

## О НЕКОТОРЫХ КУПРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

### II. ВЫЯСНЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ДИАЦЕТИЛЕНА, ВИНИЛХЛОРИДА И ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ МЕДИ

К. А. КУРГИНЯН и Р. Г. КАРАПЕТЯН

Изучены условия образования диацетиленов, винилхлорида и винилацетиленов в солянокислых растворах хлоридов меди и хлористого аммония. Показано, что хлорная медь является активным каталитическим ядом процессов гидрохлорирования и димеризации ацетиленов. Сняты кинетические кривые образования винилацетиленов и диацетиленов в зависимости от концентрации хлористой меди, хлорной меди и соляной кислоты. На основании полученных кинетических данных предложен механизм образования диацетиленов и механизм подавления процесса димеризации хлорной медью.

Ранее нами было показано, что винилхлорид (ВХ), полученный гидрохлорированием ацетиленов на медном катализаторе, в качестве примесей содержит ацетилен, винилацетилен (ВА), диацетилен (ДА), транс-1,2-дихлорэтилен (ДХЭ), винилиденхлорид (ВДХ), 2-хлорбутен-1-ин-3 (ХВА) и ацетальдегид [1]. Наличие незначительных количеств указанных примесей в ВХ приводит к ухудшению качества мономера и полученного из него полимера. Так, имеются данные о способности непредельных соединений снижать скорость полимеризации ВХ при содержании их нескольких частей на миллион. Например, при добавлении 2-хлорпропена-1 к мономеру в количестве 0,01 части на миллион термостабильность полученного поливинилхлорида ухудшается [2]. С другой стороны, вышеуказанные примеси представляют определенный теоретический и практический интерес. Так, прямой синтез ХВА с большими выходами из ацетиленов откроет доступный и дешевый путь к синтезу важного мономера -2,3-дихлорбутадиена-1,3 дающего с хлоропреном ценный сополимер. Поэтому детальное исследование условий образования указанных примесей и уточнение основных закономерностей их синтеза является важной задачей не только с точки зрения улучшения технологических процессов гидрохлорирования и димеризации ацетиленов с целью получения чистых ВХ и ВА, но и для объяснения механизма некоторых превращений ацетиленов на купрокатализаторе.

В настоящем сообщении рассмотрены условия образования двух из указанных примесей—ДА и ВА.

### Экспериментальная часть

Исследование скорости образования ДА и ВА в зависимости от состава каталитического раствора (КР) проводилось на установке, схема которой приводится на рис. 1. Ацетилен из линии проходил через систему промывалок с серной кислотой для удаления водородистых соединений серы, фосфора и азота, через щелочной раствор пирогаллола для удаления кислорода, затем, увлажняясь, входил в реактор. Выходящие из реактора продукты превращения ацетилена пропускались через трубку с хлористым кальцием и подавались на анализ. Анализ проводился на видоизмененной хроматографической установке ХТ-2МУ [1].

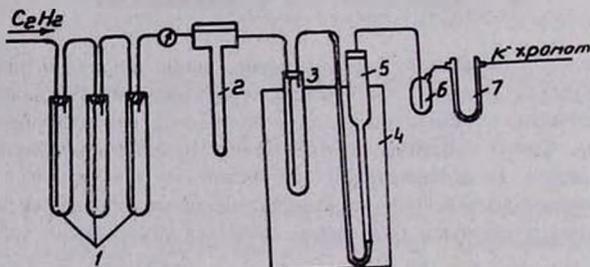


Рис. 1. Схема лабораторной установки для определения условий образования примесей в ВХ. 1 — промывалки, 2 — реометр, 3 — увлажнитель, 4 — термостат, 5 — реактор, 6 — каплеуловитель, 7 — хлоркальциевая трубка.

Учитывая, что при работе с хлорной медью состав КР по ходу процесса изменяется — происходит восстановление  $\text{Cu}^{++}$  до  $\text{Cu}^+$  — пробы газов после реактора для данной серии опытов отбирались после определенного промежутка времени, начиная с момента пуска катализатора. Данные анализа проб, взятых из повторных опытов через одинаковый промежуток времени, показали удовлетворительную воспроизводимость.

*Влияние состава КР на скорость образования винилацетилена и винилхлорида.* Для выяснения влияния концентрации соляной кислоты и хлорной меди на скорость образования ВА и ВХ производился ряд опытов, где концентрации  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{HCl}$  варьировались, а содержание остальных компонентов КР оставалось постоянным. Необходимость изучения действия хлорной меди вызвана постоянным присутствием последней в КР гидрохлорирования и димеризации ацетилена. Опыты проводились при  $80^\circ$ . Объемная скорость подачи ацетилена в реактор была 250 л/час на 1 л катализатора. В качестве меры скорости реакции нами принималось количество продукта в граммах, образующегося в течение одного часа с 1 л катализатора. Результаты опытов приведены на рисунках 2, 3 и 4.

Из рисунка 2 видно, что при повышении кислотности КР скорость образования ВА уменьшается и примерно при содержании 2 моль/л падает до нуля.

Действие хлорной меди выражается в подавлении образования ВА. Из рисунка 3 видно, что при содержании в КР 0,11 моль/л (1,2% вес.) хлорной меди происходит полное подавление процесса димеризации. Процесс подавления сопровождается образованием ДА

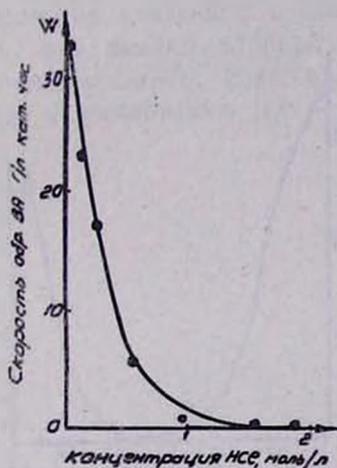


Рис. 2. Зависимость скорости образования ВА от концентрации HCl: CuCl — 5,1; NH<sub>4</sub>Cl — 5,58; H<sub>2</sub>O — 35 моль/л.

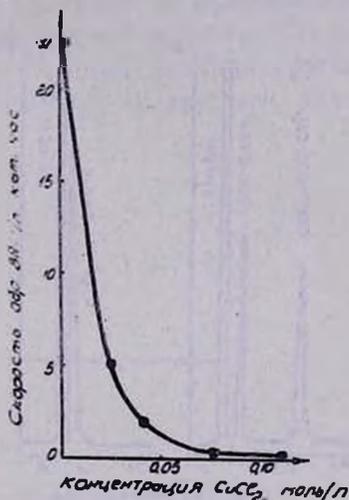


Рис. 3. Зависимость скорости образования ВА от концентрации CuCl<sub>2</sub>: CuCl — 5,17; HCl — 0,13; NH<sub>4</sub>Cl — 5,58; H<sub>2</sub>O — 35 моль/л.

и ХВА (рис. 4а). После восстановления хлорной меди ацетиленом образование ДА и ХВА прекращается и начинается процесс димеризации ацетилена (рис. 4б). Аналогичное действие, как это видно из рисунка 5, оказывает хлорная медь и на процесс гидрохлорирования ацетилена. В литературе [3] приводятся противоречащие нашим данным высказывания о том, что добавка хлорной меди к катализатору гидрохлорирования приводит к увеличению выхода винилхлорида. К этому заключению автор пришел, видимо, потому, что добавленная в КР хлорная медь со временем восстанавливается ацетиленом до хлористой меди и тем самым увеличивает концентрацию последней в КР, что приводит к соответствующему увеличению выхода винилхлорида, приписываемого хлорной меди.

#### Влияние состава КР на скорость образования диацетилена.

Исследование влияния концентрации компонентов КР на скорость образования ДА проводилось в системе CuCl, CuCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, HCl и H<sub>2</sub>O при температуре 80°. Объемная скорость подачи ацетилена в реактор была 245 л/час. Результаты опытов приводятся на рисунках 6, 7 и 8. Согласно данным, приведенным на рисунке 6, скорость образования ДА в зависимости от концентрации хлористой меди можно выразить уравнением:  $W = KC_{CuCl}^2$ , где  $W$  — скорость образования ДА в г/л кат. час.,  $C$  — концентрация CuCl в моль/л,  $K$  — наблюдаемая константа скорости реакции.

Показатель степени при концентрации хлористой меди найден путем графической обработки данных в логарифмических координатах. Таким образом, установлен второй порядок скорости образования ДА по отношению к концентрации  $\text{CuCl}$ .

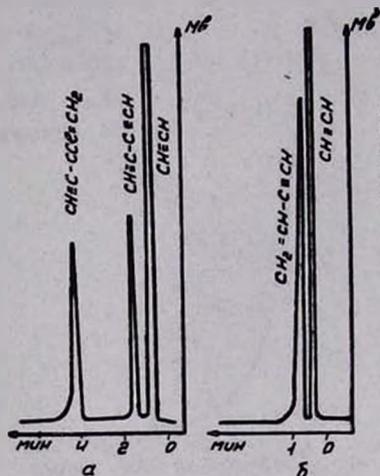


Рис. 4. Хроматограммы реакторного газа, полученного пропусканием ацетилена через катализатор состава: 34%  $\text{CuCl}$ ; 20%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 1%  $\text{CuCl}_2$ ; 0,2  $\text{HCl}$ ; 45%  $\text{H}_2\text{O}$ : а) до восстановления  $\text{CuCl}_2$ ; б) после восстановления  $\text{CuCl}_2$ .

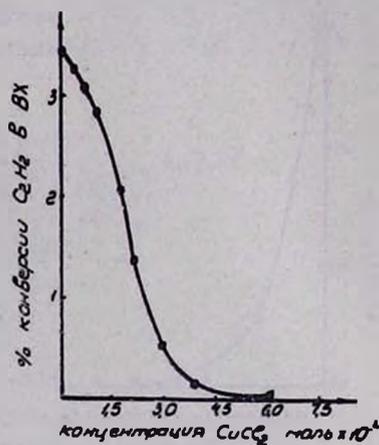


Рис. 5. Зависимость скорости образования VX от концентрации  $\text{CuCl}_2$ .

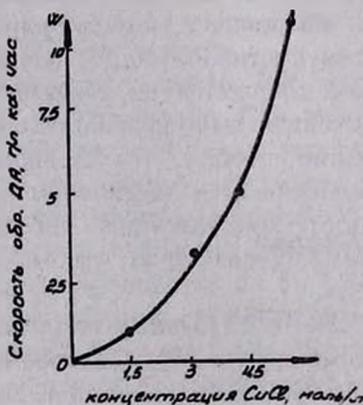


Рис. 6. Зависимость скорости образования ДА от концентрации  $\text{CuCl}$ :  $\text{CuCl}_2$  — 0,27;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 5,8;  $\text{HCl}$  — 0,0068;  $\text{H}_2\text{O}$  — 40 моль/л.

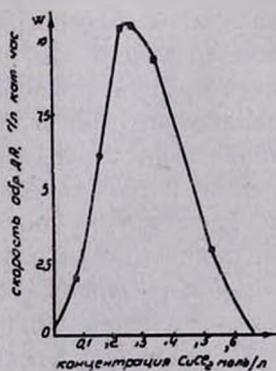


Рис. 7. Зависимость скорости образования ДА от концентрации  $\text{CuCl}_2$ :  $\text{CuCl}$  — 5,14;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 5,58;  $\text{HCl}$  — 0,06;  $\text{H}_2\text{O}$  — 37 моль/л.

Из рисунка 7 видно, что при увеличении концентрации  $\text{CuCl}_2$  глубина превращения ацетилена в ДА постепенно увеличивается и, проходя через максимум, падает. При концентрации  $\text{CuCl}_2$  0,8 моль/л образования ДА не наблюдается. При концентрациях  $\text{CuCl}_2$  выше 0,8 моль/л (при кислотности 0,02 моль/л) наблюдается обильное смолообразование, связанное с окислением продуктов реакции. Следует указать, что замена хлорной меди в изучаемой реакции другими окислителями:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , и другими, также приводит к образованию ДА.

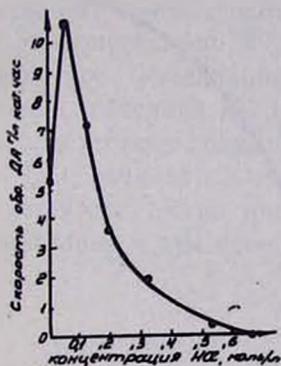


Рис. 8. Зависимость скорости образования ДА от концентрации соляной кислоты:  $\text{CuCl}$ —5,22;  $\text{CuCl}_2$ —0,27;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ —5,67;  $\text{H}_2\text{O}$ —37 моль/л.

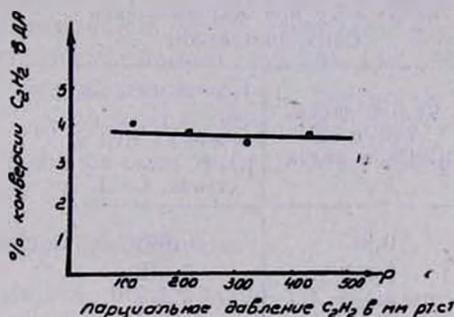


Рис. 9. Влияние парциального давления ацетилена на степень его конверсии.

Из рисунка 8 видно, что при концентрациях  $\text{HCl}$  до 0,06 моль/л глубина превращения ацетилена в ДА увеличивается и проходя через максимум, падает до нуля при 0,7 моль/л соляной кислоты.

На рисунке 9 приведены данные зависимости процента конверсии ацетилена от парциального давления последнего над катализатором. Изменение парциального давления достигалось путем разбавления ацетилена аргоном, очищенным от кислорода. Из рисунка 9 видно, что процент конверсии ацетилена в ДА почти не зависит от парциального давления его над катализатором. Полученные данные позволяют констатировать первый порядок скорости реакции окислительной димеризации по ацетилену.

Желая внести некоторую ясность в роль  $\text{CuCl}_2$  в механизме превращений ацетилена в изучаемых реакциях, мы задались целью установить также изменения, происходящие в КР при добавлении  $\text{CuCl}_2$ .

Измерение рН раствора состава: 35%  $\text{CuCl}$ ; 20%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 45%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0,05%  $\text{HCl}$  при  $80^\circ$  и то же самое с добавкой 3%  $\text{CuCl}_2$  показало, что в обоих случаях значение рН остается постоянным. Однако, как видно

из рисунка 10, добавление в КР  $\text{CuCl}_2$  приводит к резкому увеличению окислительно-восстановительного потенциала системы.

Было установлено, что в процессе восстановления хлорной меди ацетиленом выделяются водородные ионы. Определение выделившихся водородных ионов проводилось титрометрическим методом [4]. Результаты приводятся в таблице 1.

Таблица 1  
Изменение концентрации водородных ионов в КР при восстановлении  $\text{CuCl}_2$  ацетиленом

Кол-во добавлен. в КР $\text{CuCl}_2$ в молях	Кол-во выделившегося $\text{H}^+$ в расчете на $\text{HCl}$ в молях после восстанов. $\text{CuCl}_2$
0,015	0,008
0,022	0,012
0,029	0,017
0,037	0,021
0,044	0,025

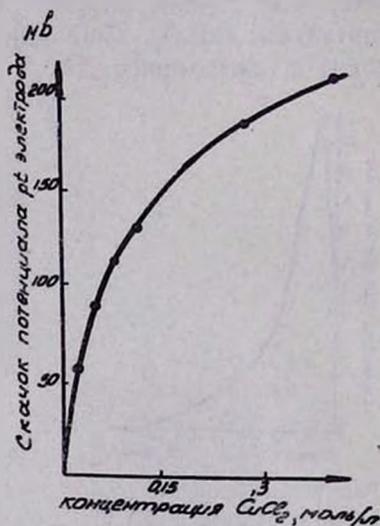
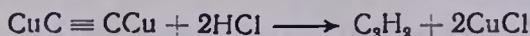


Рис. 10. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала КР от концентрации хлорной меди:  $\text{CuCl}$  — 4,47;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 5,52;  $\text{HCl}$  — 0,066 моль/л.

Для выяснения возможности образования ДА из комплексного соединения ацетилена проведен следующий опыт. По методу Цюриха и Гинзбурга [5] было получено комплексное соединение ацетилена. В атмосфере азота осадок отфильтровывался и отделялся от маточного раствора. Полученное комплексное соединение вводилось в раствор  $\text{CuCl}_2$  и нагревалось до  $80^\circ$ . Хроматографический анализ показал, что выделившийся при нагревании газ является чистым ацетиленом. Следовательно, выделенный комплекс при действии хлорной меди не приводит к образованию ДА. Нами также было показано, что ацетиленид меди в условиях образования ДА не устойчив. Свежеприготовленный по методу [6] ацетиленид меди вводился в колбы с различным процентным содержанием соляной кислоты при температуре  $80^\circ$ . При этом оказалось, что ацетиленид уже заметно начинает разрушаться при 0,03%-ной кислоте. Исследование устойчивости ацетиленида меди в солянокислых растворах хлористого аммония показало, что при одной и той же кислотности ацетиленид разрушается намного быстрее в растворах, содержащих  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Это, по-видимому,

объясняется тем, что хлористый аммоний связывает выделившуюся при реакции



хлористую медь, тем самым смещая равновесие реакции в сторону разрушения ацетиленида. Из приведенных данных следует, что образование ДА через ацетиленид меди мало вероятно. Любопытен следующий факт: когда через КР состава  $\text{CuCl} - 35\%$ ;  $\text{CuCl}_2 - 2\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 43\%$ ;  $\text{HCl} - 0,2\%$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl} - 20\%$  пропускалась  $3\%$ -ная смесь ДА с гелием, наблюдалось выделение металлической меди и осадка кирпично-красного цвета, видимо, диацетиленида меди. А когда через тот же КР пропускалась  $3\%$ -ная смесь ДА с ацетиленом, то наблюдалось некоторое увеличение ДА в отходящем из КР газе; при этом изменение состояния КР не наблюдалось. Видимо, это связано с тем, что в присутствии ацетилена ДА не взаимодействует с раствором  $\text{CuCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$ , следовательно, и не активируется. Вероятно этим и объясняется отсутствие три- и тетраацетиленов в продуктах превращения ацетилена в применяемом нами КР.

### Обсуждение результатов

Образование ДА и подавление образования ВА в солянокислых растворах хлоридов меди ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ) и хлористого аммония взаимосвязаны, поэтому рассматриваются совместно.

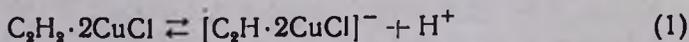
Для выяснения механизма вышеуказанных процессов существенную роль играет выяснение природы активного промежуточного соединения ацетилена.

Залькинд и сотрудники, подробно изучившие реакцию образования диацетиленовых соединений, считают, что процесс окислительной димеризации начинается с распада ацетиленового соединения на ацетиленидные радикалы, которые, рекомбинируясь, образуют диацетиленовое соединение [7]. Следует отметить, что указанное представление о механизме реакции не отражает роль основных компонентов катализатора — хлористой и хлорной меди.

Согласно другому механизму, предложенному в работе [8], образование диацетиленовых соединений происходит через ацетиленид меди. Авторами впервые установлена роль кислорода в указанной реакции. Однако, применение данной схемы для объяснения механизма образования ДА не представляется возможным, т. к. ацетиленид меди, как было показано выше, в применяемом нами КР, неустойчив. Многие исследователи [9] считают, что каталитическая активность хлористой меди в процессах превращения ацетилена связана со строением электронной оболочки меди, т. е. с наличием заполненной  $d$ - и свободной  $S$ -оболочек. Благодаря такой электронной структуре медь может, подобно протону, являться акцептором электронных пар, что определяет каталитическую активность в реакциях ацетилена. Активация ацетилена в ходе каталитического процесса обеспечивается образованием комплексного соединения путем акцепторно-донорного взаимодействия  $\text{CuCl}$ -акцептора с ацетиленом — донором пары  $\pi$ -электронов.

Полученный нами второй порядок скорости реакции по концентрации  $\text{CuCl}$  (рис. 7) и первый порядок по ацетилену (рис. 9), а также выделение водородных ионов в процессе образования диацетилена указывают на то, что молекула кинетически активного для окислительной димеризации комплексного соединения содержит две моле-

кулы  $\text{CuCl}$  и одну молекулу ацетилена, где ацетилен находится в ионизированном состоянии.



Настоящий вывод согласуется с результатами, ранее полученными Клебанским [10] и Чалтыкяном [11].

Приведенный купроацетиленовый комплекс, по-видимому, является основным соединением, подвергающимся всевозможным превращениям в зависимости от кислотности среды, концентрации  $\text{CuCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{CuCl}_2$ .

Известно [12], что механизм реакции присоединения разных молекул к ацетилену обусловлен целым рядом факторов и в основном связан с изменением природы образующихся промежуточных соединений, в зависимости от среды. В данном случае изменение природы промежуточного активного соединения (ПАС) может быть вызвано хлорной медью. Вполне возможно, что увеличение окислительно-восстановительного потенциала системы, вызванное наличием  $\text{CuCl}_2$  в КР, приведет к окислению ПАС ацетилена до ацетиленидного радикала [13].



В результате окисления ацетиленидного иона в каталитической системе происходит накопление водородных ионов.

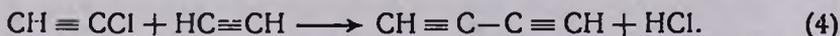
Доказательством такого хода реакции, а также диссоциации комплексно-связанного ацетилена по кислотному механизму является выделение водородных ионов в процессе восстановления  $\text{CuCl}_2$  (табл. 1) и большая скорость ингибирования димеризации ацетилена хлорной медью, характерная для ионных реакций.

Было установлено, что в 100 г каталитического раствора состава 34%  $\text{CuCl}$ , 20%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1,2%  $\text{CuCl}_2$ , 0,2%  $\text{HCl}$  и 45%  $\text{H}_2\text{O}$  при 80° растворяется 0,006 моля ацетилена. Минимальное количество  $\text{CuCl}_2$ , полностью подавляющее процесс димеризации в таком растворе, составляет 0,009 моля. Такая сравнительно большая концентрация  $\text{CuCl}_2$  по сравнению с количеством растворенного ацетилена вполне достаточна для окисления комплексно связанного ацетилена до ацетиленидного радикала, если даже считать, что весь растворенный ацетилен находится в кинетически активном состоянии. Поэтому, пока в КР содержится  $\text{CuCl}_2$  в количестве, превышающем мольное содержание растворенного ацетилена, комплексно связанный ацетилен будет находиться исключительно в виде ацетиленидного радикала и образование ВА будет полностью исключено.

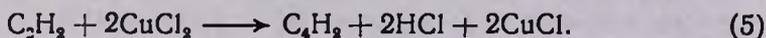
Отсутствие ВА в продуктах превращения ацетилена на КР, содержащем  $\text{CuCl}_2$ , указывает на то, что скорость реакции ПАС с  $\text{CuCl}_2$  намного больше скорости реакции ПАС со второй молекулой ацетилена (образование ВА). По-видимому, скорость окисления активированного ацетилена до радикалов лимитируется процессом активации ацетилена. Кинетические данные, приведенные на рисунке 9,

показывают прямопропорциональную зависимость скорости образования ДА от парциального давления ацетилена над катализатором, что указывает на мономолекулярность реакции окислительной димеризации по ацетилену. Из этого следует, что в процессе образования ДА участвуют две молекулы ацетилена, одна из которых находится в активированном состоянии. Так как концентрация активной формы ацетилена в КР намного меньше неактивированной формы, то скорость образования ДА будет зависеть в основном от концентрации активной формы и описывается уравнением мономолекулярной реакции.

Исходя из вышеприведенных данных, дальнейший ход образования ДА представляется следующим образом. В присутствии  $\text{CuCl}_2$  ацетиленидные радикалы подвергаются дальнейшему окислению до хлорацетилена, который, взаимодействуя с неактивированным ацетиленом, приводит к образованию ДА.



Общим уравнением, описывающим образование ДА, будет



Обнаружить хлорацетилен в продуктах реакции нам не удалось, вероятно, из-за большой активности последнего. В литературе отсутствуют данные по заместительному хлорированию ацетилена посредством хлорной меди. Однако, в некоторых работах приводятся данные о хлорировании ацетилена и его производных до хлорацетилена другими хлорирующими агентами [14]. Кадио и Ходкеевич [15] показали, что монозамещенные ацетилены вступают в реакцию с  $\alpha$ -бром-ацетиленом в присутствии  $\text{Cu}^+$  с образованием диацетиленовых соединений с высокими выходами. Это согласуется с четвертой стадией приведенного нами механизма. Согласно уравнению (5) количество выделившегося  $\text{H}^+$  должно быть пропорционально добавленному количеству  $\text{CuCl}_2$ . Однако, получают заниженные результаты (табл. 1). Это объясняется расходом  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  на другие побочные реакции, а именно, на образование 2-хлорбутен-1-ина-3 и ВХ.

Выше было показано, что ДА образуется также при замене  $\text{CuCl}_2$  другими окислителями:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Образование ДА с участием указанных веществ можно объяснить следующим образом: имея более высокие окислительно-восстановительные потенциалы, они окисляют  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}^{++}$ , которая в дальнейшем участвует в реакции согласно приведенной выше схеме. При применении веществ ( $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  и др.), окислительно-восстановительный потенциал которых ниже потенциала системы  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$ , образования ДА, а также ингибирования процесса димеризации не происходит.

## ԿՈՒՊՐՈՎԱՏԱԼԻԶԱՅԻՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

ՊԴՆՁԻ ՔՆՈՐԻԿՆԵՐԻ ԱՂԱԹՔՎԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ, ՎԻՆԻԼԻ ՔՆՈՐԻԿԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Կ. Ա. ԿՈՒՐԳԻՆՅԱՆ և Ռ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են պղնձային կատալիզատորի վրա դիացետիլենի և վինիլացետիլենի առաջացման պայմանները: Պարզված է, որ դիացետիլենի առաջացումը պայմանավորված է կատալիտիկ լուծույթում գտնվող պղնձի քլորիդի ( $\text{Cu}^{++}$ ) ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ պղնձի քլորիդը հանդիսանում է ակտիվ ինհիբիտոր ացետիլենի հիդրոքլորման և դիմերացման պրոցեսների համար և որ 80% պղնձի քլորիդի ներկայությունն ացետիլենի հիդրոքլորման և 1,20% ացետիլենի դիմերացման կատալիտիկ լուծույթների մեջ հանգեցնում է նշված երկու պրոցեսների լրիվ դադարեցման: Ացետիլենի հիդրոքլորման և դիմերացման պրոցեսների ժամանակ դիացետիլենի առաջացումը կանխելու նպատակով առաջարկված է օգտագործել թթվածին չպարունակող ացետիլեն և քլոր չպարունակող քլորաջրածին:

Ուսումնասիրված է դիացետիլենի առաջացման արագության կախվածությունը պղնձի մոնոքլորիդի, պղնձի դիքլորիդի, ամոնիումի քլորիդի և աղաթթվի կոնցենտրացիաներից, ինչպես նաև վինիլացետիլենի առաջացման արագության կախվածությունը պղնձի մոնոքլորիդի, պղնձի քլորիդի և աղաթթվի կոնցենտրացիաներից: Ստացված կինետիկական տվյալների հիման վրա առաջարկված է դիացետիլենի առաջացման մեխանիզմի և ացետիլենի դիմերացման պրոցեսի վրա պղնձի քլորիդի ազդեցության մեխանիզմը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Кургинян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж. 20, 242 (1967).
2. А. Я. Лазарис, Нефтехимия, 5, 166 (1965).
3. Н. С. Козлов, ЖПХ, 10, 116 (1937).
4. А. С. Тарханян, В. В. Вартамян, НТ сборник. серия Хим. и хим. технология, Центральное бюро НТ информации и пропаганды, 1, 23, Ереван, 1962.
5. Л. Г. Цюрих, А. А. Гинзбург, ЖОХ, 10, 1468 (1935).
6. И. М. Долгопольский, И. М. Добромыльская, К. С. Моисеева, Ф. Б. Нанкина, ЖПХ, 19, 1280 (1946).
7. Ю. С. Залькинд, Б. М. Фундлер, ЖОХ, 6, 530 (1936); 9, 1725 (1939); Н. С. Залькинд, М. А. Айзикович, ЖОХ, 7, 224 (1937).
8. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН АрмССР, 16, 1726 (1953).
9. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963; С. А. Вартамян, Химия винилацетилена и его производных, АН АрмССР, Ереван, 1966; Ю. А. Горин, И. К. Горн, ЖОХ, 38, 2328 (1958); Р. М. Флид, Кинетика и катализ, 1, 66 (1961).

10. А. Л. Клебанский, Л. Г. Цюрих, И. М. Долгопольский, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 189 (1935); А. Л. Клебанский, Апетилен в синтезе орг. соединений жирного ряда, Гос. НТ издательство хим. литературы, Ленинград—Москва, 1941.
11. О. А. Чалтыкян, ЖОХ, 18, 1626 (1948).
12. Р. М. Флид, ЖФХ, 32, 3229 (1958); 35, 454 (1961).
13. А. Л. Клебанский, И. В. Грачев, О. М. Кузнецова, ЖОХ, 27, 2977 (1957).
14. R. Randolph, V. Klaus, Lieb. App. 640, 1 (1961).
15. Успехи органической химии, под ред. И. Л. Кнунянца, Мир, Москва, 1966, т. 4, 267.