

УДК 542.931 + 547.316.4

Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян и А. Н. Любимова

Гидратация винилацетилена в метилвинилкетон сернокислыми растворами закиси меди

II. Взаимодействие винилацетилена с сернокислым раствором закиси меди

Ранее [1] были изложены закономерности процесса растворения винилацетилена в сернокислых растворах закиси меди в зависимости от концентрации закиси меди и серной кислоты, парциального давления винилацетилена и температуры.

Было показано, что растворение винилацетилена является результатом химического взаимодействия последнего с ионами одновалентной меди, которое приводит к смещению равновесия реакции $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + \text{Cu}$ в сторону образования ионов одновалентной меди и обеспечивает их стойкость в сернокислых средах.

При детализации вопроса химического связывания винилацетилена с купроионом важным моментом является выяснение влияния на этот процесс кислотности среды.

Установлено [2], что при взаимодействии винилацетилена с водным раствором хлористой меди и хлористого аммония винилацетилен и хлористый аммоний взаимно вытесняют друг друга из соединения с хлористой медью с одновременной ионизацией одного водородного атома винилацетилена, определяемой потенциометрическим методом по приращению концентрации ионов водорода. Явление ионизации винилацетилена в слабокислых растворах хлористой меди и хлористого аммония наблюдалось также Клебанским с сотрудниками [3]. Было показано, что комплексно связанный винилацетилен ионизируется на водородный ион и сложный купровинилацетиленовый анион.

В настоящей работе исследованы условия ионизации винилацетилена, состав образующегося при этом осадка и соотношение одновалентной меди и растворенного винилацетилена с целью выяснения механизма взаимодействия винилацетилена с купроионом в сернокислых растворах.

Экспериментальная часть

Для измерения приращения концентрации водородных ионов, обусловленного ионизацией винилацетилена в сернокислых растворах закиси меди, использован потенциометрический метод. Измерение рН растворов до и после пропускания винилацетилена проводилось с помощью рН-метра со стеклянным электродом. Однако применение потенциометрического метода ограничено тем, что малое приращение концентрации водородных ионов влечет за собой и малое, стремящееся к нулю изменение потенциала электрода; поэтому явление ионизации

мы показали в слабокислых растворах, где приращение концентрации водородных ионов могло быть больше исходной концентрации последних.

Для исследования были приготовлены растворы с начальной концентрацией серной кислоты от 0,005 до 0,1 н. H_2SO_4 . Опыты проводились в реакторе, содержащем 100 г раствора и 3 г Cu_2O . Расход серной кислоты на реакцию с закисью меди компенсировался добавками эквивалентного количества концентрированной серной кислоты. Винилацетилен пропусклся в реактор в течение двух часов при 20°. Результаты опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Изменение концентрации водородных ионов при пропускании винилацетилена в сернокислые растворы закиси меди при 20°/680 мм

Исходный состав раствора		Связанная растворимость ВА в моль/л	рН раствора		Прирост водородных ионов в г-ион/л
H_2SO_4 в моль/л	Cu^+ г-ат./л		до пропускания ВА	после пропускания ВА	
0,005	0,42	0,262	1,90	1,26	0,0504
0,025	0,42	0,253	1,51	1,26	0,0246
0,05	0,42	0,276	1,20	1,15	0,0079
0,10	0,42	—	0,70	0,70	—

Как видно из данных таблицы, с повышением кислотности раствора при растворении винилацетилена прирост концентрации водородных ионов уменьшается. Так, в растворах с начальной кислотностью 0,005 и 0,025 н. H_2SO_4 он составляет 0,0504 и 0,0246 г-ион/л соответственно. В растворе с начальной кислотностью 0,05 н. H_2SO_4 прирост концентрации водородных ионов составляет лишь 0,0079 г-ион/л, а в растворе 0,1 н. H_2SO_4 совсем не обнаружен, хотя визуально наблюдалось образование винилацетиленида меди (по осадку) даже в растворе 0,3 н. H_2SO_4 . Это обстоятельство объясняется тем, что в данном случае приращение концентрации водородных ионов настолько незначительно по сравнению с исходной концентрацией, что не может быть отмечено.

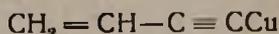
Одновременно с повышением концентрации водородных ионов в 0,005—0,05 н. растворах H_2SO_4 уменьшалось и количество образующегося желтого осадка. В растворах с концентрацией серной кислоты выше 0,3 н. появление желтого осадка не наблюдалось. По окончании опыта осадок отфильтровывался, промывался дистиллированной водой до исчезновения в фильтрате сульфат-иона и сушился в вакууме при 30—35° и давлении 10 мм рт. ст. Часть осадка растворялась в концентрированной соляной кислоте для определения процентного содержания меди йодметрическим методом [4] и проверки наличия сульфат-иона осаждением последнего 10%-ным раствором $BaCl_2$. При этом в полученном растворе одновалентная медь перево-

дидась в двухвалентную окислением пробы концентрированной азотной кислотой с последующим разложением избытка HNO_3 выпариванием раствора досуха. Анализ показал, что в осадке содержится 54% Cu и отсутствуют ионы HSO_4^- или SO_4^{2-} . Другая часть осадка сжигалась в токе кислорода для определения процентного содержания углерода, водорода и серосодержащих ионов.

Данные элементарного анализа желтого осадка: 3,629 мг вещества, %: С 38,21; Н 2,77; S 0,0; 4,930 мг вещества, %: С 38,15; Н 2,46; S 0,0; остатка 53,5.

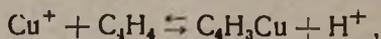
Результаты анализа также подтверждают отсутствие в осадке серосодержащих ионов. Процент остатка совпадает с количеством меди, найденным йодометрическим методом.

Совокупность данных анализа осадка, а также понижение pH раствора, обусловленное ионизацией винилацетилена, позволяют заключить, что желтый осадок является соединением $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cu}$ вероятной структуры:



Экспериментально найденный состав желтого осадка примерно совпадает с расчетным составом винилацетиленида меди: С 41,8; Н 2,62; Cu 55,5%.

Таким образом, визуальные наблюдения и данные потенциометрии свидетельствуют, что в слабокислых средах 0,005—0,3 н. H_2SO_4 между винилацетиленом и сернокислой закисью меди протекает реакция:



в результате чего образуется винилацетиленид меди, выпадающий из раствора в виде твердой фазы.

Для суждения о составе растворимых комплексов в более кислых средах

(5, 15, 25% H_2SO_4) определено соотношение винилацетилена и купроиона в сернокислых растворах в зависимости от концентрации серной кислоты и температуры системы в процессе растворения винилацетилена.

Методика опытов по растворимости винилацетилена подробно изложена в [1]. Эксперименты проводились в приборе, изображенном на рисунке 1.

После окончания опыта по растворимости, длящегося примерно 1,5—2 часа, из реакционной пробирки (4) посредством крана (5) под собственным давлением системы (1000 мм рт. ст.) отбиралась проба

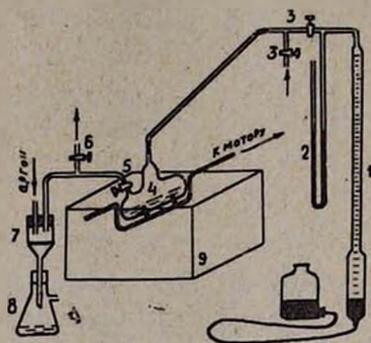


Рис. 1. Прибор для определения растворимости винилацетилена и концентрации Cu . 1 — газовая бюретка с напорной склянкой, 2 — манометр, 3 — вакуумные краны, 4 — реакционная пробирка, 5 — кран для отбора пробы, 6 — кран для продувки системы аргоном, 7 — воронка с фильтром Шотта, 8 — реакционная колба, 9 — термостат.

раствора в колбу (8), через воронку с фильтром Шотта № 2 (7) для отделения раствора от металлической меди. Во избежание окисления одновалентной меди во время отбора пробы система продувалась аргоном. Содержание одновалентной меди в 2-ат. в исследуемом растворе определялось согласно методу [4] и рассчитывалось по формуле:

$$2\text{-ат. Cu} = v \cdot F \cdot P \cdot T / H A$$

v — число мл 0,05 н. раствора $K_2Cr_2O_7$, пошедшее на титрование пробы, F — фактор 0,05 н. $K_2Cr_2O_7$, H — навеска пробы, P — вес раствора, T — титр 0,05 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ в пересчете на количество меди в г, равный 0,003182, A — атомный вес меди (63,64).

Опыты проводились с растворами, содержащими 5, 15, 25% H_2SO_4 и постоянное количество воды (100 г). В растворы при 20, 40 и 60° и постоянном парциальном давлении винилацетилена (1000 мм) рт. ст.) дозировалось 0,5 и 1,0 г Cu_2O . Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Соотношение винилацетилена и одновалентной меди в сернокислых растворах закиси меди

H_2SO_4 в вес. %	Дозировка Cu_2O в г	20°			40°			60°		
		ВА в молях	Cu^+ в 2-ат.	моли ВА/2-ат. Cu^+	ВА в молях	Cu^+ в 2-ат.	моли ВА/2-ат. Cu^+	ВА в молях	Cu^+ в 2-ат.	моли ВА/2-ат. Cu^+
5	0,5	0,00298	0,00270	1,10	0,00214	0,00216	0,99			
	1,0	0,00630	0,00610	1,03	0,00442	0,00410	1,08			
15	0,5	0,00326	0,00350	0,93	0,00206	0,00205	1,00			
	0,1	0,00660	0,00717	0,92	0,00407	0,00433	0,94			
25	0,5	0,00320	0,00335	0,955	0,00225	0,00246	0,915	0,00183	0,00192	0,953
	1,0	0,00654	0,00716	0,913	0,00505	0,00604	0,835	0,00407	0,00460	0,885

Полученные данные свидетельствуют о том, что независимо от концентрации серной кислоты в указанных пределах (5—25%) и температуры процесса растворения соотношение числа молей винилацетилена к числу 2-ат. одновалентной меди остается примерно постоянным — равным единице. При этом купроион образует с винилацетиленом сравнительно прочное соединение, сдвигающее равновесие реакции $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{++} + Cu$ влево [1].

В ы в о д ы

При взаимодействии винилацетилена с сернокислыми растворами закиси меди с кислотностью 0,005—0,3 н. H_2SO_4 образуется желтый осадок винилацетиленида меди C_4H_3Cu . В растворах с кислотностью до 0,05 н. H_2SO_4 установлено увеличение концентрации водородных

ионов, соизмеримое с количеством растворенного винилацетилена, что подтверждает ионизацию его молекулы и образование винилацетилена меди.

В присутствии винилацетилена реакция $2\text{Cu}^{+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + \text{Cu}$ смещается в сторону образования одновалентной меди. При этом отношение числа растворенных молей винилацетилена к числу z -ат. одновалентной меди остается постоянным и равным единице, независимо от концентрации серной кислоты в пределах 5—25% и температуры. На основании этих данных заключено, что в растворимых комплексных соединениях на одну молекулу винилацетилена приходится один z -ат. одновалентной меди.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 17 VI 1964

Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Թարխաչյան և Ա. Ն. Լյուբիմովա

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԻՊՐՍՏԱՑՈՒՄԸ ՄԵՔԻԼՎԻՆԻԼԿԵՏՈՆԻ՝ ՊՂՆՁԻ ԵՆԹՕՔՍԻԴԻ ԾՄՄԲԱՔՔՎԱԿԱՆ ԼՈՒՍՈՒՅՑՈՎ

II. Վինիլացետիլենի փոխազդեցությունը պղնձի ենթօքսիդի ծծմբարթվական լուծույթների հետ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա հոդվածում հաղորդվում են 0,05—25% H_2SO_4 թթվայնություն լայն ինտերվալում պղնձի ենթօքսիդի ծծմբարթվական լուծույթների հետ վինիլացետիլենի փոխազդման հետազոտությունների արդյունքները:

Վինիլացետիլենը 0,005—0,3 մ. H_2SO_4 թթվայնություն ունեցող պղնձի ենթօքսիդի ծծմբարթվական լուծույթների միջով անցկացվելիս առաջանում է պղնձի վինիլացետիլենիդի դեղին նստվածք՝ $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cu}$ բաղադրությամբ:

Մինչև 0,05 մ. H_2SO_4 թթվայնություն ունեցող լուծույթներում պուստանցիոնատրիկ կղանակով հալոնաբերված է ջրածնի իոնների կոնցենտրացիայի մեծացում, որը համաչափելի է լուծված վինիլացետիլենի քանակի հետ և հաստատում է նրա մոլեկուլների իոնացումը և պղնձի վինիլացետիլենիդի առաջացումը:

Հալոնաբերված է, որ վինիլացետիլենի ներկայությունը դեպքում $\text{Cu}_2\text{SO}_4 = \text{Cu} + \text{CuSO}_4$ ռեակցիան տեղաշարժվում է միարժեք պղնձի տալազացման կողմը, ընդ որում միարժեք պղնձի գրամ-ատոմների թվի վերաբերմամբ վինիլացետիլենի լուծված մոլերի թիվը հաստատուն է մնում և հավասար է մեկի, անկախ ծծմբական թթվի կոնցենտրացիայից 5—25%-ի սահմանում և պրոցեսի ջերմաստիճանից, որը թույլ է տալիս կզրակացնել, որ լուծվող կոմպլեքսային միացություններում վինիլացետիլենի մեկ մոլեկուլին ընկնում է միարժեք պղնձի մեկ գրամ-ատոմ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Н. Г. Карипетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова*, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 398 (1964).
2. *А. С. Тарханян*, Канд. диссертация. ЛГУ, 1953; *О. А. Чалтыкян*, Докт. диссертация. МИТХ, 1946; ЖОХ 18, 1626 (1948); Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963.
3. *А. Л. Клебанский, И. М. Долгопольский, З. Ф. Доблер*, Труды ВНИИСК 1, 80 (1948); ДАН СССР 114, 323 (1957); ЖПХ 33, 716, 931 (1960).
4. *И. М. Кольтгоф, Р. Белчер, В. А. Стенгер, Дж. Матсуяма*, Объемный анализ З. ГНТИХЛ, Москва, 1961, 214, 417.