

乙腈丙腈—氯化锌络合物热分解反应

邓云祥 邓焕南

(化学系)

为了深入讨论腈类—氯化锌络合物 $[ZnCl_2(NCR)_n]$, 式中 $n=1$ 和 2]的聚合机理, 我们曾研究了乙腈、丙腈络合物的某些热力学性质^[1], 本文进一步研究了它们的热分解过程。

一、实验方法和结果

所用乙腈、丙腈—氯化锌络合物 $[ZnI_2(NCR)_2]$ 的制备方法与前^[1]相同。

1、热分解温差曲线

用手记式Курнаков差热仪。中性体为灼烧过的 Al_2O_3 , 与样品比例为 $1.46:1$ 。样品用 1 克左右。升温速度 $1-6^\circ/\text{分}$, 其中 $3^\circ/\text{分}$ 较好。升温速度偏差 $\leq \pm 0.3^\circ/\text{分}$ 。实验在 N_2 气氛中进行。分解温差曲线能重复。图1—A和图1—C分别为 $ZnCl_2(NCCH_3)_2$ 和 $ZnCl_2(NCC_2H_5)_2$ 的热分解温差曲线。还用封闭式样品池, 测定了 $ZnCl_2(NCCH_3)_2$ 的温差曲线, 如图1—B。因样品池封闭, 络合物在测量过程中分解很少, 图中为络合物溶解产生的吸收峰(135.5°)。 $ZnCl_2(NCCH_2CH_3)_2$ 的熔点和前^[1]的结果 $56.2-57.0^\circ$ 一致。

2、等速升温热分解

乙腈、丙腈—氯化锌络合物受热易分解出挥发性乙腈、丙腈。在 142° 下仔细操作乙腈分解率可达到 99% 。若使挥发性产物足够快地脱离系统, 便可用络合物的重量损失速率标记分解速率。实验采用点记式热天秤(感量 1 毫克)。电炉加热, $3-4^\circ/\text{分}$, 偏差 $\leq \pm 0.3^\circ/\text{分}$ 。温度用直接插

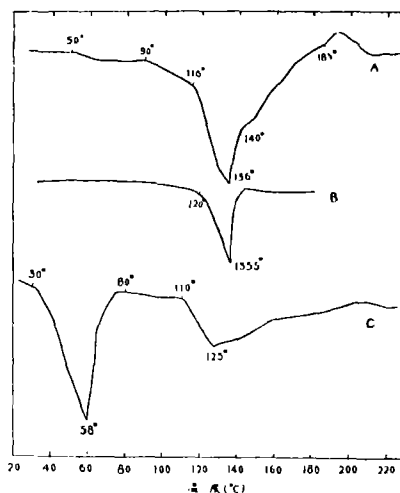


图1 温差曲线(升温速度 $3^\circ/\text{分}$)

A..... $ZnCl_2(NCCH_3)_2$ 分解

B..... $ZnCl_2(NCCH_3)_2$ 熔融

C..... $ZnCl_2(NCC_2H_5)_2$ 分解

入样品中的温度计读取,精度0.2°。样品每次用1.3—1.5克。在N₂气氛中进行。间歇地同时读取温度、时间和样品剩余重量。用重量损失累计数对温度和时间作图。

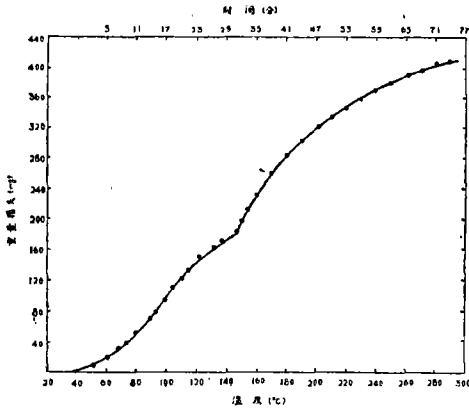


图2 ZnCl₂(NCCH₃)₂重量损失温度时间曲线(样品重1.364g)

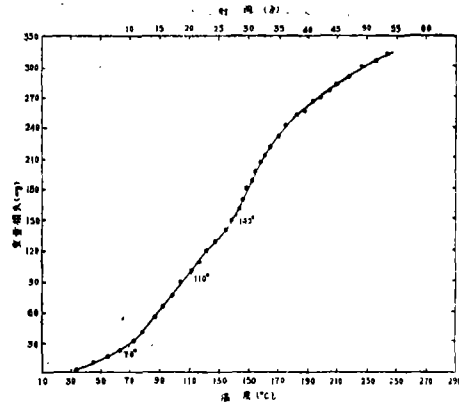


图3 ZnCl₂(NCC₂H₅)₂重量损失温度时间曲线

3、恒温热分解

用恒温槽加热,温度准确度±0.2°。天平同前。乙腈、丙腈络合物分别在下列温度测定了分解百分率—时间曲线。曲线可以重复。

ZnCl₂(NCCH₃)₂: 86°, 91°, 101°,
 110°, 119°, 见图4。
 130°, 132°, 135°,
 141°, 158°, 见图5。

ZnCl₂(NCC₂H₅)₂: 56°, 84°, 96°,
 104°, 121°, 见图6。

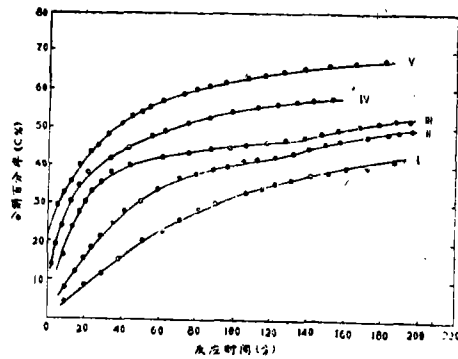


图4 ZnCl₂(NCCH₃)₂恒温热分解 I—86°, II—91°, III—101°, IV—110°, V—119°。

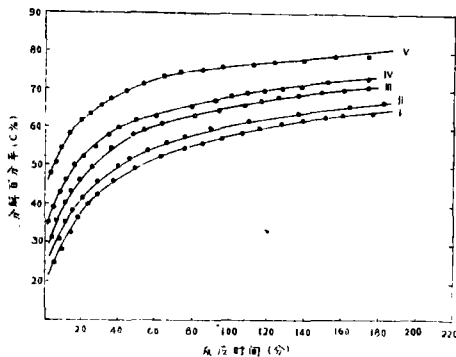


图5 ZnCl₂(NCCH₃)₂恒温热分解 I—130°, II—132°, III—135°, IV—141°, V—158°

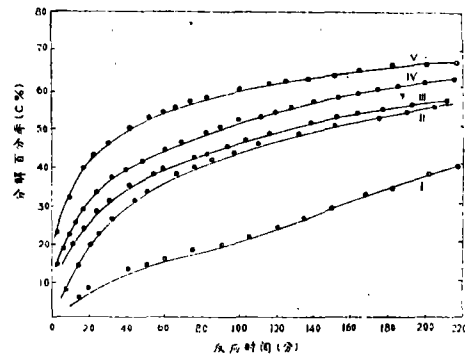


图6 ZnCl₂(NCC₂H₅)₂恒温热分解 I—56°, II—84°, III—96°, IV—104°, V—121°

二、讨 论

1、乙腈-氯化锌络合物热分解

图1中A和B两曲线的吸收峰位置几乎重合,表明图1—A的最大吸收温度为络合物的熔点。但两吸收峰的形状不同,B较窄较对称,A较宽而不对称,反映出络合物发生了分解。但吸收峰有很大部分相重叠又表明分解点和熔点靠近。

图1—A和图2比较,可知乙腈-氯化锌络合物的分解是分二步进行的,和前报^[1]同。第一步分解从50°起开始发生,即图2显示出重量损失,90°分解加剧,图2曲线斜率陡增,图1—A曲线下滑,至124°图2曲线趋向平缓,表示第一步分解已达大部分,但第二步分解尚不明显,乙腈脱出量减少。由于络合物开始熔融,图1—A的吸收不但不减弱,反而继续加强,直至136°。

第二步分解虽在较低温度下伴有发生,但至140°才开始明显地进行,如图1—A和图2所见。不过,尚非纯第二步分解,第一步未分解完的,这时与第二步同时分解。

从图看来,络合物分解阶段性不像某些无机络合物明显:一方面是因为第一步分解点和熔点接近,分解峰被掩盖;从图估计应当在125°左右,和由分解压的测定结果^[1]相符。另一方面因为第二步分解的开始温度虽然不高,但分解点相当高(由前文^[1]的分解压—温度曲线外推,约为179.5°),高温下副反应增加,使第二步分解点不明显。

乙腈络合物的恒温热分解,见图4和5,同样表现出分解反应的二步性质。86°,91°,101°时分解百分率缓慢地最终趋近于50%,即完成第一步分解,超过50%很难。但高于这些温度时却容易超过50%。图4和5指出,86—119°下,前期主要属于第一步分解反应。在110°和119°下,第二步分解也在后期才较显著。因此图4中所列的各个温度下,前期的分解反应当属第一步反应;同理在130—158°范围内,反应程度>50%后,应以第二步分解为主,可看作第二步分解反应。若推断不错,则在当作第一步或第二步的范围内,分解程度不同,不应引起分解活化能的显著变化。结果正是这样。分解活化能E*用下面方法求得:

当分解程度相等时,分解速度与温度关系有:

$$\log v = -\frac{E^*}{2.3RT} + \text{常数}$$

式中, v 为分解速度 = $\frac{dc\%}{dt}$ 。(c%为时间t时的分解率)。

所以又,

$$\log \frac{dc\%}{dt} = -\frac{E^*}{2.3RT} + \text{常数}$$

在某一反应程度,从各曲线求出相应温度的 $\log \frac{dc\%}{dt}$,并对温度(°K)倒数作图,得一系列曲线于图7和图8。

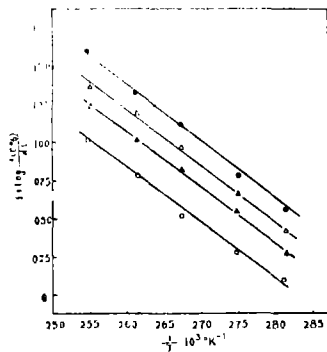


图7 乙腈络合物分解速率与温度关系
分解程度(%): ●—22,
△—27, ▲—32, ○—37

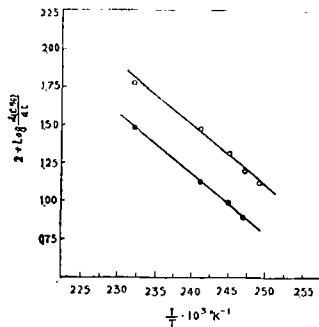


图8 乙腈络合物分解速率与温度关系
分解程度(%): ○—60,
●—65

从图7和8得相应反应程度下的活化能于表1。

表1 乙腈-氯化锌络合物的分解活化能

分解温度(°C)	分解程度(C%)	活化能E*(千卡/克分子)
86, 91, 101, 110, 119	22	14.7
86, 91, 101, 110, 119	27	14.1
86, 91, 101, 110, 119	32	13.9
86, 91, 101, 110, 119	37	14.1
130, 132, 135, 141, 158	60	18.0
130, 132, 135, 141, 158	65	18.2

表1指出在86—119°内, 分解程度在22%—37%, 活化能很相近, 最大偏差约0.8千卡/克分子; 在130—158°也类似; 可是两组温度之间, 活化能差别相当大, 约4千卡/克分子。

2、丙腈-氯化锌络合物的热分解

比较图1—A和图1—C, 后者的最大不同是分别在58°和125°出现吸收峰。58°的和它的熔点⁽¹⁾相近, 应是熔融引起的, 125°的与等速升温分解曲线(图3)的中部折点相近, 应该是络合物的分解点。

对比图1—C和图3可见, 丙腈络合物的分解也是分二步进行的。第一步分解反应于35°已明显可见, 并随温度升高而加剧, 128°达最大值, 为第一步分解点。图3曲线在70°的折点是分解产生的丙腈逸去速度的变化引起的。第二步分解反应在140°左右开始明显发生, 后随温度升高而增强。但分解点较高(据前报⁽¹⁾分解压-温度曲线外推分

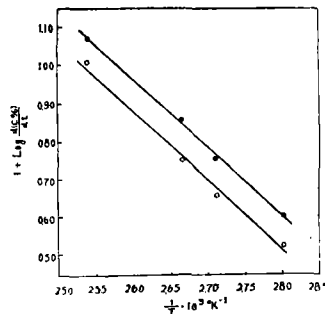


图9 丙腈络合物分解速率与温度关系
分解程度(%): ●—30, ○—35

解点为 160°)。

用前法处理图6得图9, 活化能列于表2。

表2 丙腈—氯化锌络合物分解活化能

分解温度($^{\circ}\text{C}$)	分解程度(C%)	活化能 E^* (千卡/克分子)
56, 84, 96, 104, 121	30	8.3
56, 84, 96, 104, 121	35	8.4

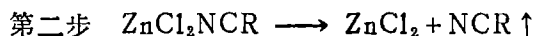
结果表明, 乙腈、丙腈二种络合物的热分解行为很相似, 均以二步进行; 分解活化能差别不大, 绝对值也小。尤其第一步的分解活化能小至和 $[\text{Cr}(\text{en})_2]\text{Cl}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 的脱结晶水的活化能相近(en代表乙烯二胺)^[2]。两种络合物的第一步分解点相近。不同的是一个和熔点相近, 另一个和熔点相差较大。第二步分解点均相当高。

第一步分解活化能, 乙腈的比丙腈的大6千卡/克分子左右。这同它们的络合能(\approx 络合热 ΔH)^[1]的大小顺序一致。表明热稳定性 $\text{ZnCl}_2(\text{NCCH}_3)_2 > \text{ZnCl}_2(\text{NCC}_2\text{H}_5)_2$ 。

可见乙腈、丙腈同氯化锌可生成二种配位数不同的络合物, 即 $\text{ZnCl}_2(\text{NCR})_2$ 和 ZnCl_2NCR 。它们在一定条件下能独立存在。TiCl₄等的类似络合物如TiCl₄(NCCH₃)₂^[3]和TiCl₄NCC₂H₅^[4]曾有过报导, 早就有人指出TiCl₄(NCC₂H₅)₂在稀溶液中可以离解为TiCl₄NCC₂H₅和NCC₂H₅^[5]。但对于ZnCl₂—腈络合物, 除少数腈如苯甲腈有ZnCl₂NCR形式的报导^[6]外, 似乎均把含二个腈配位体的络合物(包括乙腈、丙腈的氯化锌络合物^[6, 7]看作唯一的。

三、结 论

用差热法和热重法研究表明, $\text{ZnCl}_2(\text{NCCH}_3)_2$ 和 $\text{ZnCl}_2(\text{NCC}_2\text{H}_5)_2$ 二者的热分解类似, 均按二步进行:



相应的分解活化能 E^* (千卡/克分子)是: $\text{ZnCl}_2(\text{NCCH}_3)_2$ 第一步 ~ 14 , 第二步 ~ 18 ; $\text{ZnCl}_2(\text{NCC}_2\text{H}_5)_2$ 第一步 ~ 8.3 。

参 考 文 献

- [1] 李曼孚、邓云祥、王海华、潘正尧, 中山大学学报(自然科学版), 1965, 3.
- [2] H. J. Emeleus, G. S. Rao, *J. Chem. Soc.*, 12 (1958), 4245.
- [3] S. C. Jam, R. Rivest, *Can. J. Chem.*, 41 (1963), 9, 2130.
- [4] H. J. Borchardt, *J. Phys. Chem.*, 12 (1960), 252.

[5] Е. Н. Зильбарман, Н. А. Рыбакова, ЖОХ, 32 (1962), 2, 591.

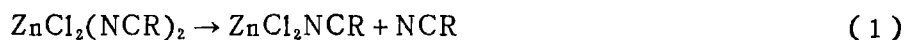
[6] В. А. Каргин и др., ДАН СССР, 139 (1961), 3, 605.

The Thermal Decomposition of Complexes of Zinc Chloride with Nitriles

Deng Yunxiang Deng Huannan

Abstract

The thermal decomposition of $ZnCl_2(NCCH_3)_2$ and $ZnCl_2(NCC_2H_5)_2$ was studied with thermogravimetric and differential thermal analysis. The result shows that decompositions are taken place by two step as follows:



(R: CH_3 or C_2H_5). The energy of activation E^* (kcal./mol.) of thermal decompositions is tabulated as the following.

complexes	first step	second step
$ZnCl_2(NCCH_3)_2$	~14	~18
$ZnCl_2(NCC_2H_5)_2$	~8.3	