

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.8+547.317.8

О РАСТВОРИМОСТИ И ДИССОЦИАЦИИ ДИАЦЕТИЛЕНА  
 В СЛАБОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

А. Н. ЛЮБИМОВА, А. С. ТАРХАНЫН, Ж. Г. МИКОЯН и К. А. БАРСЕГЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 14 V 1969

Изучена растворимость диацетиленов в слабо солянокислых (0,1 моля HCl) растворах хлористой меди (0—8,25 моля) и хлористого аммония (5,4—10,4 моля) в зависимости от их состава, парциального давления и температуры. Установлена ионизация обоих водородных атомов диацетиленов в этих растворах. Определен состав выпадающего в осадок комплексного соединения диацетиленов с компонентами раствора— $C_4H_2(2CuCl \cdot NH_4Cl)_2$ .

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Предыдущие сообщения были посвящены изучению растворимости примесей пиролизного ацетиленов—метилацетиленов [1], пропандиена [2] и дивинила [3] в каталитических растворах димеризации ацетиленов и гидрохлорирования винилацетиленов.

В данной работе приводятся результаты исследования растворимости диацетиленов в слабокислых растворах хлористой меди в зависимости от их состава, парциального давления и температуры, с выявлением ионизирующей способности водородных атомов его молекулы.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Диацетилен был получен из бутин-2-диола-1,4 по методу [4] с последующей очисткой низкотемпературной ректификацией на колонне Коха и Гильберата [5].

Растворимость изучалась в статических условиях по методике [6]. Величина общей растворимости (сумма величин физической растворимости и связанной, обусловленной комплексобразованием диацетиленов с компонентами раствора) определялась по кинетической кривой: объем поглощенного газа в молях (ось ординат) — время в минутах (ось абсцисс) путем экстраполяции ее прямолинейного участка на ось ординат. Полученные значения растворимости диацетиленов для взятой порции раствора пересчитывались на число молей в мольном растворе.

О подвижности атомов водорода в молекуле диацетилена в процессе комплексообразования судили по приращению концентрации водородных ионов, измеряя ее рН-метром со стеклянным электродом.

Концентрация хлористой меди в растворе варьировалась от 0 до 8,25 моля при постоянном содержании хлористого аммония 10,4 моля и хлористого водорода 0,1 моля в 1000 г воды. Общее давление над раствором поддерживалось 680 мм, температура 80°.

При проведении опытов наблюдалось два различных состояния растворов: в диапазоне концентрации  $\text{CuCl}$  1,2—4,87 моля растворы оставались гомогенными; при концентрации 6,08 моля происходило обильное выделение красного осадка и резкое повышение растворимости. Гетерогенность растворов оставалась до предельно взятой концентрации  $\text{CuCl}$ , равной 8,25 моля.

По данным элементарного анализа (% С=8,0; Н=2,1;  $\text{Cu}$ =47,2;  $\text{Cl}$ =37,3;  $\text{N}$ =5,3) можно было судить, что образующийся осадок представляет собой продукт взаимодействия диацетилена с хлористой медью и хлористым аммонием —  $\text{C}_4\text{H}_2(2\text{CuCl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl})_2$ .

На рисунке 1 график растворимости диацетилена в зависимости от концентрации хлористой меди состоит из двух участков прямых с различными углами наклона. В области изменения концентрации  $\text{CuCl}$  от 0 до 4,87 моля растворимость диацетилена изменяется незначительно—от 0,018 до 0,028 моля.

В растворе, содержащем 6,08 моля  $\text{CuCl}$ , происходит резкое поглощение диацетилена, обусловленное сдвигом равновесия реакции комплексообразования вследствие образования и выделения из раствора осадка комплексного соединения. На данном графике это явление отражается изменением направления начального прямолинейного участка. Новая прямая линия сохраняется на участке 4,27—8,25 моля  $\text{CuCl}$ .

Влияние концентрации хлористого аммония на растворимость диацетилена было установлено в растворах, содержащих от 5,4 до 10,4  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , при постоянных концентрациях  $\text{CuCl}$  = 2,93 и  $\text{HCl}$  = 0,1 моля в 1000 г воды. Во всех случаях растворы оставались гомогенными. Ход кривой рисунка 2 свидетельствует об уменьшении растворимости с увеличением концентрации хлористого аммония, что объясняется взаимным вытеснением диацетилена и хлористого аммония из комп-

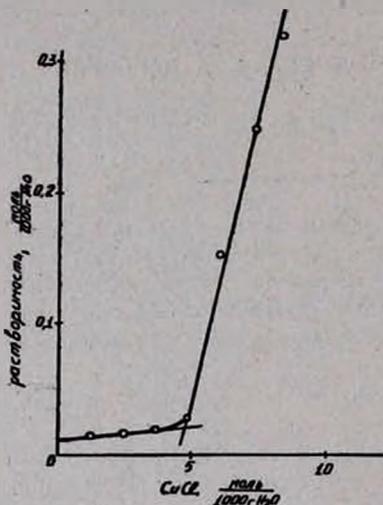


Рис. 1. Изменение растворимости диацетилена в зависимости от концентрации  $\text{CuCl}$  при 80° и общем давлении 680 мм рт. ст.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — 10,4 и  $\text{HCl}$  — 0,1 моля.

лексного соединения их с хлористой медью. Наблюдаемое явление отмечалось ранее для метилацетилена [1], пропанадиена [3], дивинила [2], ацетилена и винилацетилена [6].

Влияние парциального давления диацетилена на растворимость изучалось в растворе состава:  $\text{CuCl} = 8,25$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl} = 10,4$  и  $\text{HCl} = 0,1$  моля при  $80^\circ$ . Парциальное давление диацетилена варьировалось от 50 до 400 мм путем изменения общего давления над раствором и определялось по разности общего давления в системе и давления паров воды над указанным раствором, равного 280 мм при  $80^\circ$ . Зависимость величины растворимости от парциального давления изображена на рисунке 3. Линейный характер этой зависимости свидетельствует, что растворимость диацетилена пропорциональна его парциальному давлению в изученном диапазоне 50—400 мм. Эта закономерность соблюдается и на участке низких парциальных давлений 0—50 мм, так как прямая линия проходит через начало координат. Отсюда вытекает также практический вывод, что растворенное количество диацетилена в производственном катализаторе находится в прямой зависимости от его парциального давления (1—5 мм) в газе, поступающем в реактор.

Экспериментальные данные о влиянии температуры на растворимость диацетилена приведены на рисунке 4. Как видно из рисунка, с повышением температуры на  $10^\circ$  растворимость диацетилена уменьшается на 25—30%, что указывает на экзотермичность реакции комплексообразования.

Принимая во внимание литературные сведения об ионизирующей способности атомов водорода ацетилена [6, 10], ацетиленового водорода винилацетилена [6, 8, 9] и метилацетилена [11] при пропускании их через слабокислые растворы хлористой меди и хлористого аммония, интересно было проверить наблюдается ли это явление в случае диацетилена.

Степень ионизации ацетиленовых водородов диацетилена определялась путем замера приращения концентрации водородных ионов при пропускании его 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  $40^\circ$  и давлении 680 мм. Результаты опытов представлены в таблице, где приведены также ранее полученные данные о приращении концентрации водородных ионов при

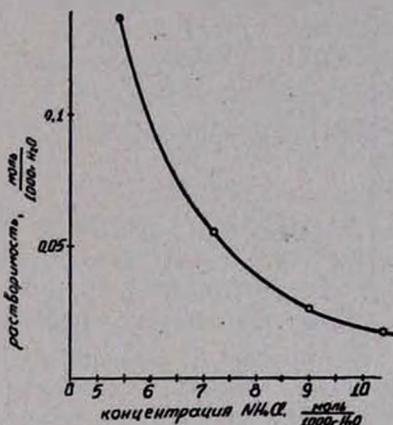


Рис. 2. Изменение растворимости диацетилена в зависимости от концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $80^\circ$  и общем давлении 680 мм рт. ст.  $\text{CuCl} - 2,93$  и  $\text{HCl} - 0,1$  моля.

пропускании в указанный раствор ацетилена, винилацетилена [6] и метилацетилена [11].

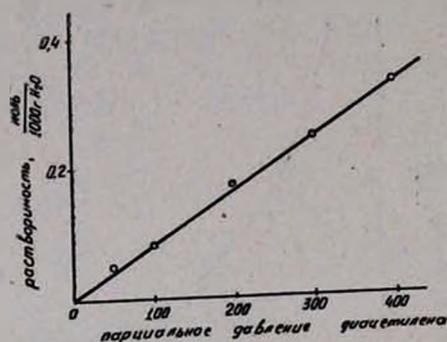


Рис. 3. Изменение растворимости диацетилена в зависимости от его парциального давления в растворе состава:  $\text{CuCl}$ —8,25,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ —10,4,  $\text{HCl}$ —0,1 моля при  $80^\circ$ .

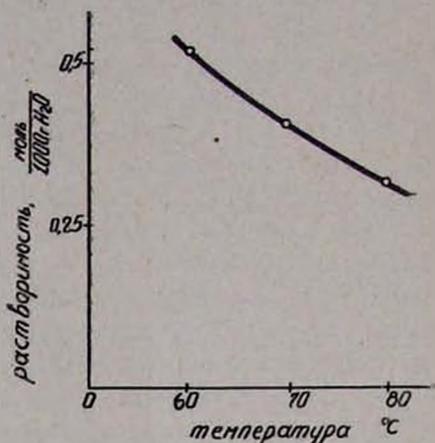


Рис. 4. Влияние температуры на растворимость диацетилена в растворе, содержащем  $\text{CuCl}$ —8,25,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ —10,4 и  $\text{HCl}$ —0,1 моля, при общем давлении 680 мм рт. ст.

Как видно из приведенных в таблице данных, приращение концентрации водородных ионов диацетилена при  $40^\circ$  составляет 0,3979 г-и/л; при этом химически связывается 0,206 моля диацетилена. Таким образом, величина приращения концентрации водородных ионов примерно в 2 раза превышает величину растворимости, что указывает на ионизацию обоих водородов диацетилена.

Таблица

Приращение концентрации водородных ионов при пропускании ацетиленовых углеводородов через раствор состава (моль/л):  $\text{CuCl}$ —2,664;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ —6,66;  $\text{H}_2\text{O}$ —36,43

Углеводород	$t^\circ, \text{C}$	До пропуск. газа		После пропуск. газа		$\Delta C_{\text{H}^+}$	$S$ , моль/л	$\Delta C/S$
		pH	$C_{\text{H}^+}$ , г-и/л	pH	$C_{\text{H}^+}$ , г-и/л			
Диацетилен	20	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,27	0,537	0,53680	0,376	1,4200
	40	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,40	0,398	0,39790	0,206	1,9300
Метилацетилен	20	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	2,70	0,002	0,00198	0,313	0,0063
	40	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	1,70	0,020	0,01998	0,206	0,0970
Ацетилен	20	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,64	0,229	0,22890	0,252	0,9060
	40	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,82	0,153	0,15288	0,115	1,3150
Винилацетилен	20	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	0,81	0,155	0,15498	0,326	0,4750
	40	4,73	$1,86 \cdot 10^{-5}$	1,00	0,100	0,09998	0,128	0,7800

Для сравнения уместно отметить, что приращение концентрации водородных ионов при пропускании метилацетилен в раствор при 40° составляло всего лишь 0,01998 г-и/л, а величина растворимости 0,206 моль/л, т. е. величина приращения концентрации водородных ионов оказалась примерно в 10 раз меньше величины его растворимости. Поэтому можно считать, что ацетиленовый водород ионизируется слабо, чем и объясняется, по-видимому, инертное поведение метилацетилен в катализаторе димеризации ацетилен [11]. В тех же условиях для ацетилен и винилацетилен приращение концентрации водородных ионов соизмеримо с величиной растворенного количества.

ՊՂՆՁԻ ՔՆՐՐԻԴԻ ԹՈՒՅԼ ԹԹՎԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ  
ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԴԻՍՈՑՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ն. ԼՅՈՒԻՄՈՎԱ, Հ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ, Ժ. Գ. ՄԻԿՈՅԱՆ և Կ. Ա. ԲԱՐՍԵՂՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է պղնձի քլորիդի և ամոնիումի քլորիդի թուլ-թթվային լուծույթներում դիացետիլենի լուծելիության կախվածությունը լուծույթի բաղադրիչների կոնցենտրացիայից, դիացետիլենի պարցիալ ճնշումից և ջերմաստիճանից: Ցույց է տրված, որ նշված լուծույթներում դիացետիլենի երկու ջրածնային ատոմները ենթարկվում են իոնացման:

Որոշված է դիացետիլենի և լուծույթի բաղադրիչների փոխազդումից առաջացած կոմպլեքսային միացություն կազմը՝  $C_4H_2 \cdot (2CuCl \cdot NH_4Cl)_2$ .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, М. А. Осипова, М. В. Александрова, Арм. хим. ж., 20, 553 (1967).
2. А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, А. К. Погосян, Арм. хим. ж., 21, 718 (1968).
3. А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, А. К. Погосян, Арм. хим. ж., 21, 531 (1968).
4. Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская, Лабораторные методы получения чистых газов, Госхимиздат, Москва, 1963, стр. 380.
5. Э. Кфель, Руководство по лабораторной ректификации, ИЛ, Москва, 1960, стр. 283.
6. А. С. Тарханян, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1953 г.
7. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилен, ГНИЛ, Москва, 1947, стр. 254.
8. А. Л. Клебанский, З. Ф. Доблер, Труды ВНИИСК, вып. I, 80 (1948).
9. О. А. Чалтыкян, Куп рокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963, стр. 46.
10. Г. Ф. Тихонов, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кин. и кат., 8, 520 (1967).
11. А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, М. А. Осипова, Арм. хим. ж., 22, 1095 (1969).