

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ АЦЕТИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ И ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ. I

А. С. ТАРХАНЫН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 IV 1976

Определена растворимость ацетилена в концентрированных водных растворах хлористой меди и хлористого аммония при давлениях ацетилена от 0,23 до 1,6 атм и температурах 40, 60 и 80°. Обсужден химизм процесса.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 7.

Исследования растворимости ацетилена в водных растворах хлористой меди и хлористого аммония представляют определенный интерес [1—3].

Целью настоящей работы явилось определение закономерностей растворимости ацетилена в концентрированных водных растворах хлористой меди и хлористого аммония для выявления влияния отдельных компонентов или ионов на растворимость ацетилена.

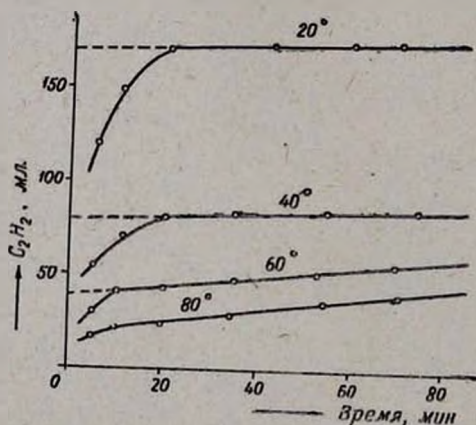


Рис. Зависимость растворимости ацетилена в водных растворах хлористой меди и хлористого аммония от времени.

Равновесное количество растворимого ацетилена определялось, как описано в [4]. На рисунке приведены кривые скорости растворения ацетилена в растворе состава: 1,111 моля воды, 0,2 моля хлористого аммония

и 0,08 моля хлористой меди при 20, 40, 60 и 80° и общем давлении ацетилена и паров воды 0,894 атм.

Как видно, кривые растворимости состоят из двух участков, отличающихся по скорости растворения ацетилена. Принимая во внимание [5, 6], можно заключить, что резкий подъем начальной части кривых в первые 5—10 мин. соответствует скорости образования химического соединения ацетилена с хлористой медью в растворе, а вторая часть, переходящая в прямую через 15—20 мин. соответствует скорости димеризации ацетилена. Продолжение второй части кривых на ось ординат соответствует показателю равновесного количества растворимого ацетилена при заданных давлении ацетилена и температуре. Тангенс угла наклона второй части кривых скорости растворения можно приписать в основном скорости каталитической димеризации ацетилена в винилацетилен.

Как видно из рисунка, с повышением температуры на 20° растворимость ацетилена в растворе уменьшается примерно в 2 раза, а наклон второй части кривых к оси абсцисс увеличивается как показатель увеличения скорости димеризации ацетилена. Результаты опытов по определению растворимости ацетилена в водных растворах хлористой меди и хлористого аммония в различных условиях при отсутствии образования твердых фаз приведены в таблице.

При растворении ацетилена в данном растворе потенциал стеклянного электрода очень быстро изменяется на 200 мв и более, в сторону увеличения концентрации водородных ионов. Учитывая большую точность замера увеличения концентрации H^+ -ионов при низких температурах, данные приведены только для 40°. В растворах с содержанием HCl более 1 моля/л прирост концентрации водородных ионов от ионизации ацетилена не обнаруживается потенциометрически.

Как видно из данных таблицы, при 40° в оп. 2 в присутствии предельно растворимого количества хлористого аммония—8,55 моля, растворимость ацетилена уменьшается по сравнению с оп. 1 (чистая вода) на 26% (высаливание).

Сравнивая растворимость ацетилена в оп. 7 с оп. 2 при 40°, видим, что более 95% растворенного ацетилена связывается химически с хлористой медью.

Из сравнения растворимости ацетилена в оп. 10 с оп. 1, 2, 3 при 40° следует сделать вывод, что хлористый аммоний не только уменьшает растворимость ацетилена в воде, но в еще большей степени уменьшает химически связанное количество ацетилена с хлористой медью, и что имеется конкуренция между хлор-ионом и ацетиленом за комплексообразование с хлористой медью, чем и обусловлено обратимо подвижное равновесие растворимости ацетилена в этих растворах.

Сравнивая результаты оп. 11 и 3 при 40° видим, что с увеличением количества взятой воды на 33% растворимость ацетилена увеличивается на 34%, далеко превосходя общую растворимость. Отсюда можно заклю-

читать, что вода активно участвует в процессах химического связывания ацетиленов с хлористой медью.

Таблица

Растворимость ацетиленов в водных растворах хлористой меди и хлористого аммония:

P — парциальное давление ацетиленов, *атм*; C — растворимость ацетиленов, *молл*;

H^+ — прирост концентрации водородных ионов, K — константа равновесия

№ опытов	Состав раствора, <i>молл</i>				40°				60°			80°		
	H ₂ O	H ₂ Cl	HCl	CuCl	P	C	H^+	$K \cdot 10^3$	P	C	$K \cdot 10^3$	P	C	$K \cdot 10^3$
1	55,51				0,843	0,0275								
2	55,51	8,55			0,843	0,0203								
3	55,51	10	0,01	4	0,843	0,173	0,229	9,25	0,355	0,0101	5,08	0,257	0,0223	3,91
4	55,51	10	0,01	4					0,750	0,0837	5,08	0,547	0,0446	3,67
5	55,51	10	0,01	4					1,592	0,171	4,83	1,389	0,104	3,37
6	55,51	10	0,01	6	0,839	0,278	0,506	9,95	0,742	0,145	5,87	0,531	0,0847	4,79
7	55,51	10	0,01	8	0,836	0,446	0,832	12,0	0,342	0,0892	5,87	0,235	0,0557	5,34
8	55,51	10	0,01	8					0,736	0,176	5,38	0,525	0,112	4,80
9	55,51	10	0,01	8					1,579	0,369	5,26	1,367	0,276	4,54
10	55,51	8	0,01	4	0,838	0,227	0,292	9,76	0,740	0,109	5,30	0,529	0,0624	4,25
11	41,65	10	0,01	4	0,846	0,129		9,22	0,760	0,0676	5,34	0,567	0,0334	3,53
12	55,51	9	1	4	0,844	0,169		9,01	0,757	0,0757	4,50	0,566	0,0401	3,24
13	55,51	9	1	8	0,843	0,365		9,51	0,746	0,176	5,31	0,538	0,0780	3,26
14	55,51	8	2	4	0,846	0,167		9,89	0,758	0,0750	4,45	0,565	0,0358	2,98
15	55,51	8	2	8					0,751	0,174	5,21	0,546	0,0740	3,05
					среднее			9,65			5,18			3,89

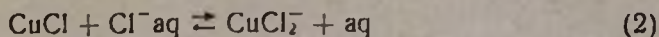
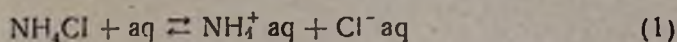
В условиях оп. 7 при 40° при растворении ацетиленов в водном растворе хлористой меди и хлористого аммония происходит ионизация обоих водородных атомов ацетиленов. Из сравнения данных оп. 4 и 14 при 60 и 80° видно, что увеличение концентрации водородных ионов в исходном растворе в 100—200 раз уменьшает растворимость ацетиленов только на 10—11%. Отсюда вывод, что растворимость ацетиленов в водном растворе хлористой меди и хлористого аммония не зависит от концентрации водородных ионов. Это согласуется с данными [2].

Приведенные в таблице данные позволяют представить динамическое равновесие растворимости ацетиленов в водных растворах хлористого аммония без учета влияния концентрации водородных ионов в виде следующей приближенной эмпирической формулы:

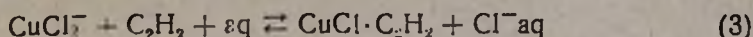
$$C = K \frac{CuCl \cdot P \cdot H_2O}{NH_4Cl}$$

где C —растворимость ацетилена, моли; K —константа равновесия, P —парциальное давление ацетилена над исследуемым раствором.

В работе [7] было установлено, что растворение хлористой меди в водном растворе хлористого аммония описывается реакциями



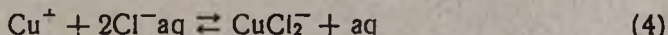
Следовательно, химизм этого процесса будет



Как видно из данных оп. 3—5 и 7—9 при 60 и 80°, с повышением парциального давления ацетилена константа равновесия вместо беспорядочного разброса систематически уменьшается, т. е. растворимость ацетилена не прямо пропорциональна парциальному давлению, а немного отстает.

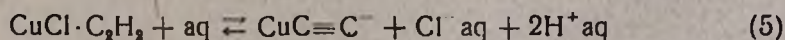
Однако, если в формуле константы равновесия исходные концентрации заменить равновесной концентрацией компонентов в соответствии с реакциями (2) и (3), считая концентрацию свободной воды постоянной, то расхождения в величинах константы будут меньше, в первом случае уменьшение будет на 0,3%, во втором на 3%, т. е. в полном соответствии с реакцией (3).

При увеличении концентрации хлор-ионов в исследуемом растворе потенциал медного электрода уменьшается, что вызвано связыванием ионов меди ионами хлора по уравнению

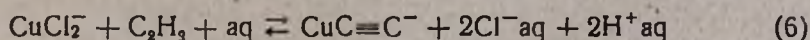


Это явление использовано для замера прироста хлор-ионов в растворе хлористой меди при растворении в нем ацетилена. Сравнение изменения потенциала медного электрода при растворении ацетилена с номограммой показало, что растворение одного моля ацетилена приводит к увеличению концентрации хлор-ионов в растворе на 2,8 *г-ионов*.

Наблюдаемая ионизация обоих водородных атомов ацетилена в слабых растворах хлористой меди и хлористого аммония, увеличение при этом концентрации свободных хлор-ионов и другие факты позволяют представить дальнейшую возможность детализации реакции (3) в следующем виде:



суммарно:



Из данных таблицы видно, что при повышении концентрации хлористой меди растворимость ацетилена увеличивается более чем в первой степени. Это вызвано уменьшением концентрации хлор-ионов по реакции (2) с одновременным увеличением концентрации свободной воды, необходимой для реакций (3), (5) и (6).

ՊՂՆՁԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՋՐԱՅԻՆ
ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԱՑԵՏԵԼԻՆԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Ս. ԹԱՐԽԱՆՅԱՆ

Պարզված է, որ պղնձի մոնոքլորիդի, ամոնիումի քլորիդի խիտ ջրային լուծույթներում (40, 60, 80°, 180-ից մինչև 1200 մմ սնդ. սն. ճնշման տակ) ացետիլենի լուծելիությունը ուղիղ համեմատական է CuCl/NH_4 հարաբերությանը, վերջրած ջրի քանակությանը և ացետիլենի պարզիալի ճնշմանը: Բննարկված է ացետիլենի լուծելիության պրոցեսի քիմիզմը:

STUDIES OF ACETYLENE SOLUBILITY IN AQUEOUS SOLUTIONS
OF CUPROUS CHLORIDE AND AMMONIUM CHLORIDE

H. S. TARKHANIAN

The solubility of acetylene in concentrated aqueous solutions of cuprous chloride and ammonium chloride at 40, 60 and 80°C, and at partial pressures of 0,23—1,57 atm has been investigated.

It has been found that the solubility of acetylene is directly proportional to $\text{CuCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$ in the solution, the partial pressure of acetylene and the initial amount of water. At $\text{pH} \leq 3$ and at higher concentrations of H^+ ions the solubility of acetylene is independent of them.

Ionization of both hydrogen atoms of acetylene takes place in weak acidic solutions of cuprous chloride and ammonium chloride.

The chemistry of the acetylene conversion in the solutions has been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Schmitz, H. Schumacher, Z. Elektrochem., 45, 503 (1939).
2. R. Vestin, C. Lofman, Acta Chem. Scand., 7, 398 (1953).
3. R. Vestin, A. Somersalo, Muller, Acta Chem. Scand., 45, 745 (1953).
4. Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 398 (1964).
5. J. A. Nieuland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc., 53, 4197 (1931).
6. Л. Г. Цюрих, А. А. Гинзбург, ЖОХ, 10, 1468 (1935).
7. А. С. Тарханян, Арм. хим. ж., 21, 625 (1968).