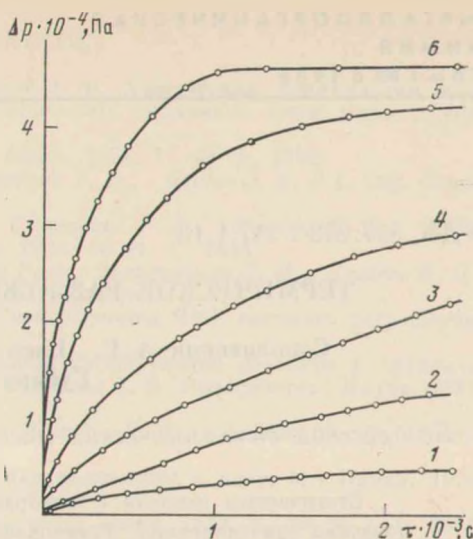


Рис. 2. Кинетические кривые термораспада триэтилларсина при исходной концентрации 0,007 М и следующих температурах: 1 — 577, 2 — 595, 3 — 603, 4 — 617, 5 — 631, 6 — 645 К

Исследование влияния температуры на скорость разложения триэтилларсина проводили при исходной концентрации 0,007 М. Кинетические кривые приведены на рис. 2. Математическая обработка показала, что они описываются кинетическим уравнением первого порядка до степеней разложения 80—90 %, после чего процесс начинает тормозиться. Значения констант скоростей термического разложения триэтилларсина, полученных при обработке кинетических кривых, приведены ниже:

T, K	577	595	603	617	631	645
$k \cdot 10^3, c^{-1}$	0,76	2,00	3,28	8,36	14,93	26,10

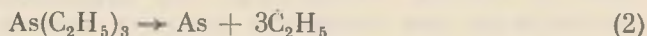
Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением

$$\lg k = 13,0 \pm 0,5 - (167300 \pm 5000)/2,3 RT \quad (1)$$

Полученное значение эффективной энергии активации меньше, чем приведенное в [5]. Вместе с тем значения константы скорости в нижней области температурного интервала ($T = 642$ и $658 K$), изученного в [5], хорошо ложатся на полученную нами температурную зависимость константы скорости. Это указывает на изменение механизма процесса термораспада триэтилларсина при 650—660 К.

Анализ состава газообразных продуктов разложения триэтилларсина проведен методом газожидкостной хроматографии при таких же условиях, как в [6]. Полученные результаты приведены в таблице.

Как видно из таблицы, состав продуктов термораспада практически не зависит от температуры. Основным продуктом термического разложения триэтилларсина является этан. Выход углеводородов с четным числом атомов углерода выше, чем с нечетным, что легко объясняется превращениями этильных радикалов. Эти результаты дают основание считать, что процесс протекает по радикальному механизму

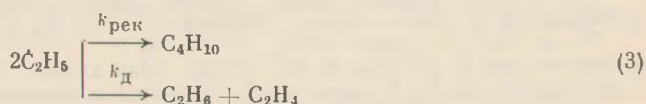


Если бы в дальнейшем протекал чисто радикальный процесс, то этильные радикалы, вступая в реакции рекомбинации и диспропорционирования,

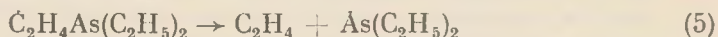
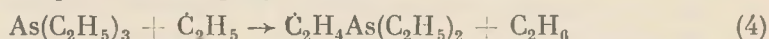
Состав продуктов термораспада триэтилларсина в интервале 577–645 К

Компонент	Состав, мол. %					
	577 К	595 К	603 К	617 К	631 К	645 К
CH_4	3,69	7,61	4,56	7,19	4,94	6,51
C_2H_6	76,96	75,15	77,80	70,68	76,18	73,12
C_2H_4	0,86	1,06	0,94	0,92	0,90	0,98
C_3H_8	2,51	3,04	2,60	3,63	2,75	3,02
C_3H_6	1,67	4,01	2,75	3,86	2,22	2,75
<i>изо</i> - C_4H_{10}	—	0,09	0,06	0,11	0,07	0,10
<i>н</i> - C_4H_{10}	8,29	6,28	6,52	7,16	7,79	7,56
бутен-1	0,84	0,40	1,00	0,74	0,83	0,64
<i>транс</i> -бутен-2	0,53	0,66	0,49	0,85	0,50	0,64
<i>цис</i> -бутен-2	0,53	0,42	0,20	0,61	0,33	0,45
<i>изо</i> - C_5H_{12}	0,21	0,11	0,17	0,22	0,21	0,20
<i>н</i> - C_5H_{12}	1,73	0,45	1,30	1,45	1,61	1,22
$\Sigma \text{C}_5\text{H}_{10}$	0,51	0,53	0,20	0,82	0,42	0,47
ΣC_6	1,88	0,18	1,41	1,76	1,25	1,96

ния, образовали бы этан, этилен и бутан

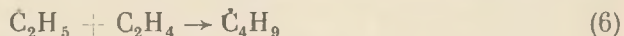


Величина $\Delta = k_{\text{д}}/k_{\text{рек}}$ для этильных радикалов составляет 0,135 [7]. Следовательно, выход этана должен быть существенно меньшим, чем бутана. Анализ данных таблицы свидетельствует об обратном. Таким образом, есть все основания считать, что дальнейшее превращение этильных радикалов протекает как реакция Н-перехода, а реакция (3) не является основным направлением превращения



Такая схема, включающая взаимодействие триэтилларсина с этильными радикалами и последующий распад образующегося элементоорганического радикала, предполагает радикальный цепной механизм процесса. Таким образом, полученные значения кинетических параметров, несомненно, являются комплексными, а совпадение энергии активации брутто-процесса термораспада с величиной средней энергии диссоциации связей $\text{As} - \text{C}_2\text{H}_5$ случайно.

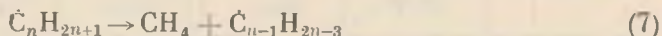
Предложенная схема предполагает образование больших количеств этилена, что не согласуется с результатами хроматографического анализа продуктов реакции. Ранее нами были проведены исследования термораспада диэтилцинка [8]. Состав продуктов разложения последнего имел много общего с составом продуктов термораспада триэтилларсина, что позволяет сделать вывод о близости механизмов этих процессов. В частности, было установлено, что образующийся этилен вступает в реакцию радикальной полимеризации



Есть основания считать, что низкий выход непредельных углеводородов при разложении триэтилларсина объясняется такой же причиной. Радикальная полимеризация объясняет и образование высших углеводородов.

Отношение Н : С в газообразных продуктах термораспада отличается от отношения в молекуле триэтилларсина, что указывает на образование нелетучих углеводородных продуктов. С целью определения их выхода был рассчитан материальный баланс процесса, который составлен на основании данных о давлении продуктов термораспада, их составе и давлении паров триэтилларсина до разложения. Расчеты показали, что при разложении триэтилларсина в среднем 14,4% атомов углерода и 4,6% атомов водорода переходят в состав конденсированной фазы.

Наряду с углеводородами с четным числом атомов углерода образуется значительное количество углеводородов с нечетным числом атомов углерода, в особенности метана. Их образование, по-видимому, связано с распадом полимерных радикалов



Распад полимерных радикалов и полимеров объясняет низкое отношение Н : С в продуктах конденсации.

Как было показано в [8], такая схема хорошо объясняет наблюдаемый первый порядок процесса и самоторможение его углеводородами при высоких степенях разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Жук Б. В. и др. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981. 321 с.
2. Anscough P. B., Emeleus H. J. // J. Chem. Soc. 1954. P. 3381.
3. Price S. J. W., Richard J. P. // Canad. J. Chem. 1954. V. 48. № 11. P. 3203.
4. Яблоков В. А., Зеляев И. А., Макаров Е. И., Лохов Н. С. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. Тез. докл. V Всесоюз. совещ. Горький, 1987, с. 102.
5. Яблоков В. А., Зеляев И. А., Макаров Е. И. и др. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 2. С. 365.
6. Соколовский А. Е., Баев А. К. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 11. С. 2559.
7. Степухович А. Д., Улицкий В. А. Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. М.: Химия, 1975. 256 с.
8. Соколовский А. Е. Термодинамика и термораспад алкильных соединений цинка и кадмия. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1986. 21 с.

Поступила в редакцию
4.IV.1988