

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

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА С КИСЛОРОДОМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В настоящее время в промышленной и лабораторной практике для получения безводных хлоридов металлов наряду с хлором находит применение четыреххлористый углерод, как более активный хлорирующий агент. Примером могут служить работы по разработке промышленного способа получения $NbCl_5$ [1—3] и по препаративному синтезу различных хлоридов [4].

Для выяснения механизма хлорирования окислов металлов четыреххлористым углеродом значительный интерес представляют исследования реакции взаимодействия CCl_4 с кислородом. По этому вопросу в литературе имеются весьма ограниченные сведения [5, 6]. Они относятся в основном к гетерогенно-каталитическому окислению CCl_4 на различных веществах — металлах, окислах, солях. Авторы этих работ отмечают, что в присутствии кислорода воздуха при сравнительно невысоких температурах наблюдается образование фосгена, хлора, тетрахлорэтилена. Данные по гомогенному окислению четыреххлористого углерода не обнаружены. В связи с этим нами было предпринято изучение окисления CCl_4 в газовой фазе методом высокотемпературной инфракрасной спектроскопии.

Общеизвестна привлекательность таких методов изучения газовых реакций, которые позволяют получить сведения о качественном и количественном составе газовой смеси, не охлаждая ее. Охлаждение продуктов реакции для их последующего анализа может привести к таким нежелательным последствиям, как смещение химического равновесия. Вследствие этого результаты анализа продуктов не будут соответствовать их истинному составу в реакционной зоне. Это непосредственно относится и к системе четыреххлористый углерод — кислород, в которой в качестве одного из реакционных продуктов присутствует легко диссоциирующий фосген. Оптические методы анализа, к числу которых относится и ИК-спектроскопия, во многих случаях оказываются весьма удобными для изучения газовых систем, поскольку дают возможность изучать химические реакции непосредственно по ходу их протекания.

Реакция изучалась в статических условиях в высокотемпературной ИК-кювете, помещаемой перед входной щелью спектрофотометра ИКС-14. Конструкция кюветы (объем 325 мл, рабочая длина 140 мм) содержала элементы серийной кюветы и кювет, описанных в литературе [7, 8]. Во всех опытах начальная концентрация CCl_4 была одинакова и составляла $1,5 \cdot 10^3$ моль/л, а количество кислорода — 10-кратное от стехиометрически необходимого для окисления CCl_4 до CO_2 . Количественные измерения проводились по двухлучевой методике [9]. При расчете оптических плотностей вводилась поправка на температурный фон кю-

веты. Она определялась экспериментально с помощью нулевой линии в исследуемом спектральном диапазоне. Скорость окисления CCl_4 наблюдалась по накоплению продуктов реакции, поэтому для количественных определений были построены градуировочные графики зависимости оптической плотности от концентраций продуктов реакций на соответствующих частотах. Как правило, имело место подчинение закону Ламберта — Беера.

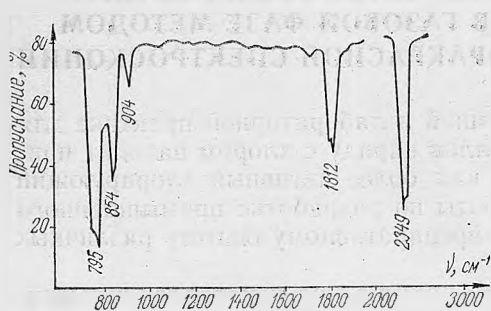


Рис. 1. ИК-спектр продуктов окисления CCl_4 при 500°C .

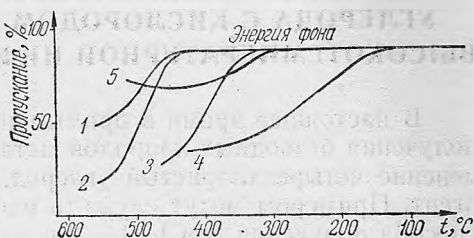


Рис. 2. Зависимость пропускания от температуры на частотах следующих веществ — продуктов реакции:
 1 — C_2Cl_4 ($\text{CCl}_4 - \text{O}_2$); 2 — C_2Cl_4 ($\text{CCl}_4 - \text{N}_2$);
 3 — CO_2 ($\text{CCl}_4 - \text{O}_2$); 4 — CO_2 ($\text{COCl}_2 - \text{O}_2$);
 5 — COCl_2 ($\text{CCl}_4 - \text{O}_2$).

На рис. 1 приведен спектр продуктов окисления CCl_4 при температуре 500°C . В спектре имеются следующие полосы поглощения: 795 см^{-1} $\nu\text{C—Cl}$ в CCl_4 ; 854 см^{-1} $\nu\text{C—Cl}$ в COCl_2 ; 904 см^{-1} $\nu\text{C—Cl}$ в C_2Cl_4 ; 1812 см^{-1} $\nu\text{C=O}$ в COCl_2 ; 2349 см^{-1} $\nu\text{O—C—O}$ в CO_2 . Других веществ, кроме хлора, у которого отсутствует колебательный спектр, не обнаружено.

Представляло интерес определение температуры начала образования отдельных продуктов реакции. Для этого была применена разработанная нами методика. В кювете, предварительно нагретой до температуры заведомо более низкой, чем температура начала реакции, испарялась навеска CCl_4 для создания определенной концентрации. Затем спектрофотометр фиксировался на частоту того вещества, температуру начала образования которого желательно определить. Включалась диаграммная лента прибора, и производился автоматический равномерный подъем температуры в кювете со скоростью 7 град/мин. По достижении температуры начала образования вещества энергия фона начинает отходить от прямолинейности, регистрируя все возрастающую оптическую плотность (рис. 2). Температура начала образования фосгена и углекислого газа оказалась равной 300° , тетрахлорэтилена — 420° . Поскольку тетрахлорэтилен появляется при температуре значительно более высокой, чем COCl_2 и CO_2 , был сделан вывод, что его образование есть следствие обычного термического разложения CCl_4 . Действительно, как видно из рис. 2, C_2Cl_4 регистрируется при одной и той же температуре, вне зависимости от того, в атмосфере инертного газа или кислорода проводится реакция. Так как его количества в опытах по окислению CCl_4 были незначительны (степень разложения CCl_4 до C_2Cl_4 не превышала 4%), кинетика образования C_2Cl_4 не изучалась.

Представляло интерес выяснить пути образования COCl_2 и CO_2 . Уже из рис. 2, хотя он дает лишь полуколичественную зависимость, видно, что содержание CO_2 непрерывно возрастает с температурой, содер-

жание же COCl_2 увеличивается приблизительно до 450° , а затем уменьшается. Путем непрерывной регистрации оптической плотности на частоте 1812^{-1} была изучена степень окисления CCl_4 до COCl_2 во времени при температурах $300, 340, 380, 420, 450$ и 480° (рис. 3).

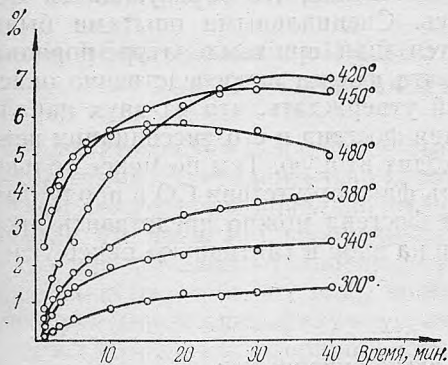


Рис. 3. Зависимость степени окисления CCl_4 до COCl_2 от времени при различных температурах.

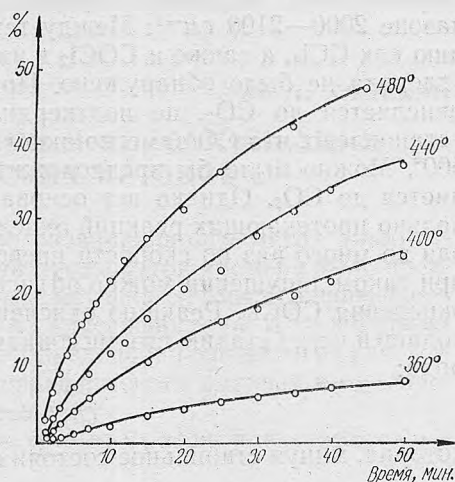
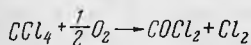


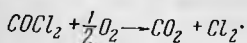
Рис. 4. Зависимость степени окисления CCl_4 до CO_2 от времени при различных температурах.

Обращают на себя внимание две особенности: во-первых, почти все кривые зависимости степени окисления CCl_4 до COCl_2 от времени быстро достигают предельного значения, а затем степень окисления увеличивается крайне незначительно; во-вторых, при 450° и особенно при 480° наступает даже некоторое уменьшение содержания COCl_2 . Степень окисления CCl_4 до COCl_2 не превышает 7%. С другой стороны, степень окисления CCl_4 до CO_2 во времени непрерывно возрастает (рис. 4).

Все эти факты свидетельствуют о том, что фосген легко окисляется до углекислого газа. Как видно из рис. 2 (кривая 4), он начинает активно окисляться при температуре около 120° . При 200° за 30 мин степень окисления достигает 20%, при 400° — 99,5% (рис. 5). Первую стадию окисления CCl_4 можно представить уравнением



с последующим окислением фосгена



Полученные данные позволяют сделать определенные предположения относительно механизма окисления фосгена до CO_2 . Из литературы

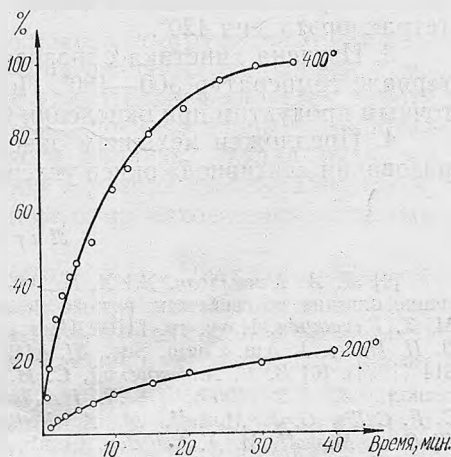
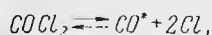
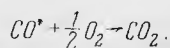


Рис. 5. Зависимость степени окисления COCl_2 до CO_2 от времени при температурах 200 и 400° .

[10] известно, что реакция диссоциации фосгена на окись углерода и хлор обратима. При повышении температуры равновесие реакции сдвигается вправо. При 100° в равновесии находится 99,5%, при 400° — 78,7, при 600° — 9% COCl_2 . По этим данным при 400° в равновесии с фосгеном должно находиться значительное количество окиси углерода, легко идентифицируемой по линиям вращательно-колебательного спектра в диапазоне 2000 — 2100 см^{-1} . Между тем в наших исследованиях по окислению как CCl_4 , а также и COCl_2 в изученном интервале температур окиси углерода не было обнаружено. Предположение, что образующаяся CO окисляется до CO_2 , не подтвердилось. Специальными опытами было установлено, что CO заметно окисляется лишь при температуре порядка 500° . Можно было бы предположить, что фосген непосредственно окисляется до CO_2 . Однако нет оснований утверждать, что из двух параллельно протекающих реакций окисления фосгена и его диссоциации первая во много раз по скорости превосходит вторую. Тем не менее только при таком допущении можно объяснить факт отсутствия CO в продуктах окисления COCl_2 . Реакцию окисления фосгена можно представить проходящей через стадию его диссоциации на хлор и «активную» окись углерода:



которая, минуя стабильное состояние, легко окисляется:



При связывании CO в виде CO_2 новые порции фосгена диссоциируют на хлор и «активную» окись углерода и т. д.

Выводы

1. Изучена реакция взаимодействия CCl_4 с кислородом в газовой фазе методом высокотемпературной ИК-спектроскопии.
2. Определены температуры начала образования продуктов реакции, которые оказались равными для фосгена и углекислого газа 300° , тетрахлорэтилена 420° .
3. Изучена кинетика образования фосгена и углекислого газа в интервале температур 300 — 480° . Показано, что COCl_2 является промежуточным продуктом при окислении CCl_4 до CO_2 .
4. Предложен механизм окисления COCl_2 до CO_2 через стадию образования «активной» окиси углерода.

Литература

- [1] Л. А. Нисельсон. ЖНХ, 3, 2603 (1958). [2] Л. А. Нисельсон. В сб.: Разделение близких по свойствам редких металлов. М., 1962, 168. [3] А. С. Беренгард, М. Т. Глушкова. Науч. тр. ГИРЕДМет, 1, 60, (1959). [4] J. E. Miller, S. E. Miller, V. H. Himes. J. Am. Chem. Soc., 81, 4449 (1959). [5] E. Biesalski. Z. angew. Chem., 37, 314 (1924). [6] В. Б. Алесковский, С. И. Кольцов. Изв. высш. уч. зав. Химия и хим. технол., 3, 852 (1960). [7] Л. И. Лафер, В. Н. Якерсон. ЖПС, 4, 468 (1966). [8] C. F. Cullis, G. J. Minkoff, M. A. Nettleton. Trans. Faraday Soc., 58, 1117 (1962). [9] G. J. Minkoff, M. A. Nettleton. Comb. and Flame, 7, 214 (1963). [10] Л. З. Соборовский, Г. Ю. Энштейн. Химия и технология боевых химических веществ. М.—Л., 1938.