

О ДИССОЦИАЦИИ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА В СЛАБО-СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

А. Н. ЛЮБИМОВА, А. С. ТАРХАНЯН и М. А. ОСИПОВА

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов

Поступило 24 XII 1968

Найдено незначительное приращение концентрации водородных ионов при насыщении метилацетиленом слабо-солянокислых растворов хлористой меди и хлористого аммония (0,00198 г-ион/л) по сравнению с количеством комплексно связанного метилацетилена (0,313 моль/л), что указывает на слабую диссоциацию его ацетиленового водорода при взаимодействии с изученными растворами. Показано, что в аналогичных условиях прирост концентрации водородных ионов ацетилена и винилацетилена в 100 раз больше, чем для метилацетилена, и соизмерим с количеством комплексно связанного ацетилена и винилацетилена.

Табл. 1, библиограф. ссылок 10.

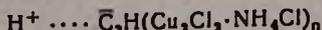
При изучении растворимости метилацетилена в слабо-солянокислых растворах хлористой меди и хлористого аммония было показано [1], что метилацетилен не претерпевает заметных химических превращений, т. е. не димеризуется в 2-гексен-4-ин. Этот вывод был также подтвержден опытами, проведенными в динамических условиях при пропускании газа через реактор с катализатором состава (%): $\text{CuCl} - 35$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 20$, $\text{HCl} - 0,3$ и $\text{H}_2\text{O} - 44,7$ при 80° . Хроматографическим методом анализа с чувствительностью прибора 0,01% об. было установлено отсутствие в реакторном газе продукта димеризации метилацетилена.

Индифферентность метилацетилена в условиях димеризации ацетилена, по нашему мнению, объясняется наличием в его молекуле электронодонорной CH_3 -группы, увеличивающей электронную плотность $\text{C}\equiv\text{C}$ связи и тем самым прочностью $\text{C}-\text{H}$ связи у первого атома, что должно привести к уменьшению подвижности этого атома водорода в реакции комплексообразования с хлористой медью.

О подвижности атомов водорода ацетилена и винилацетилена у тройной связи в слабо-солянокислых растворах хлористой меди и хлористого аммония свидетельствует ряд исследований.

Ньюлендом [2] отмечается интересный факт изменения рН каталитического раствора димеризации ацетилена после насыщения его ацетиленом. Значение рН при этом уменьшалось с 1,5 до неизмеримо малых величин, так как, по мнению Ньюленда, "ацетилен очень быстро начинает действовать как сильная кислота". Это наблюдение было подтверждено Клебанским с сотрудниками при изучении механизма димеризации ацетилена в слабокислых растворах хлористой меди и хлористого ам-

мония [3]. Установленное ими повышение концентрации водородных ионов при растворении ацетиленового водорода объяснялось ионизацией ацетиленового водорода в комплексно связанном ацетилене:

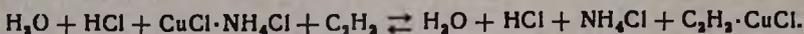


Тарханяном [4] дана количественная оценка этого явления: приращение концентрации водородных ионов при пропускании ацетилена и винилацетилена в указанные растворы сопоставлено с количеством растворенного ацетилена и винилацетилена. При 40° в катализаторе состава (%): $\text{CuCl} - 20,5$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 27,7$, $\text{HCl} - 0,3$, $\text{H}_2\text{O} - 51,5$ отношение прироста концентрации водородных ионов к растворенному количеству ацетилена приближается к двум, а для винилацетилена — к единице.

Чалтыкян, как и Тарханян, рассматривает повышение кислотности при растворении ацетилена и винилацетилена в растворах CuCl и NH_4Cl с низкой исходной кислотностью как вытеснение водородных ионов из молекулы ацетилена [5].

Флидом с сотрудниками [6] показано, что весь прирост кислотности при взаимодействии ацетилена с хлоридными комплексами одновалентной меди в процессе синтеза винилацетилена обусловлен изменением концентрации ионов водорода вследствие образования полуацетиленового фрагмента $\sim\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Иная интерпретация этого явления дается Вартамяном с сотрудниками [7], считающими, что наблюдаемое ими повышение кислотности в аналогичных условиях происходит за счет хлористого аммония, образующегося по реакции:



В этой связи уместно отметить работу [8], в которой было установлено приращение концентрации водородных ионов при насыщении винилацетиленом слабо-серноокислых растворов закиси меди без хлористого аммония.

Настоящая работа имела целью изучить степень ионизации метилацетилена для оценки его реакционной способности в катализаторе димеризации ацетилена.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Метилацетилен получался из 1,3-дихлорбутена-2 [9]. Очистка метилацетилена-сырца от пропадиена производилась низкотемпературной ректификацией на колонне Коха и Гильберата [10]. Степень чистоты продукта составляла 99,8%.

О степени диссоциации метилацетилена при пропускании его через слабокислые растворы хлористой меди и хлористого аммония судили по приращению концентрации водородных ионов. Концентрация водородных ионов определялась потенциометрическим методом с помощью рН-метра со стеклянным электродом. Исследуемый раствор состава (моль/л): $\text{CuCl} - 2,664$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 6,66$ и $\text{H}_2\text{O} - 36,43$ готовился в токе инертного газа. Измерение значения рН раствора до и после пропускания метилацетилена производилось при 20° и давлении 680 мм рт. ст. Метилацетилен подавался в раствор со скоростью 10 л/час. Поглощение его раствором обычно заканчивалось через 30 минут, после чего скорость газа снижалась до 1—2 л/час для поддержания достигнутого равновесия и производился замер рН раствора.

Результаты измерений представлены в таблице.

Таблица

Приращение концентрации водородных ионов при пропускании метилацетилен, ацетилен и винилацетилен через раствор состава (моль/л): $\text{CuCl} - 2,664$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 6,66$, $\text{H}_2\text{O} - 36,43$ при 20° и давлении 680 мм рт. ст.

Углеводород	До пропускания газа		После пропускания газа		ΔC_{H^+}	Растворимость, моль/л
	pH	C_{H^+} , г-ион/л	pH	C_{H^+} , г-ион/л		
Метилацетилен	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	2,70	0,0020	0,00198	0,313
Ацетилен	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,64	0,229	0,22898	0,252
Винилацетилен	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,81	0,195	0,19498	0,326

Для сравнения в этой таблице приведены величины приращения концентрации водородных ионов в аналогичных условиях для ацетилен и винилацетилен. Как видно из приведенных данных, приращение концентрации водородных ионов в растворе после пропускания метилацетилен составляет примерно 0,002 г-ион/л. При этом количество растворенного метилацетилен (связанное в комплексе), определяемое по методу [4], составляет 0,313 моль/л. Таким образом, величина приращения концентрации водородных ионов оказалась примерно в 150 раз меньше величины его растворимости. Это говорит о том, что ацетиленовый водород в комплексно связанном метилацетилене ионизируется в незначительной степени, так как, по-видимому, прочно связан с углеродным атомом ацетиленовой связи. Иное явление наблюдается для ацетилен и винилацетилен. Здесь приращение концентрации водородных ионов соизмеримо с количеством растворенного (комплексно связанного) ацетилен и винилацетилен. В этом случае сравнительно высокая подвижность водородных ионов ацетиленовой связи, по-видимому, обуславливает их химическую активность в слабо-солянокислых растворах меди.

ՊՂՆՁԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԴԻ ԱՂԱԹԹՎԱՅԻՆ ԹՈՒՅԼ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՄԵԹԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԴԻՍՈՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ն. ԼՅՈՒԲԻՄՈՎԱ, Հ. Ս. ԲԱՐԵԱՆՅԱՆ Է Մ. Ա. ՕՍԻՊՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Մեթիլացետիլենի ռեակցիոնունակութունը բնութագրելու համար ուսումնասիրված է նրա իոնացման աստիճանը ացետիլենի դիմերացման կատալիզատորով:

Ցույց է տրված կոմպլեքսորեն կապված մեթիլացետիլենի քանակի 0,313 մոլ/լ համեմատությամբ շրածնի իոնների կոնցենտրացիայի աննշան աճ 0,00198 գ-իոն/լ, որը ցույց է տալիս պղնձի մոնոքլորիդի թույլ թթվային լուծույթների հետ փոխազդելիս նրա ացետիլենային շրածնի թույլ դիսոցումը:

Ցույց է տրված, որ համանման պայմաններում ացետիլենի և վինիլացետիլենի շրժնի իոների կոնցենտրացիայի աճը հարյուր անգամ ավելի է, քան մեթիլացետիլենը, և համաչափ է ացետիլենի ու վինիլացետիլենի կոմպլեքսային միացութիան քանակութիւնը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Г. Карпетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, М. А. Осипова, М. В. Александрова, Арм. хим. ж., 20, 553 (1967).
2. Ю. Ньюланд, Р. Фогт, Химия ацетилен, ИЛ, Москва, 1947, стр. 254.
3. А. Л. Клебанский, Э. Ф. Доблер, Тр. ВНИИСК. в. 1, 80 (1948).
4. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1953.
5. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963, стр. 46.
6. Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кинетика и катализ, 8, 520 (1967).
7. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Г. А. Мусаханян, ДАН АрмССР, 27, 81 (1958).
8. Н. Г. Карпетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 360 (1965).
9. Г. М. Мкрян, В. О. Бабаян, Н. А. Папазян, Изв. АН АрмССР, 5, 17 (1952).
10. Э. Крель, Руководство по лабораторной ректификации, ИЛ, Москва, 1960, стр. 283; Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская, Лабораторные методы получения чистых газов, Госхимиздат, Москва, 1963, стр. 367.