

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. Вартанян, С. К. Пиренян и Г. А. Мусаханян

К вопросу о механизме полимеризации ацетилена

(Представлено В. М. Тараян 4. III. 1958)

Механизм полимеризации ацетилена в винилацетилен (МВА) и высшие полимеры до настоящего времени окончательно не выяснен. Литературные данные, касающиеся этого теоретически и практически важного вопроса, противоречат друг другу (¹). Вместе с тем, согласно представлению ряда авторов (²), кислотность каталитического раствора ($H_2O + HCl + NH_4Cl + CuCl$) после насыщения ацетиленом возрастает. Последнее обстоятельство было положено упомянутыми авторами в основу толкования механизма полимеризации ацетилена.

Авторы (²) не приводят экспериментальных данных, подтверждающих правильность предлагаемой ими точки зрения. Поэтому, желая внести некоторую ясность в вопрос о механизме полимеризации ацетилена, мы решили исследовать, как меняется кислотность каталитического раствора, как в процессе его приготовления, так и при дальнейшей полимеризации ацетилена.

С этой целью, еще до пропускания ацетилена, после внесения каждого из компонентов катализатора, измерялось значение рН каталитического раствора, затем через раствор пропускался ток ацетилена. По завершении процесса поглощения ацетилена рН испытуемого раствора измерялся вновь.

Во всех случаях для определения рН был применен стеклянный электрод. Измерения осуществлялись потенциометром ЛП-5. Полученные данные приведены в табл. 1.

При 70° поглощение ацетилена в растворах 1 и 2 незначительно. При этом рН этих растворов остается постоянным. В растворе 3 поглощение ацетилена также незначительно. Однако показания стеклянного электрода, опущенного в исследуемый раствор 3, подвергались заметным изменениям (см. значения потенциала стеклянного электрода в милливольтках). Эти значения соответствуют величинам рН, намного меньшим, чем 0,6, и если судить на основании показаний потенциометра, то следует прийти к заключению, что исследуемый раствор становится намного кислее раствора 1. Последнее необъяснимо, так как кислотность испытуемого раствора от добавления



хлористого аммония в заметной мере меняться не должна. По-видимому нормальное поведение стеклянного электрода, и без того уже нарушенное в растворах с $\text{pH} < 1$, еще более нарушается при одновременном наличии больших количеств хлористого аммония*.

Таблица 1

№ п/п	H_2O в мл	37% HCl в мл	NH_4Cl в г	CuCl в г	До пропускания ацетилена		Пропущено C_2H_2 в л	Поглощено C_2H_2 в л	После поглощения ацетилена		Температура в $^\circ\text{C}$
					pH	E в мв.			pH	E в мв.	
1	500	10	—	—	0,6	440	25	1,5	0,6	440	70
2	500	—	217,3	—	5	162	25	1,2	5	162	70
3	500	10	217,3	—	—	472	25	0,9	—	472	70
4	500	—	217,3	308,9	3,8	240	16	12	0,6	440	30
5	500	—	217,3	308,9	3,8	240	8	4,7	0,5	444	70
6	500	10	217,3	308,9	0,6	440	16	11	—	472	30
7	500	10	217,3	308,9	0,6	440	8	3,5	—	472	70

8 После регенерации ацетилена из растворов 4 и 5 $\text{pH}=3,8-4$: $E=240-230$ мв.
9 После регенерации ацетилена из растворов 6 и 7 $\text{pH}=0,6-0,65$: $E=440-438$ мв.

Последнее было установлено еще и другим опытом: потенциал стеклянного электрода измерялся в зависимости от количества добавляемого хлористого аммония (рис. 1); при этом оказалось, что с повышением концентрации хлористого аммония потенциал стеклянного электрода возрастает.

Добавление однохлористой меди к раствору 3 приводит к постепенному уменьшению кислотности упомянутого раствора. Последнее хорошо видно из рис. 2.

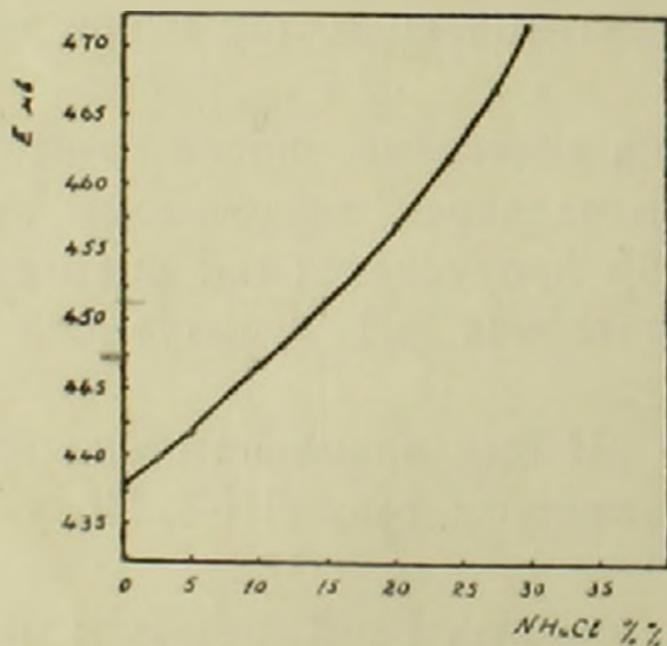


Рис. 1. Зависимость потенциала стеклянного электрода от концентрации NH_4Cl .



Рис. 2. Зависимость pH от концентрации CuCl .

Далее была исследована зависимость pH каталитического раствора от количества поглощенного ацетилена при температуре 30 и 70. При этом начальное значение pH каталитического раствора было 3,8

* Исходя из этого, значения pH в подобных случаях нами не приводятся, а указывается только значение потенциала стеклянного электрода в милливольтгах.

(раствор 5). После поглощения при 70° 4,7 литра ацетилена (из пропущенных через раствор 8 литров) рН испытуемого раствора становится равным 0,5. В этот момент начинается реакция образования МВА. Дальнейшее пропускание ацетилена изменений в показателях стеклянного электрода не вызывает, рН остается постоянным (0,5) и после пропускания через каталитический раствор 25 литров ацетилена (рис. 1.). Аналогичное явление наблюдается и при пропускании ацетилена через раствор 4 при температуре 30° (рис. 3, кривая 2), где из пропущенных 16 литров поглотилось 12. Из последних двух опытов следует, что значение рН не находится в зависимости от количества поглощенного ацетилена, так как в одном случае каталитическим раствором поглощено 4,7 л ацетилена (при 70°), а в другом—12 л (при 30°) и значение рН в обоих случаях равно 0,5—0,6 (рис. 3, кривые 1 и 2). Раствор 6 в отличие от растворов 4 и 5 содержал 10 мл 37% HCl . Из 8 литров ацетилена, пропущенного через этот каталитический раствор при 70° , поглощается 3,5 литра, при этом потенциал стеклянного электрода достигает значения 472 мв и сохраняет это значение постоянным до конца реакции (рис. 4, кривая 1). Повторение этого опыта при 30° привело к аналогичным результатам (рис. 4, кривая 2). Из пропущенных 16 литров ацетилена поглотилось 11 литров.

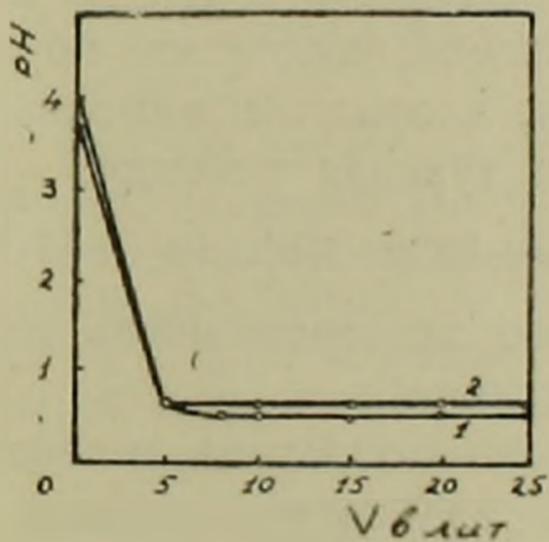


Рис. 3.

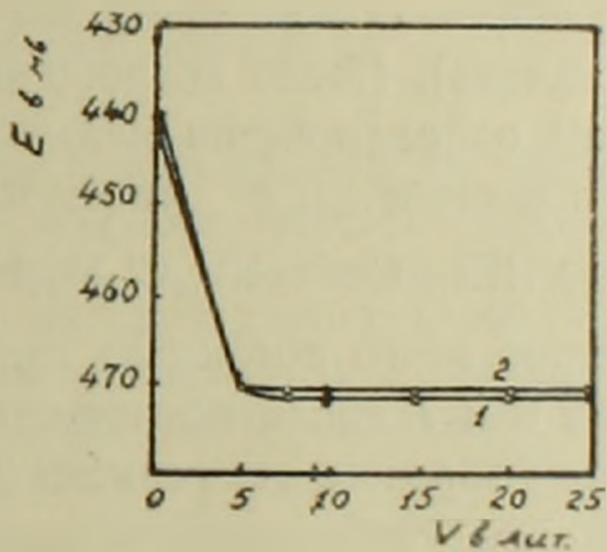


Рис. 4.

Таким образом, и при кислом катализаторе значение рН раствора не зависит от количества поглощенного ацетилена.

Далее титрованием каталитического раствора 0,5 н едким кали* было показано, что общая, т. е. титруемая кислотность испытуемого раствора после поглощения ацетилена не изменяется (табл. 2).

Наконец оказалось, что при нагревании реакционной смеси на кипящей водяной бане, т. е. после регенерации ацетилена полностью, значение рН каталитического раствора становится таким, каким было

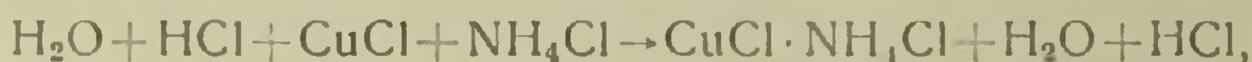
* Титрование проводили известным методом: в растворе 0,1 н соляной кислоты насыщенным хлористым аммонием. Индикатором для этой реакции является растворенный ацетилен, который в конечной точке титрования выпадает в виде окрашенного нерастворенного ацетиленида меди.

до поглощения ацетилена (табл. 1, растворы 8 и 9). Таким образом из вышеприведенных опытов следует, что кислотность испытуемого раствора или вернее потенциал стеклянного электрода повышается во всех случаях, когда в растворе катализатора, содержащем соляную

Таблица

Состав катализатора	% HCl в катализаторе		[H ⁺] г-экв/л	
	добавлено	найдено титрованием после подачи ацетилена	добавлено	найдено титрованием
1. 25г CuCl + 20г NH ₄ Cl + 0,364г HCl + 44,6 мл H ₂ O	0,364	0,362	0,154	0,153
2.	0,364	0,367	0,154	0,156
3. d=1,55	0,364	0,359	0,154	0,152

кислоту, появляется большое количество свободного, не связанного хлористого аммония. Так в растворе 1 после добавления NH₄Cl потенциал стеклянного электрода возрастает (раствор 3). Прибавлением однохлористой меди к этому раствору связывается хлористый аммоний:



и pH приобретает начальное значение (растворы 6 и 7 до поглощения ацетилена). После поглощения ацетилена, вследствие образования комплекса однохлористая медь-ацетилен, хлористый аммоний возвращается в раствор, т. е. имеет место следующая реакция:



и вследствие этого потенциал стеклянного электрода вновь возрастает (растворы 6 и 7 после поглощения ацетилена).

Таким образом, эта реакция должна быть обратима, и действительно, когда мы прибавляем концентрации хлористого аммония больше чем 1:1 моль (CuCl:NH₄Cl), выход реакции уменьшается, т. е. из суммарного комплекса ацетилен-однохлористая медь, вытесняется ацетилен. Следовательно, уменьшается концентрация связанного в комплексе ацетилена и в результате снижается выход реакции. Эти данные хорошо совпадают с данными Шмидта и Шумахера⁽³⁾. Они показали, что выход реакции пропорционален растворенному ацетилену, связанному в комплексе*.

Химический институт Академии наук
Армянской ССР

* Если мы берем хлористого аммония меньше, чем 1:1 моль, тогда свободная однохлористая медь в каталитическом растворе подвергается побочным реакциям (в частности окисления) и наряду с основным продуктом МВА получают и побочные продукты.

Ացետիլենից վինիլացետիլենի ստացման ռեակցիայի մեխանիզմի մասին

Այս ռեակցիայի վերաբերյալ դրականության մեջ գոյություն ունեցող կարծիքներն իբրև հակասում են և վերջնականապես սուսացուցված չեն⁽¹⁾: Ա. Լ. Կլեբանսկին և Օ. Ն. Չալտիկյանը⁽²⁾ նշում են, որ Նյուլանդի կատալիտիկ լուծույթի միջով ացետիլեն անցկացնելիս լուծույթի թթվայնությունն աճում է ացետիլենի դեպքում 2 գ. էկվ., իսկ վինիլացետիլենի դեպքում 1 գ. էկվ., չբերելով փորձի տվյալներ:

Թթվային և ոչ թթվային կատալիտիկ լուծույթի միջով ացետիլեն անցկացնելիս լուծույթի pH-ը նվազում է և 3,5—4,7 լ ացետիլեն կլանվելուց հետո, 70°-ում նրա արժեքը դառնում է հաստատուն, անկախ ացետիլենի հետագա կլանումից (տես աղ. 1 և նկ. 3 և 4): 0,5 N KOH-ի լուծույթով կատալիտիկ լուծույթը տիտրելիս, որտեղ ինդիկատոր հանդիսանում է լուծված ացետիլենը, ծախսվում է այնքան հիմք, որքան պահանջվում է սկզբնական կատալիտիկ լուծույթը չեղոքացնելու համար (տես աղ. 2):

Միտ և բազմակումսյունենտ լուծույթների pH-ը ՊՈ-Ց պոսենցիոմետրի միջոցով սպակյա էլեկտրոդով չափելիս ստացվում են անուսալ արդյունքներ (տես նկ. 1):

Կատալիտիկ լուծույթում յուրաքանչյուր կումսյունենտի ազդեցությունը pH-ի արժեքի վրա ցույց է տրված 1 աղյուսակում:

Հավանաբար երբ ավելացվում է CuCl , կատալիտիկ լուծույթում գոյանում է $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ անօրգանական կոմպլեքսը, որի հետևանքով pH-ի արժեքը համընկնում է աղ. 1-ի 1-ին լուծույթի pH-ի հետ: Ացետիլեն անցկացնելուց հետո առաջանում է $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CuCl}$ կոմպլեքսը և ստացվում են աղ. 1-ի 3-րդ լուծույթի տվյալները: Տարացնելով այս վերջինը, քայքայվում է $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CuCl}$ կոմպլեքսը, որից ացետիլենը լրիվ հեռանում է, որի հետևանքով նորից գոյանում է $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ կոմպլեքսը և լուծույթի pH-ը ստանում է իր սկզբնական արժեքը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Ю. Ньюлэнд, В. Калкот, Ф. Даунинг и А. Картер, J. Am. Chem. Soc. 53 4197 (1931); А. Е. Фаворский, „Изв. АН СССР“, ОХН, 579 (1937); С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, ДАН Арм ССР., XXIII, № 1 (1956); А. Л. Клебанский, Л. Цурих, Н. М. Долгопольский, „Изв. АН СССР“, ОМЕН. 2, 189—226 (1935); О. А. Чалтыкян, ЖОХ, 18, 1626 (1948). ² О. А. Чалтыкян, ЖОХ, 18, 1626 (1948); А. Л. Клебанский, Н. М. Долгопольский, З. Ф. Доблер, ДАН 114, № 2, 323 (1957). ³ Г. Шмидт и Г. Шумахер, Z. Elektrochemische, 45, 503—17 (1939).