

УДК 665.666.24: [546.13'11 + (546.56 + 546.13)54—128]

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАДИЕН-1,5-ИНА-3 И ГЕКСАДИЕН-1,3-ИНА-5 В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ

II. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАДИЕН-1,5-ИНА-3
ОТ СТАЦИОНАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА
И АКТИВНОСТЕЙ ИОНОВ Cu^+ И Cl^- В КАТАЛИТИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

В. С. ВАРТАНЯН, Г. К. ШЕСТАКОВ и О. Н. ТЕМКИН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван
Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 31 V 1978

Изучена зависимость скорости образования гексадиен-1,5-ина-3 в растворе хлоридных комплексов Cu(I) от стационарной концентрации хлористого водорода и стационарных активностей ионов Cu^+ и Cl^- . Получено уравнение, описывающее зависимость скорости образования гексадиен-1,5-ина-3 от парциальных давлений ацетилен, винилацетилен, стационарной концентрации хлористого водорода и суммарной концентрации CuCl .

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 7.

В предыдущем сообщении [1] были приведены результаты исследования влияния парциальных давлений ацетилен и винилацетилен на скорость образования ДВА и АДВ, были определены наблюдаемые порядки скоростей образования этих продуктов по ацетилену и винилацетилену.

В настоящей работе приводятся результаты исследования зависимости скорости образования ДВА от стационарной концентрации хлористого водорода и стационарных активностей ионов Cu^+ и Cl^- . Определен состав исходного купрокомплекса, участвующего в процессе тримеризации ацетилен.

Экспериментальная часть

Исследование проведено на установке, описанной в [1]. Для определения стационарной концентрации хлористого водорода в каталитическом растворе была сделана калибровка, определяющая зависимость рН раствора от концентрации хлористого водорода, вводимого в раствор хлористого аммония (рис. 1). Как видно из рисунка, в исследованном интервале концентраций хлористого водорода наблюдается ли-

нейная зависимость между рН и C_{HCl} . Специальными опытами было установлено, что калибровка не зависит от концентрации однохлористой меди (CuCl).

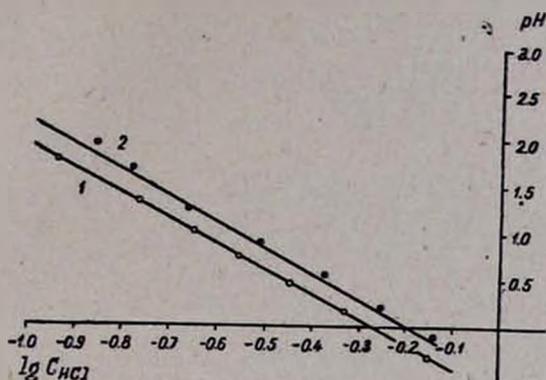


Рис. 1. Зависимость рН от $\lg C_{\text{HCl}}$: 1 — $C_{\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}} = 9,2 \text{ моль/л } \text{H}_2\text{O}$;
2 — $C_{\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}} = 12 \text{ моль/л } \text{H}_2\text{O}$.

Известно [2], что при концентрации CuCl от 0 до 12 моль/л H_2O , при суммарной концентрации хлористого аммония и хлористого водорода 12 моль/л H_2O ионная сила раствора практически не меняется. Исходя из этого можно считать, что концентрация кислоты, определяемая по калибровочному графику, прямо пропорциональна ее активности ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}$). Поэтому в дальнейших исследованиях она использовалась для анализа экспериментальных данных. Активности ионов Cu и Cl в условиях образования ДВА определены потенциометрическим методом, при помощи медного [3] и хлорсеребряного [4] электродов.

При изучении состава и устойчивости хлоридных комплексов одновалентной меди [5] и влияния CuCl на функцию кислотности HCl в растворе $\text{CuCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ [6] было установлено, что поддержание постоянной и высокой концентрации иона аммония (катион фона) является достаточным условием для постоянства коэффициентов активности купрокомплексов и ионов хлора. В связи с этим все опыты по определению зависимости скоростей образования ДВА от a_{Cu^+} , C_{Cl^-} проводили при $[\text{NH}_4^+] = 12 \text{ моль/л } \text{H}_2\text{O}$.

Результаты и их обсуждение

Результаты серии опытов по влиянию стационарной концентрации хлористого водорода на скорость образования ДВА приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что зависимость скорости образования ДВА от стационарной концентрации хлористого водорода описывается уравнением

$$W_{\text{ДВА}} = 4,27 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{HCl}}^{-0,89} \quad (1)$$

Совместной обработкой экспериментальных данных, приведенных в предыдущем сообщении [1] и в табл. 1, получено уравнение, достаточно удовлетворительно описывающее зависимость скорости реакции от $P_{C_2H_2}$, $P_{C_2H_4}$ и C_{HCl}

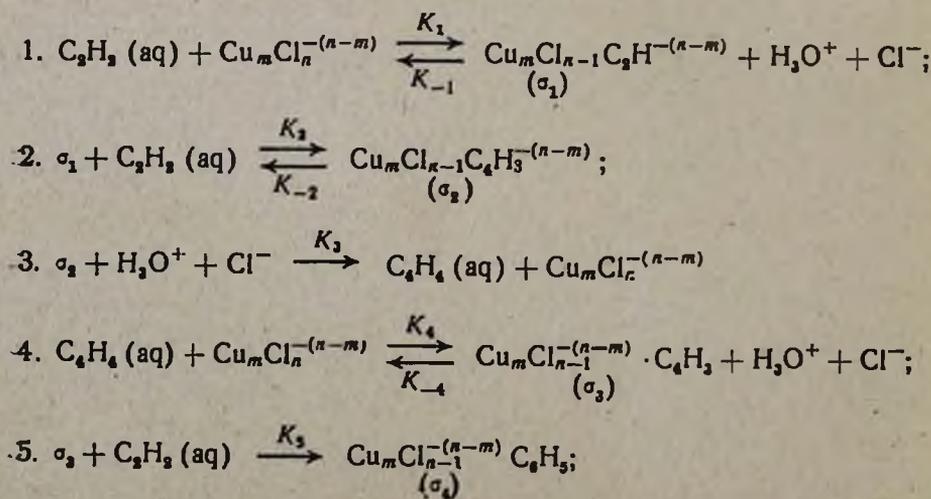
$$W_{\text{ДВА}} = \frac{K'_2 P_{C_2H_2} \cdot P_{C_2H_4}}{K'_1 P_{C_2H_2} + K'_2 C_{HCl}} \quad (2)$$

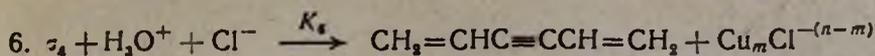
Таблица 1

Влияние стационарной концентрации хлористого водорода на скорость образования гексадиен-1,5-ина-3, $[CuCl] = 6,66$ моль/л H_2O , $[NH_4Cl + HCl] = 9,2$ моль/л H_2O , $t = 80^\circ C$, $V_{\text{газ (исх)}} = 71,7$ л/л·час (средн.)

C_{HCl} , моль/л H_2O	pH (каталит. раств.)	$P_{C_2H_2}$, мм рт. ст.	$W_{\text{ДВА}} \cdot 10^3$, моль/л·час
0,105	1,92	316	26,1
0,152	1,49	320	23,0
0,182	1,27	331	18,8
0,218	1,06	322	17,5
0,256	0,87	335	15,2
0,300	0,68	325	13,2
0,348	0,51	334	12,3
0,406	0,33	334	10,1
0,456	0,19	345	8,4
0,525	0,03	346	6,7

Аналогичное кинетическое уравнение можно вывести, используя условие стационарности и приняв следующую схему предполагаемого механизма образования гексадиен-1,5-ина-3.





При этом после ряда преобразований кинетического уравнения получено

$$W_{\text{ДВА}} = \frac{K_n P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_2} + K_2 a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{Cl}^-}} \quad (3)$$

где

$$K_n = K_{\text{эфф.}} \cdot a_{\text{Cu}^+}^m \cdot a_{\text{Cl}^-}^{n-m}; \quad (4)$$

$a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, a_{Cl^-} — величины, пропорциональные C_{HCl} .

Для определения значений m и n , т. е. состава исходного купрокомплекса, исследована зависимость скорости образования ДВА от концентрации CuCl (табл. 2). Из полученных данных видно, что при увеличении концентрации CuCl одновременно с увеличением скорости реакции повышаются концентрация HCl , активность иона меди и понижаются активность иона хлора и парциальное давление ацетилена над каталитическим раствором (за счет увеличения степени превращения и упругости паров воды). Из этого, очевидно, следует, что зависимость скорости реакции от CuCl не может характеризовать действительный порядок по однохлористой меди, т. к. для определения порядка реакции по концентрации соли металла-катализатора рассматривают наблюдаемую константу скорости как функцию стационарной (а не общей) концентрации того комплекса, который является активным в процессе. Таким образом, необходимо рассчитывать значение наблюдаемой константы скорости K_n по уравнению (3), поскольку в нем учтены изменения всех параметров ($P_{\text{C}_2\text{H}_2}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$, $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$, a_{Cl^-}). Значения K_1 , K_2 были определены в сериях опытов.

$$W_{\text{ДВА}} = f_1(P_{\text{C}_2\text{H}_2}); \quad W_{\text{ДВА}} = f_2(P_{\text{C}_2\text{H}_4});$$

$$W_{\text{ДВА}} = f_3(C_{\text{HCl}}); \quad W_{\text{ДВА}} = f_4(C_{\text{CuCl}}).$$

При расчете K_n использованы средние значения этих констант. Логарифмируя уравнение (4), получим

$$\lg K_n - (n - m) \lg a_{\text{Cl}^-} = \lg K_{\text{эфф.}} + m \lg a_{\text{Cu}^+} + a_{\text{Cl}^-}$$

Откладывая на оси ординат значения $\lg K_n - (n - m) \lg a_{\text{Cl}^-}$ при значениях $n - m = 1, 2$, а на оси абсцисс — значения $\lg a_{\text{Cu}^+} + a_{\text{Cl}^-}$, определяем значения m (рис. 2). При $n - m = 1$ $m = 2,1$, а при $n - m = 2$ $m = 2,9$. Дробные значения m и n и данные о составе купрохлоридных комплексов [5, 7] указывают на возможность участия в стадиях процесса тримеризации ацетилена нескольких комплексов $\text{Cu}_m\text{Cl}_n^{-(n-m)}$. Был сделан расчет $K_{\text{эфф.}}$ для комплексов Cu_2Cl_3^- , $\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$, Cu_2Cl_4^- и $\text{Cu}_3\text{Cl}_5^{2-}$ по формуле (4) (табл. 3).

Таблица 2

Влияние стационарных активностей ионов Cu^+ , Cl^- на скорость образования гексадиен-1,5-ина-3. $[\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}]_{\Sigma} = 12$ моль/л H_2O ; $t = 80^\circ\text{C}$

$[\text{CuCl}]$, моль/л H_2O	C_{HCl} (стац.), моль/л H_2O	P_{CuH_2} , мм рт. ст.	P_{CuH_4} , мм рт. ст.	a_{Cu^+}	a_{Cl^-}	$W_{\text{двa}} \cdot 10^3$, моль/л·час
6,66	0,14	377	13,9	17,1	3,45	9,5
6,66	0,25	378	11,2	17,1	3,45	7,1
6,66	0,46	375	9,4	17,1	3,45	4,7
6,66	0,77	377	7,3	17,1	3,45	3,6
8,28	0,13	356	27,8	31,3	2,90	21,0
8,28	0,24	350	22,2	31,3	2,90	14,5
8,28	0,46	361	19,0	31,3	2,90	11,7
8,28	0,55	366	15,8	31,3	2,90	7,6
10,00	0,24	334	47,0	46,7	2,45	26,2
10,00	0,44	346	40,8	46,7	2,45	20,2
10,00	0,63	350	33,7	46,7	2,45	15,5
11,00	0,24	313	50,8	60,2	2,20	30,2
11,00	0,45	331	41,6	60,2	2,20	21,8
11,00	0,69	341	32,1	60,2	2,20	16,4
4,85	0,19	431	2,6	6,2	4,60	1,5
5,65	0,25	428	5,3	9,8	3,90	2,9
6,46	0,29	418	11,0	15,5	3,50	4,1
7,27	0,29	411	17,7	20,9	3,30	7,2
8,09	0,30	401	25,6	25,7	3,10	10,4
8,90	0,31	397	34,6	33,8	2,80	15,4
9,70	0,32	390	37,8	43,6	2,52	19,5
10,50	0,33	374	51,4	55,6	2,30	24,7
11,30	0,34	367	59,6	69,1	2,15	29,0

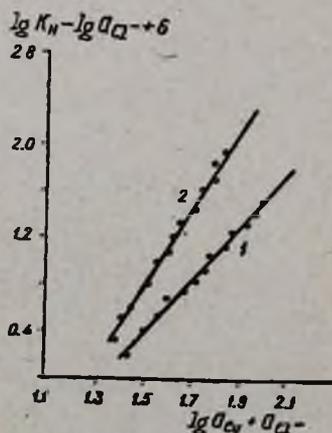


Рис. 2. Зависимость $K_n - (n-m) \lg a_{\text{Cl}^-}$ от $\lg a_{\text{Cu}^+} + a_{\text{Cl}^-}$: 1 — при $n-m=1$, 2 — при $n-m=2$.

Таблица 3

Комплексы	Кэфф., средняя, $\cdot 10^{-10}$	Среднеквадратичная относительная ошибка 100%
Cu_2Cl_3^-	186,00	3,11
$\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$	62,90	8,30
Cu_3Cl_4^-	1,87	6,19
$\text{Cu}_3\text{Cl}_5^{2-}$	0,66	0,64

Из кинетических данных следует, что в процессе образования ДВА участвуют многоядерные купрокомплексы (главным образом, $Cu_2Cl_2^{2-}$), образующие полуацетиленидные комплексы. По-видимому, комплексный полуацетиленид получается в результате образования и депротонирования π -комплекса.

ՊՂՆՁԻ ՔՂՈՐԻԴԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ, ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ
1,5-ՉԵՔՍԱԴԻԵՆ-3-ԻՆԻ ԵՎ 1,3-ՉԵՔՍԱԴԻԵՆ-5-ԻՆԻ ՍՍԱՑՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

II. 1,5-ՉԵՔՍԱԴԻԵՆ-3-ԻՆԻ ՍՍԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԿԱԵՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ՔՂՈՐԱԶՐԱԾՆԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԻՑ,
ՊՂՆՁԻ ԵՎ ՔՂՈՐԻ ԻՈՆՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԵՑ

Վ. Ս. ՎԱՐԿԱՆՅԱՆ, Գ. Կ. ՇԵՍՏԱԿՈՎ և Օ. Ն. ՅՅՈՄԿԻՆ

Ուսումնասիրվել են 1,5-հեքսադիեն-3-ինի ստացման օրինաչափությունները՝ կախված կատալիտիկ լուծույթում քլորաջրածնի պարունակությունից, պղնձի և քլորի իոնների ակտիվություններից: Ստացված է նրա ստացման արագության, ացետիլենի, վինիլացետիլենի պարջյալ ճնշումների, քլորաջրածնի պարունակության կախվածությունը արտահայտող կինետիկական հավասարում: Հաշվված է 1,5-հեքսադիեն-3-ինի առաջացման արագության կարգը, այդ պրոցեսը ակտիվացնող կոմպլեքսի բաղադրությունը և առաջարկված է նրա գոյացման մեխանիզմը:

KINETIC REGULARITIES OF HEXADIENE-1,5-YNE-3 AND
HEXADIENE-1,3-YNE-5 FORMATION IN AN AQUEOUS SOLUTION
OF CUPROUS CHLORIDE COMPLEXES

II. THE DEPENDENCE OF HEXADIEN-1,5-YNE-3 FORMATION RATE ON THE
STATIONARY CONCENTRATION OF HYDROGEN CHLORIDE AND
 Cu^+ AND Cl^- IONS ACTIVITIES IN CATALYTIC SOLUTION

V. S. VARTANIAN, G. K. SHESTAKOV and O. N. TYOMKIN

The relationship between the formation rate of hexadiene-1,5-yne-3 in a cuprous chloride complex solution and the concentration constant of hydrogen chloride and the activity constant of cuprous and chlorine ions have been studied.

Kinetic equations indicating the dependence of hexadiene-1,5-yne-3 formation rate upon the partial pressures of acetylene, vinylacetylene and the concentration constant of hydrogen chloride have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. С. Вартамян, Г. К. Шестаков, О. Н. Тёмкин, Арм. хим. ж., 31, 259 (1979).
2. J. Papp, W. Waradzin, Chemichy prumysl, 8, roc. 12/47, 391 (1972).

3. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Э. Д. Герман, Т. А. Онищенко, Кнв. и кат., 2, 205 (1961).
4. Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, В. И. Новшиц, М. М. Шульц, Сб. практических работ по физической химии ЛГУ, Л., вып. 1, 1951.
5. Т. Т. Сухова, Н. Я. Борщ, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, ЖНХ, 14, 694 (1969).
6. Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кнв. и кат., 8, 520 (1967).
7. Т. Г. Сухова, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Т. К. Каля, ЖНХ, 13, 2073, 1968.