

Л. В. Хажакян

К вопросу о механизме каталитической  
димеризации ацетилен

## Сообщение II

В первом сообщении [1] нами было показано, что при димеризации ацетилен в кинетически активном комплексе два купро-иона соединены с одной молекулой ацетилен. По всей вероятности, только один из купро-ионов принимает участие в активации молекулы ацетилен, т. е. в расслаблении одной из  $\pi$  связей последнего, между тем как другой купро-ион играет роль заместителя водородного иона в ацетиленовой молекуле. Можно представить себе два механизма активации молекулы ацетилен: радикальный и ионный. В последнем случае один купро-ион, образуя комплекс с ацетиленом, оттягивал бы пару электронов к одному из углеродных атомов, благодаря чему имело бы место присоединение  $H^+$  и  $(HC\equiv C)^-$  ионов свободного ацетилен к активированной молекуле с образованием винил-ацетиленового комплекса. В этом случае как характер активации, так и механизм димеризации был бы ионным. Решение этого вопроса можно осуществить двумя путями.

Первый путь—определение величины энергии активации каталитической димеризации ацетилен. Если правильно предположение об ионном характере активации и димеризации, то величина энергии активации должна быть между 10 и 20 ккал/моль; если же активация и димеризация носят радикальный характер, то величина энергии активации должна быть меньше 10 ккал/моль [2].

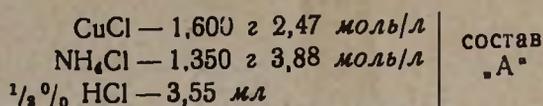
Второй путь—решение задачи с помощью исследования влияния посторонних ионов, сильно изменяющих ионную силу каталитического раствора на скорость димеризации ацетилен.

Чалтыкяном [3], а также Чалтыкяном и Оганджяном [4] было показано, что катионы с большой плотностью заряда сильно уменьшают отношение коэффициентов активностей хлор-иона и купрокомплексного аниона. Поэтому надо было полагать, что замена в каталитическом растворе иона аммония эквивалентным количеством ионов кальция или магния должна замедлить реакцию димеризации ацетилен, если последняя имеет ионный характер.

Настоящая работа посвящена изложению результатов определения энергии активации каталитической димеризации ацетилен и влияния ионов кальция и магния на скорость этой реакции.

Для измерения скорости этой реакции при температурах 50, 55, 60 и 65°C, а также в присутствии ионов кальция и магния нами была использована установка, описанная в сообщении I [1].

В качестве каталитического раствора был взят раствор следующего состава:



Результаты измерения скоростей реакции при разных температурах приведены в таблице 1.

Таблица

Зависимость скорости каталитической димеризации ацетилена от температуры  
(состав „А“)

Температура °С	№№ опытов	Начальная скорость в мл/мин. W <sub>0</sub>	Количество ацетилена, израсходованного на комплексобразование в мл	Температура °С	№№ опытов	Начальная скорость в мл/мин. W <sub>0</sub>	Количество ацетилена, израсходованного на комплексобразование в мл
50	1	0,021	8,6	60	1	0,028	4,6
	2	0,021	9,0		2	0,027	4,8
	3	0,020	8,3		3	0,027	4,5
	среднее	0,021	8,6		среднее	0,027	4,6
55	1	0,023	5,9	65	1	0,032	2,8
	2	0,025	5,8		2	0,034	1,9
	3	0,024	5,9		3	0,038	2,8
	среднее	0,024	5,9		среднее	0,035	2,5

Ранее было показано [1], что начальная скорость реакции

$$W_0 = K\alpha P_{C_2H_2} \frac{[CuCl]^2}{[Cl^-]^2} \quad (1)$$

Строго говоря, в уравнении (1) выражения в квадратных скобках означают не концентрации CuCl и Cl<sup>-</sup>, а активности купрокомплексного и хлор-ионов, т. е.

$$W_0 = K\alpha P_{C_2H_2} \frac{(CuCl^k)^2}{(Cl^-)^2} \left( \frac{\gamma^k}{\gamma^{Cl^-}} \right)^2 \quad (2)$$

где  $\gamma^k$  и  $\gamma^{Cl^-}$  означают коэффициенты активности купрокомплексного и хлор-ионов соответственно.

Так как во время наших опытов  $P_{C_2H_2} = \text{Const}' \frac{CuCl}{Cl^-} = \text{Const}''$  и

$$\frac{\gamma^k}{\gamma^{Cl^-}} \cong \text{Const}''', \text{ то } W_0 \cong K\alpha \text{Const}' \text{Const}'' \text{Const}''' = K\alpha \text{Const} \quad (3)$$

Температурная зависимость скорости реакции выражается уравнением

$$\ln W_0 = H - \frac{A}{RT} \quad (4)$$

где  $A$  — кажущаяся энергия активации, так как в нее входит также и коэффициент распределения  $\alpha$ . Температурная зависимость последней  $\alpha$ -ная, и поэтому нельзя ожидать строгого постоянства величины  $A$  при изменении температуры, что видно из графика (см. рис. 1) в координатах  $\lg W_0 - 1/T$ .

Расчет значения истинной энергии активации возможен с учетом температурной зависимости коэффициента согласно уравнению

$$A = \frac{4,57 \lg \frac{W_0'}{W_0}}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{4,57 \lg \frac{K_2 \text{Const } \alpha_2}{K_1 \text{Const } \alpha_1}}{1/T_1 - 1/T_2}$$

откуда истинная энергия активации

$$E = \frac{4,57 \lg \frac{K_2}{K_1}}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (5)$$

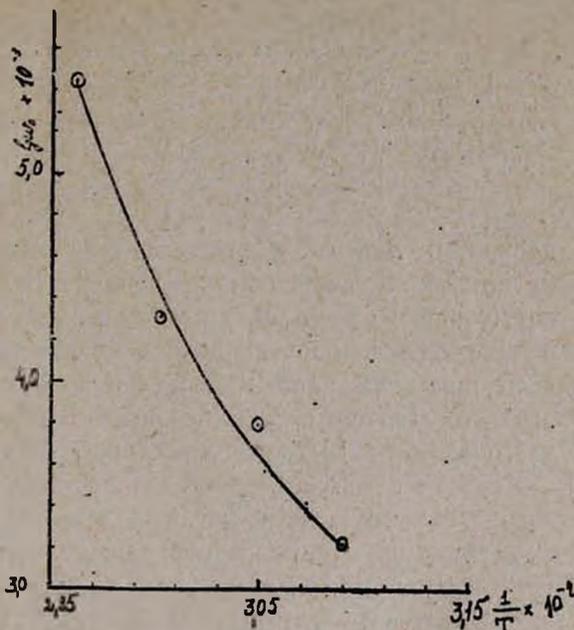


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции от температуры.

При постоянстве  $P_{C_2H_2}$ , отношение  $\frac{\alpha_2}{\alpha_1}$  равно отношению растворимости ацетилена (см. табл. 1).

Согласно расчетам по формуле (5) значение  $E$  получилось равным  $15,5 \text{ ккал/моль} \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$ . Такое значение энергии активации характерно для реакции ионного типа.

Для выяснения влияния ионов кальция и магния на скорость димеризации ацетилена мы брали каталитический раствор вышеуказанного состава, в котором 10% хлористого аммония заменяли в одном случае эквивалентным количеством хлористого кальция, в другом — эквивалентным количеством хлористого магния. Реакцию вели при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Данные приведены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 следует, что ионы кальция и магния снижают как растворимость ацетилена, так и скорость димеризации последнего. Первый эффект означает, что катионы с большой электростатической силой сгущают плотность катионной атмосферы вокруг купрохлоридного комплекса, т. е. уменьшают значение  $\gamma^*$  (см. урав-

Скорость димеризации ацетиленя при замене 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в составе „А“ эквивалентным количеством  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{MgCl}_2$

Состав	№№ опыт.	$W_0$ в мл/мин.	Количество ацетиленя, израсходованного на комплексообразование в мл	Состав	№№ опыт.	$W_0$ в мл/мин.	Количество ацетиленя, израсходованного на комплексообразование в мл
Каталитический раствор „А“, в котором 10% заменены эквивалентным количеством $\text{CaCl}_2$	1	0,018	1,5	Каталитический раствор „А“, в котором 10% заменены эквивалентным количеством $\text{MgCl}_2$	1	0,019	2,1
	2	0,018	1,4		2	0,018	1,9
	3	0,017	1,4		3	0,018	2,0
	ср.	0,018	1,4		ср.	0,018	2,0

нение (2)). Благодаря этому доступ молекул ацетиленя к купрохлоридному иону затрудняется и концентрация кинетически активного ацетиленового комплекса падает. Снижение растворимости ацетиленя в присутствии ионов кальция и магния нельзя объяснить простым высаливанием, так как концентрация свободного (комплексно не связанного) ацетиленя, как показали Шмитц и Шумахер [5], составляет всего лишь 5—10% всего растворенного ацетиленя.

Второй эффект — замедление реакции димеризации в присутствии ионов кальция и магния — объясняется, во-первых, снижением концентрации купроацетиленового комплекса и, во-вторых, тем, что доступ второго купро-иона, расслабляющего одну из  $\pi$  связей ацетиленя, также затрудняется в присутствии иона с большой плотностью заряда, конкурирующего с купро-ионом.

Влияние ионов кальция и магния на скорость димеризации ацетиленя также указывает на ионный механизм активации и димеризации ацетиленя.

## Выводы

1. Определена величина энергии активации каталитической димеризации ацетиленя, оказавшаяся равной 15,5 ккал/моль.

2. Катионы кальций и магний сильно влияют как на комплексообразование ацетиленя, так и на скорость димеризации последнего.

3. Полученные результаты показывают, что активация ацетиленя и его димеризация имеют ионный механизм.

Выражаю благодарность профессору О. А. Чалтыкяну за ценные советы и консультации.

Լ. Վ. Խաժակյան

ԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԴԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՁԸ

Հ ա դ ո Ր Պ ու մ II

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ի Մ

Առաջին հաղորդման մեջ ցույց է տրված, որ ացետիլենի դիմերացման ժամանակ կինետիկորեն ակտիվ կոմպլեքսում ացետիլենի յուրաքանչյուր մեկ մոլեկուլին ընկնում է երկու կուպրո-իոն: Սակայն դեռ պարզ չէր, թե դիմերացման մեխանիզմն արդյոք իոնական է թե ուղղակիալային: Այդ հարցին կարելի է պատասխանել նախ՝ որոշելով կատալիտիկ դիմերացման ակտիվացման էներգիան: Եթե ուսկցիան իոնական է, ապա այդ էներգիան պիտի լինի 10—20 կկալ/մոլ միջակայքում, իսկ ուղղակիալային մեխանիզմի դեպքում այդ մեծությունը 10 կկալ/մոլ-ից պակաս պետք է լինի:

Երկրորդ՝ եթե կատալիտիկ լուծույթում ամոնիումի քլորիդի մի մասը փոխարինվի համարժեք քանակությամբ այնպիսի իոնով, որը լուծույթի իոնական ուժը պակասեցնի, ապա պետք է որ իոնական ուսկցիայի ժամանակ դիմերացման արագությունն ընկնի: Այդ նպատակի համար մենք կատալիտիկ լուծույթի մեջ ամոնիումի քլորիդի քանակության 10% փոխարինել ենք մի դեպքում համարժեք քանակությամբ կալցիումի քլորիդով, մյուս դեպքում՝ մագնեզիումի քլորիդով:

Մենք որոշել ենք ացետիլենի կատալիտիկ դիմերացման ակտիվացման էներգիան, որը հավասար եղավ 16,5 կկալ/մոլ-ի:

Չափումները ցույց տվեցին, որ կալցիում և մագնեզիում իոններն ինչպես պակասեցնում են կոմպլեքսադոյացման հետևանքով կլանված ացետիլենի քանակությունը, այնպես էլ ազդում են դիմերացման արագության վրա, իջեցնելով վերջինս 1,59 անգամ:

Այսպիսով, փորձերից ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ ացետիլենի ակտիվացման և դիմերացման մեխանիզմը իոնական է:

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Хажакян, ДАН АрмССР, 24, 67 (1957).
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, Москва, 1954 г., стр. 11.
3. О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 4, 153 (1948).
4. О. А. Чалтыкян, К. Р. Оганджакян, ДАН АрмССР, 4, 169 (1948).
5. H. Schmitz, H. Y. Schumacher, Z. f. Elektrochem., 7, 45 (1939).