

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, А. Н. КЕТОВ, М. С. ГАЙСИНОВИЧ

ИК-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА И ГЕКСАХЛОРЭТАНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Механизм хлорирования окислов металлов четыреххлористым углеродом, предложенный различными авторами, во многом разноречив. Часть авторов считает первоначальным процесс термического распада CCl_4 и образования атомарного хлора, который взаимодействует с окислом. При этом не исключается возможность хлорирования молекулы CCl_4 «активными» осколками, например, радикалом CCl_3 . Другая группа исследователей предполагает непосредственное взаимодействие CCl_4 и окисла металла, отводя главную роль процессу адсорбции CCl_4 на его поверхности. Наличие в газовой фазе фосгена трактуется также по-разному: его считают либо первичным продуктом взаимодействия CCl_4 и O_2 , либо продуктом реакции CCl_4 с окислом металла. С этими вопросами непосредственно смыкается вопрос о механизме хлорирования окислов хлором в присутствии угля, где, как полагают, хлорирование осуществляется «активными» хлоруглеродными соединениями, фосгеном и т. д.

Для выяснения механизма взаимодействия CCl_4 с окислами металлов необходимо изучить гомогенную реакцию его с кислородом, где было бы исключено влияние природы окисла, структуры его поверхности, диффузионных факторов и т. д.

В предыдущих работах [1, 2] нами показано, что окисление протекает через стадию образования фосгена, который сам легко окисляется до CO_2 . При высоких температурах (420° и выше) параллельно с окислением идет реакция термического распада с образованием гексахлорэтана C_2Cl_6 и тетрахлорэтилена C_2Cl_4 . Эти же вещества часто обнаруживаются в продуктах хлорирования окислов четыреххлористым углеродом.

Литературные данные по окислению C_2Cl_4 весьма ограничены. Они относятся в основном к низкотемпературной реакции с O_2 или воздухом под воздействием активного излучения: γ -лучей [3], УФ-излучения [4], солнечного света [5]. Основные продукты реакции — фосген, гексахлорэтан и хлорангидрид трихлоруксусной кислоты. Отмечается резкое замедление реакции при выводе источника излучения. Систематических исследований по высокотемпературному окислению C_2Cl_4 и C_2Cl_6 не проводилось. Лишь в работе [6] отмечается, что степень их окисления до фосгена над различными металлами-катализаторами значительно меньше, чем четыреххлористого углерода. В связи с этим нами было исследовано поведение C_2Cl_4 и C_2Cl_6 в атмосфере кислорода.

В качестве метода исследования была применена высокотемпературная ИК-спектрофотометрия, которая позволяет качественно и количественно изучать химическую реакцию непосредственно по ходу протекания. Опыты проводили в статических условиях в высокотемпературной кварцевой кювете [7], помещаемой перед входной щелью спектрофотометра ИКС-14А. Метод расчета концентрации веществ в

ней на основании значений оптической плотности описан ранее [2]. Во всех случаях полосы поглощения в интервалах оптической плотности 0—0,8—0,9 подчинялись закону Ламберта — Бера, а коэффициент поглощения практически не зависел от температуры. В работе использовали кислород из баллонов, особо чистый азот с содержанием O_2 0,003%; C_2Cl_4 и C_2Cl_6 марки «ч».

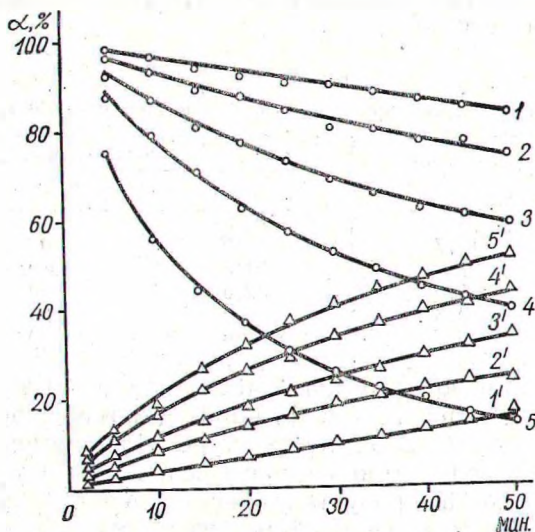
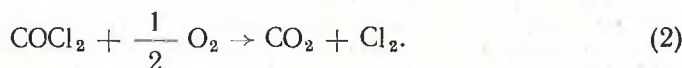


Рис. 1. Зависимость степени окисления C_2Cl_4 от времени при температурах 400, 440, 480, 520 и 560°; 1—5 по уменьшению C_2Cl_4 ; 1'—5' по накоплению CO_2

Тетрахлорэтилен (C_2Cl_4) в инертной атмосфере термически устойчив. Лишь при температуре около 600° начинается заметный распад его с образованием гексахлорбензола [8]. В наших опытах это было подтверждено. В спектре продуктов реакции до 600° иных полос, кроме принадлежащих C_2Cl_4 , не было обнаружено. Газохроматографический анализ также показал наличие только основного вещества.

В опытах по окислению C_2Cl_4 его начальная концентрация составляла $4,95 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Реакцию вели в атмосфере кислорода. Заметное окисление начинается при температуре выше 380°, когда в реакционной смеси обнаруживается поглощение на частотах 2349 cm^{-1} и 1826 cm^{-1} , отвечающих соответственно CO_2 и $COCl_2$. Одновременно с этим уменьшается интенсивность полосы C_2Cl_4 — 908 cm^{-1} , что свидетельствует о расходе его в реакции. В то время как интенсивность полосы CO_2 возрастала с увеличением температуры, величина полосы поглощения $COCl_2$ в широком диапазоне температур оставалась незначительной — 3—4% шкалы пропускания, а при температуре выше 500° становилась исчезающе малой. Из-за малого содержания $COCl_2$ количественные измерения провести не удалось, однако уже эти данные позволяют заключить, что, как и в случае CCl_4 , фосген является промежуточным веществом при окислении C_2Cl_4 :



При температуре выше 440° в интервале частот $2050\text{--}2150\text{ см}^{-1}$ появляется серия узких максимумов, которые принадлежат окиси углерода. На рис. 1 представлены кривые (1—5) зависимости степени окисления C_2Cl_4 от времени при температурах 400° , 440° , 520° и 560° , полученные по уменьшению интенсивности полосы C_2Cl_4 . Для сравнения были получены данные (кривые 1—5) об окислении C_2Cl_4 по появлению CO_2 . Степени окисления, соответствующие продолжительности опыта 50 мин, сведены в табл. 1.

Таблица 1

Степени окисления при продолжительности опыта 50 мин., %

Т, °С	По уменьшению C_2Cl_4	По накоплению		
		CO_2	СО	$\text{CO}+\text{CO}_2$
400	17,7	15,0	0	15,0
440	27,6	24,5	следы	24,5
480	41,5	32,6	~10	42,6
520	60,8	42,5	~20	62,5
560	86,7	53,0	~30	83,0

Данные показывают, что при температуре 400° CO_2 является единственным конечным продуктом реакции (кроме хлора, который не обладает ИК-спектром). При температуре 440° и выше наряду с CO_2 появляется и СО, количество которого возрастает с увеличением температуры*. Наличие в продуктах окиси углерода можно, видимо, объяснить следующим образом. Как уже указывалось ранее [2], при температуре выше 150° фосген окисляется. Реакция была схематически представлена через стадию диссоциации COCl_2 , включающей радикал COCl . Отсутствие в продуктах окисления COCl_2 окиси углерода до температуры 440° было объяснено высокой реакционной способностью COCl , который вступает в реакцию с O_2 , не успев продиссоциировать до СО. Однако при более высоких температурах, как показали опыты, скорость диссоциации фосгена начинает превышать скорость его окисления, вследствие чего в продуктах при температуре выше 450° обнаруживается СО, собственная скорость окисления которого при этих температурах еще незначительна.

Окисление гексахлорэтана (C_2Cl_6) тесно связано с реакцией его термического разложения, поэтому нами вначале была изучена последняя. В работах [9, 10] указывается, что реакция



обратима, с повышением температуры равновесие ее сдвигается в сторону образования продуктов реакции. Авторы отмечают трудность анализа равновесного состава продуктов реакции вследствие возможного сдвига равновесия при охлаждении и отборе проб на анализ. ИК-спектрофотометрия имеет в этом смысле преимущество, так как позволяет вести анализ без охлаждения системы.

Определение равновесия реакции [3] проводилось при начальной концентрации C_2Cl_6 , равной $5,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л по поглощению на частоте 908 см^{-1} , принадлежащей C_2Cl_4 . Особое внимание обращалось на тща-

* В связи с низкой интенсивностью полосы СО и незначительным содержанием СО в продуктах реакции его количество регистрировали только в конце опыта путем записи спектра и сравнения со спектрами эталонных количеств СО; ошибка составляла 10%.

тельность термостатирования кюветы. Равновесие считалось достигнутым, когда предельная оптическая плотность не изменялась в течение 1 ч. На рис. 2 представлены кривые зависимости степени диссоциации C_2Cl_6 от времени в интервале температур $310-425^\circ$, а на рис. 3 — зависимость соответствующих предельных значений степени диссоциа-

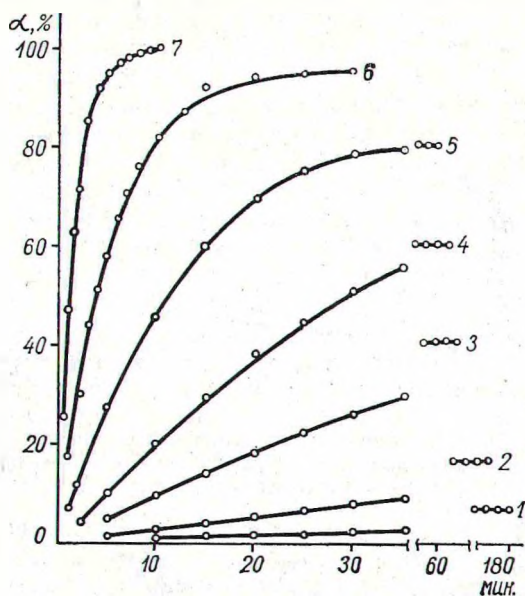


Рис. 2. Зависимость степени разложения C_2Cl_6 от времени при температурах: 1 — 310° ; 2 — 328° ; 3 — 358° ; 4 — 365° ; 5 — 385° ; 6 — 400° ; 7 — 425°

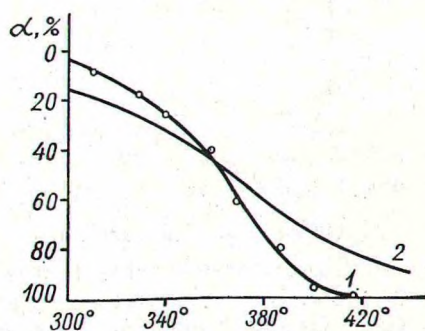


Рис. 3. Зависимость предельных значений степени диссоциации C_2Cl_6 от температуры: 1 — экспериментальная; — 2 теоретическая кривая

ции (α) от температуры (кривая 1). Здесь же (кривая 2) приведены теоретические значения степени диссоциации C_2Cl_6 , рассчитанные по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + p}}$$

где p — общее давление C_2Cl_6 , C_2Cl_4 и Cl_2 , в конкретных условиях опытов менялось от 0,0117 до 0,0134 атм при увеличении α от 0 до 100%. K_p вычисляли по уравнению

$$\ln K_p = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_0^\circ}{T} + \Delta F' \right)$$

Значения ΔF^1 потенциала и H_0° взяты из [11].

На основании кинетических кривых (рис. 2) были найдены константы скорости реакции диссоциации C_2Cl_6 . Для их расчета использовалось общепринятое уравнение [12] константы скорости обратимой реакции первого порядка типа $A \rightleftharpoons B + C$. Удовлетворительная стабильность k при всех изученных температурах до значительных степеней диссоциации C_2Cl_6 подтверждает, что эта реакция относится к реакциям первого порядка.

На рис. 4 приведена зависимость $\lg k - 1/T$. Вычисленная по методу наименьших квадратов эффективная энергия активации равна 47,5 ккал/моль и удовлетворительно совпадает с величиной 45 ккал/моль, полученной в работе [10] для диссоциации C_2Cl_6 при более высокой температуре в проточной системе.

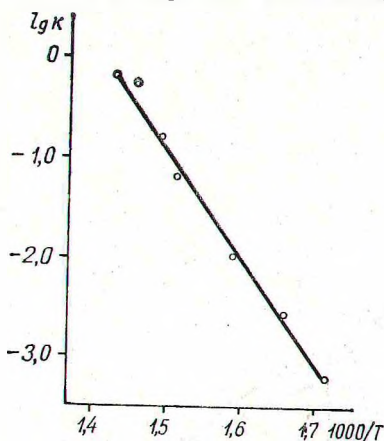


Рис. 4. Зависимость $\lg k_{C_2Cl_6}$ от $\frac{1}{T}$ для реакции диссоциации

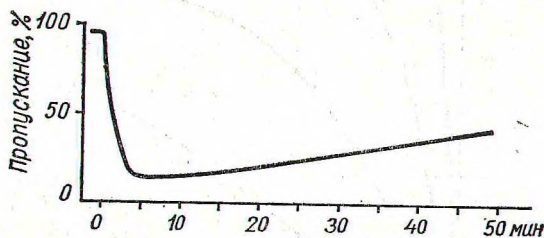


Рис. 5. Зависимость величины пропускания от времени для реакции окисления C_2Cl_6 ; спектрофотометр настроен на частоту 908 см^{-1}

Заметное окисление гексахлорэтана начинается при температуре выше 360° . При этой температуре появляются полосы поглощения $COCl_2$ и CO_2 . Однако при более низких температурах (около 320°) начинает

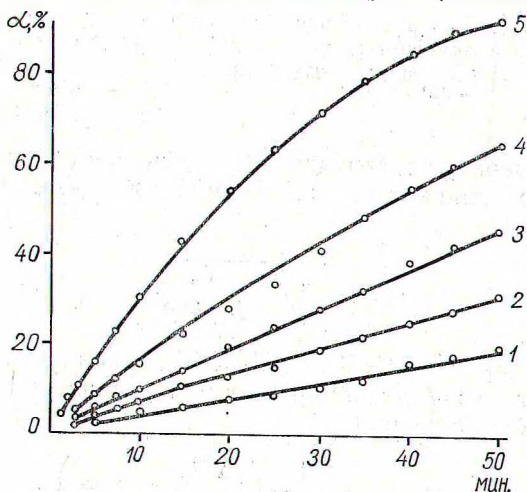


Рис. 6. Зависимость степени окисления C_2Cl_6 от времени при температурах: 1 — 400° ; 2 — 440° ; 3 — 480° ; 4 — 520° ; 5 — 560°

заметно протекать реакция разложения C_2Cl_6 , о чем свидетельствует появление полосы поглощения C_2Cl_4 на частоте 908 см^{-1} . Таким образом, при температуре 400° и выше (с этой температуры начаты количественные измерения продуктов окисления) первоначально происходит быстрое образование C_2Cl_4 по реакции (3), а затем его медленное окисление согласно (1) и (2). Это наглядно иллюстрирует рис. 5, на котором

представлена копия, записанная спектрофотометром, настроенным на частоту 908 см^{-1} кривой в течение 1 ч с момента пуска C_2Cl_6 при температуре 500° . Видно, что в течение первых 4—5 мин происходит резкое нарастание оптического поглощения, связанного с разложением C_2Cl_6 и появлением C_2Cl_4 , а затем медленное увеличение пропускания из-за расходования C_2Cl_4 в реакции окисления.

В отличие от окисления чистого C_2Cl_4 в продуктах высокотемпературной реакции C_2Cl_6 с O_2 почти нет окиси углерода, лишь выше температуры 550° обнаруживаются ее следы. Таким образом, CO_2 — единственный, кроме хлора, продукт реакции. На рис. 6 представлены результаты окисления C_2Cl_6 при температурах 400 — 560° . Сравнивая данные рис. 6 и 1, видим, что степени окисления C_2Cl_4 и C_2Cl_6 близки между собой, однако отличаются тем, что продукты C_2Cl_4 более чем на $1/3$ состоят из CO , тогда как C_2Cl_6 дает только CO_2 .

Одно из возможных объяснений этих фактов основано на том, что в процессе диссоциации C_2Cl_6 образуются свободные радикалы CCl_3 или C_2Cl_5 [10], которые вследствие своей активности быстро реагируют с избытком кислорода, давая COCl_2 , а затем CO_2 . Но в этом случае максимальное количество CO_2 образовывалось бы в первые минуты опыта, так как именно тогда концентрация радикалов вследствие интенсивного протекания реакции диссоциации гексахлорэтана будет наибольшей. Однако в опытах этого не наблюдалось. Другое, более приемлемое на наш взгляд, объяснение состоит в следующем. Как было показано ранее [2], окись углерода, весьма медленно окисляющаяся при температуре 500° и выше, при прибавлении хлора начинает активно окисляться, причем скорость реакции непосредственно связана с количеством вводимого хлора. Как и в случае окисления фосгена, взаимодействие CO и O_2 в присутствии Cl_2 идет через стадию образования радикалов COCl . Этим, видимо, объясняется высокая скорость окисления CO в присутствии Cl_2 .

Как и в случае C_2Cl_4 , при взаимодействии C_2Cl_6 с кислородом образуется COCl_2 , который при высоких температурах диссоциирует, образуя CO . Однако высокое содержание хлора, образовавшегося в реакции разложения C_2Cl_6 , способствует быстрому окислению CO .

Выводы

1. Изучено окисление C_2Cl_4 и C_2Cl_6 в газовой фазе методом высокотемпературной ИК-спектрофотометрии. Реакция начинается соответственно при температуре 380° и 360° .

2. Окисление C_2Cl_4 протекает через образование фосгена. Конечными продуктами являются хлор, окись и двуокись углерода.

3. Окислению C_2Cl_6 предшествует его термическая диссоциация. Определена энергия активации реакции разложения, равная $47,5$ ккал/моль и равновесная степень диссоциации в интервале температур 310 — 425° . В продуктах окисления C_2Cl_6 отсутствует CO . Предложено объяснение этому факту, основанное на увеличении скорости взаимодействия CO с O_2 при возрастании концентрации хлора.

Литература

- [1] М. С. Гайсинович, А. Н. Кетов. ЖНХ (в печати). [2] А. Н. Кетов, М. С. Гайсинович, В. В. Печковский. «Общая и прикладная химия», 2,5 (1970). [3] В. А. Полузков, И. В. Добров, С. А. Ляпина. ДАН СССР, 168, 1111 (1966). [4] Пат. США,

- 2736695; по Chem. Zbl., 5112, (957). [5] D. M. O'Frankel, C. E. Johnston, H. M. Pitt. J. Org. Chem., 22, 1119, (1957). [6] W. B. Crummett, V. A. Stenger. Industr. and Engng Chem., 48, 434, (1956). [7] М. С. Гайсинович, А. Н. Кетов. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технолог., 11, 126 (1968). [8] M. I. Molera, E. Ariza. An. Real. Soc. espan. Fisica Quim., Ser., B. 54, 389 (1958). [9] F. S. Dainton, K. I. Ivin. Trans Faraday Soc., 46, 295 (1950). [10] I. Puyo, R. Marl, M. Niclaude, M. Dzierzynsk. Bull. Soc. lorraine Sci., 2, 75, (1962). [11] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В. П. Глушко М., 1964. [12] М. С. Захарьевский. Кинетика химических реакций. Л., 1959, стр. 16,