

А. И. РОЗЛОВСКИЙ, В. А. ГРЯЗНОВ *

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУОКИСИ АЗОТА С БУТАДИЕНОМ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 22 V 1970)

Изучение реакционной способности окислов азота привело к установлению характерной двойственности ее природы: пассивности окиси и отчасти двуокиси азота в роли окислителя и их высокой активности в реакциях присоединения к ненасыщенным соединениям. Было обнаружено быстрое квазирадикальное взаимодействие окиси азота с этиленом, протекающее при давлении в несколько атмосфер со значительной скоростью уже при комнатной температуре (1). Окись азота здесь ведет себя как свободный радикал. Быстрыми реакциями присоединения окислов азота к непредельным промежуточным продуктам можно в принципе объяснить механизм газофазных процессов при горении азотсодержащих порохов и взрывчатых веществ и взрывов замороженных систем.

Имеются данные (2, 3), позволяющие полагать, что подобное присоединение двуокиси азота будет еще более быстрым, а диеновые углеводороды обнаружат большую активность, чем моноолефины. Представлялось целесообразным проверить возможность такого взаимодействия и количественно определить его кинетические характеристики на примере газообразных бутадиена-1,3 и двуокиси азота. Уже предварительные опыты подтвердили, что при комнатной температуре и значительном разбавлении инертным компонентом, исключающим возможность самоускорения реакции путем разогрева, NO_2 и C_4H_6 реагируют непосредственно после смешения, значительно быстрее, чем $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4$. При этом образуется красно-бурый вязкий продукт, сходный с продуктом реакции $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_4$.

Мы изучали кинетику реакции в проточной системе, разбавляя смесь $\text{NO}_2 + \text{C}_4\text{H}_6$ азотом, реактором служила стеклянная спиральная термостатированная трубка. Дозированный поток азота проходил через два последовательно соединенных сатуратора с жидкой двуокисью азота, термостатированные при 0° , где насыщался паром NO_2 . Поток $\text{NO}_2 + \text{N}_2$ разбавлялся азотом, смешивался с потоком бутадиена и поступал в реактор. Начальная концентрация $[\text{NO}_2] = \text{const} = 0,05 \div 0,5\%$; $[\text{C}_4\text{H}_6] = 2 \div 10\%$. Далее поток последовательно проходил два ватных фильтра, в которых улавливались витающие мелкие капли продукта, и выводился в атмосферу. Степень превращения определялась по привесу реактора и фильтров и данным элементарного анализа жидкого продукта. Время τ , имевшее в большинстве опытов величину $\sim 0,5$ сек., равно отношению объема реактора и объемной скорости суммарного потока. Расходы компонентов измерялись реометрами. Бутадиен содержал 93,5% C_4H_6 . Хроматографическое определение его состава (произведенное А. А. Мартыновым, которому мы выражаем благодарность) показало, что основная примесь (6,0%) — бутен. NO_2 получалась путем прокаливании $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (4) с последующей разгонкой.

Литературные данные (5, 6) о давлении насыщенного пара NO_2 проти-

* В опытах принимал участие Ю. Н. Никандров, которому авторы выражают благодарность.

воречивы. Мы определяли эту величину — NO_2^1 — в расчете на мономер, т. е. для полной диссоциации N_2O_4 , в холодном опыте. Сатураторы с жидкой двуокисью соединялись с 2—3 такими же сатураторами, содержащими титрованную щелочь. При продувании смеси $\text{NO}_2 + \text{N}_2$ двуокись азота практически полностью поглощалась. Непрореагировавшая щелочь оттитровывалась. О полноте поглощения свидетельствует соотношение количеств NO_2 для каждого из сатураторов. $\text{NO}_2^1 = \text{const} = 345 \pm 7$ мм при 0° и скоростях насыщаемого потока азота от 3 до 30 $\text{см}^3/\text{мин}$, т. е. это истинное давление насыщенного пара. Расчет по данным (7) показывает, что во всех наших опытах доля ассоциированной в N_2O_4 двуокиси не превосходила 18%. Общее давление на входе в реактор (оно влияет на

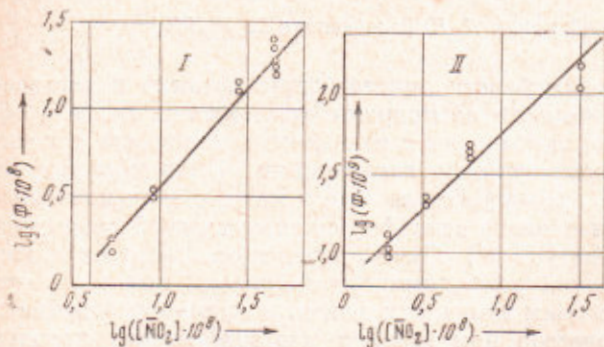


Рис. 1. Определение порядка реакции по NO_2 весовым (I) и объемным (II) методами

Величина потери веса мало изменялась при увеличении продолжительности продувания от 1 до 20 мин. и скорости потока от 80 до 900 $\text{см}^2/\text{мин}$. Эти опыты позволяют заключить, что основная часть продуктов присоединения пелетуча и устойчива при температурах до 60° . Наблюдаемые в этих условиях потери следует обусловить образованием небольших количеств побочного химически нестабильного продукта.

Как показал элементарный анализ продуктов реакции, для большинства опытов (содержания элементов выражены в грамм-атомах) отношение $[\text{H}] / [\text{C}] = x$ равно от 1,3 до 1,7 и отношение $[\text{O}] / [\text{N}] = y$ — от 1,9 до 2,1 как для комнатной, так и для максимальной изученной $T = 100^\circ$, при изменении начального соотношения $[\text{C}_4\text{H}_6] / [\text{NO}_2] = B$ до 30 раз. Поскольку отношения x и y у продуктов реакции незначительно отличаются от соответствующих значений для исходных компонентов, наиболее вероятно, что глубокая деструкция C_4H_6 и NO_2 при их взаимодействии осуществляется в малой степени и основная реакция заключается в присоединении NO_2 по месту двойной связи.

После реакции $\text{NO}_2 + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{NO}_2\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2$, образующийся радикал может реагировать с NO_2 либо с C_4H_6 . Величина $4[\text{N}] / [\text{C}] = a$ характеризует соотношение скоростей этих двух реакций. В описанных опытах $a = 1,8 - 2,0$, что свидетельствует о том, что основным продуктом реакции является динитробутен, удлинение углеводородной цепи происходит сравнительно редко. При увеличении B до 10^3 , что на 2 порядка больше среднего значения в описанных опытах, при $T = 100^\circ$, $x = 1,4 - 1,9$, y возрастало до 2,6—3,0, a уменьшалось до 1,2—1,4. Следовательно, при значительном убытке бутадиена реакция удлинения углеродной цепи сравнительно маловероятна.

Исходя из веса продукта реакции и значения a , можно определить скорость расходования NO_2 при реакции $\Phi = -d[\text{NO}_2] / dt$. Концентрации компонентов и время реакции подбирались так, чтобы изменение концентрации $\Delta[\text{NO}_2]$ не превосходило 40% $[\text{NO}_2]_0$, $\Phi \approx -\Delta[\text{NO}_2] / \tau$.

показания реометров и условия насыщения паром NO_2) поддерживалось равным $930 \pm \pm 25$ мм.

Устойчивость конденсированных продуктов реакции определялась путем продувания азотом реактора, содержащего эти продукты. При температуре $T \leq \leq 60^\circ$ потеря веса после продувания не превосходила 12% от веса всего продукта, при 100° она достигала 25%.

На рис. 1 показана зависимость скорости реакции от средней (в данном опыте) концентрации двуокиси $[\overline{\text{NO}_2}] = [\text{NO}_2]_0 - \Delta[\text{NO}_2]/2$ при 20° и постоянной $[\text{C}_2\text{H}_6] = 1,85 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ (большой избыток C_2H_6); $[\text{NO}_2]_0$ варьировалась в диапазоне $(5,8-52) \cdot 10^{-8}$ моль/см³. На рис. 2 представлены результаты другой серии опытов, в которой при постоянной $[\text{NO}_2]_0 = 5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/см³ варьировалась $[\text{C}_2\text{H}_6]$ в диапазоне $(9,2-46) \cdot 10^{-7}$ моль/см³. В обеих сериях наблюдаются линейные зависимости между логарифмами скорости реакции и переменной концентрацией; частные порядки реакции по обоим компонентам

$$s_{\text{NO}_2} = \partial \lg \Phi / \partial \lg [\text{NO}_2] = 1,11; \quad s_{\text{C}_2\text{H}_6} = \partial \lg \Phi / \partial \lg [\text{C}_2\text{H}_6] = 0,91.$$

В серии опытов при постоянной $[\text{C}_2\text{H}_6] = 3,2 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ расход NO_2 определялся по изменению ее концентрации на входе и выходе из реактора, последние измерялись так же, как и начальная, путем поглощения NO_2 титрованной щелочью. Результаты измерений представлены на рис. 1, II. Несмотря на бль-

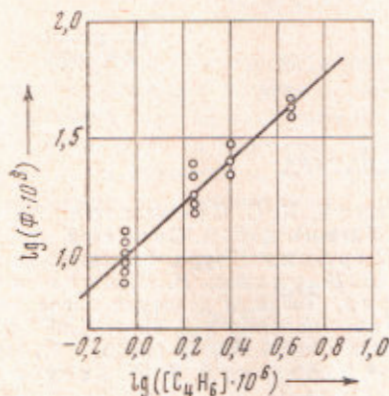


Рис. 2. Определение порядка реакции по C_2H_6

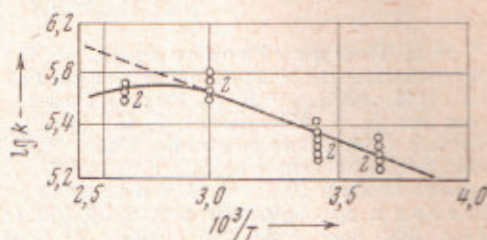


Рис. 3. Определение температурного коэффициента скорости реакции; цифры у точек — число тождественных опытов

шую здесь погрешность измерений, результаты этих опытов не отличаются от полученных по весовому методу, $s_{\text{NO}_2} = 0,96$. В пределах погрешности эксперимента можно принять, что реакция имеет первые порядки по каждому из компонентов. Исходя из этого, мы вычислили ряд значений константы скорости реакции второго порядка $k = \Phi / [\overline{\text{NO}_2}] [\text{C}_2\text{H}_6]$ при 20° , приведенные в табл. 1. Сопоставление подтверждает их удовлет-

Таблица 1

Константы скорости реакции $\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ при 20°

$[\text{NO}_2]_0 \cdot 10^7$, моль/см ³	$[\text{C}_2\text{H}_6] \cdot 10^6$, моль/см ³	$\Phi \cdot 10^7$, моль/см ³ ·сек	$k \cdot 10^{-5}$, см ³ /моль·сек
0,582	1,85	1,47; 1,80	1,47; 1,83
1,00	1,85	0,322; 0,344	1,91; 2,07
3,18	1,85	1,29; 1,43	2,47; 2,78
4,83	4,62	3,47; 3,85; 4,05	2,33; 2,36; 2,47
5,03	2,77	2,12; 2,42; 2,90	1,75; 2,04; 2,48
5,16	1,85	1,60; 1,78; 1,83; 2,02; 2,46	1,82; 2,07; 2,13; 2,38; 2,96
5,23	0,925	0,805; 0,93; 1,17; 1,33	1,75; 2,02; 2,54; 2,88

ворительное постоянство, можно принять $k = 2,2 \cdot 10^{-5}$ см³/моль·сек. Отсутствие заметного периода индукции реакции, который наблюдался при взаимодействии $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_6$, подтверждается неизменным значением k при варьировании времени реакции в 4 раза.

Повышение температуры в диапазоне $0-100^\circ$ приводит лишь к небольшому ускорению реакции (рис. 3). Вычисляемые значения константы скорости возрастают только до 60° . Расчеты равновесия $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} +$

+ 0,5O₂, по данным (7), показывают, что в условиях наших опытов при 100° NO₂ практически еще не диссоциирована. Надо полагать, что замедление роста k при $T > 60^\circ$ является кажущимся и обусловлено разложением продукта присоединения, становящимся здесь заметным.

Линейная часть кривой $\lg k - 1/T$ (до 60°) соответствует энергии активации $A = 3,3$ ккал/моль. Такое малое значение A подтверждает сходство квазирадикального взаимодействия NO₂ + C₄H₆ с истинными радикальными реакциями. Предэкспоненциальный множитель k для наших опытов имеет значение $k_0 = 6 \cdot 10^7$ см³/моль·сек. Это примерно на 4 порядка меньше, чем у ряда изученных реакций присоединения оксидов азота к свободным радикалам CH₃· + NO, CH₃· + NO₂, CN· + NO (8-11), также не требующих активации. Причина такой специфики квазирадикального присоединения требует дальнейшего выяснения.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Академии наук СССР
Казань

Поступило
4 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Михайловская, А. И. Розловский, К. С. Степанова, ДАН, 184, 608 (1969). ² В. А. Лишневицкий, Б. М. Ужинов, Г. Б. Сергеев, ДАН, 142, 1116 (1962). ³ И. И. Гельперин, А. П. Дарюсин, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 7, 661 (1962). ⁴ Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, 1955. ⁵ Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, 1949. ⁶ J. W. Mellor, Inorganic and Theoretical Chemistry, London, 1958. ⁷ M. Bodenstein, Zs. Phys. Chem., 100, 68 (1922). ⁸ В. Я. Штерн и др., Арм. хим. журн., 20, 972 (1967). ⁹ N. Basco, R. S. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A283, 291 (1965). ¹⁰ C. P. Fenimore, G. W. Jones, Comb. and Flame, 7, 323 (1963). ¹¹ L. Phillips, R. Shaw, X Symp. Comb, 1965, p. 453.