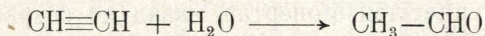


Инж. А. Топачевський

(Скаржиска)

Гідратація ацетілену.

Гідратацію ацетілену в присутності кислих гарячих розчинів ртутних солей, що дається представити схематично рівнянням:



найшов був ще перед півстоліттям російський хемик Кучеров, одначе вона довго не притягала до себе нічиєї уваги.

Коло року 1898 — коли починається розмах карбідової індустрії — студіювали принагідно реактивність ацетілену в цім напрямку (G. Schröter, W. Muthmann о впливі H_2SO_4 на C_2H_2) і тоді являються стремління з'ясувати теоретичний бік справи, властиво механізм реакції при вживанню такої ртутної соли, як $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{aq}$ (меркурінітрату)¹).

Під кінець війни, коли показалося, що ця реакція може зробитися підкладом великої індустрії, починають з'являтися систематичні студії гідратаційного процесу.

Меншу працю присвятили цьому питанню Neumann та Schneider в Zeitschr. f. angew. Chem. з 1918 р., розсяжву студію про цей предмет подали Vogt та Nieuwland в Journ. Americ. Chem. Soc. (43 річ.).

Тому, що в дотеперішних дослідах не було постарано о сталє усування витвореного продукту гідратації тай реагуючі компоненти (вода і ацетілен) не завсіди були в домінуючих кількостях, так, щоби реакція могла пріспішитися відповідно фізикальному рівнянню

$$K = \frac{C^A \cdot C^B}{C^D}$$

¹) Köther, Ueber Rubidium; Anfang. Beobachtungen über Acetylen. K. A. Hoffmann, Berichte 31, 2783.

де C^A — концентрація ацетілену, C^B — концентрація води і C^D — концентрація готового продукту, — повстав у мене намір простудіювати цю реакцію з дотриманням зазначених умов, тобто при сталім та хуткім відводженню альдегіду та в присутності домінуючих кількостей обидвох компонентів, що приймають участь в реакції.

Для тієї цілі я грів каталітичний розчин до 60° — 62° або до 78° — 81° — до того або іншого ступня, при котрому, відповідно обсягу альдегіду, починають кипіти під звичайним тисненням його водяні розчини¹⁾. Через ці розчини я проганяв ацетілен з хуткістю коло $2^m/s$, аби так як найдокладніше привести до стику з каталітичним розчином як найбільшу кількість ацетілену.

Газ, відведений з реакційної посудини, я вимивав від альдегіду і чистий ацетілен повертав назад до газового збірника.

Вимивання я провадив або дестільованою водою, холодженою до 0° — 1° , або водяними розчинами ріжних річевин, не реагуючих з ацетіленом і дозволяючих провадити холодження до нижчого ступня, ніж при чистій воді без того, щоби при тому розчин загус. Як промивних посудин я уживав баньок, в більшости трьох, послідовно одна з одною злучених, — предпкладаючи, відповідно теорії вимивання, що потрібне прополоскання вистарчить для повного захвачення річевини.

Рух газу робилося ротаційним компресором від пражської фірми Dr Pleskot.

Зужиття газу пізнавалося по зужиттю замикаючої течі, якою паповнювано збірник газу при помочі злученої посудини; останню можна було реґулювати.

Замикаючою течею була вода, насичена кухонною солею і перед кожною працею насичена ацетіленом.

Пробував я взяти якийсь інший розчин як замикаючу теч. Добрим був би насичений розчин $AlCl_3$, бо він розпускає в собі найменше ацетілену, але праця з ним є дуже повільна і трудна, бо є то віскозний розчин.

Неточности у відмірюванню газу, спричинені або розпусканням відміряної його кількості у течі, або, навпаки, відлітанням його з течі до відміряної кількості (газу), або такі,

¹⁾ При теплоті 62° та тисненню 760 mm кипить водяний розчин, обсягуючий 10.3% CH_3CHO ; при теплоті 77.5° та тисненню 761 mm кипить водяний розчин обсягуючий 3.55% CH_3CHO (Bulletin de la Société chim. de France [4], 29, 9—21, рік 1921).

що повстали яким небудь іншим способом (напр. барометричні помилки), мають обмежений вплив, властиво тільки на %-ву здобич (Ausbeute, výtažek, выходъ) альдегіду зі зужитого газу, яка тому саме у моїх дослідах вагалася межі 93% і 66% теорії.

Але розв'язання питання, яке я вважав важнішим і котрому я віддав більше уваги, — тривалість каталізатору — цими помилками не є ушкоджена.

Визначування зисканого ацетальдегіду провадилося в початках праці кислим сульфїтом натровим а пізніше зручнішим і скорішим способом Brochet-a та Cambier-a.

Цей спосіб (описаний в Compt. rend. de l'Acad. de scien., tome 120, p. 449—52, з р. 1895), запропонований його авторами для визначування формальдегіду, годиться також і для визначування ацетальдегіду, як про це згадує M. Mugdan в Ullmann-овій Encyclopädie der technischen Chemie (I Aufl. I, 96); він ґрунтується на властивості солей гідроксіламіну зв'язувати альдегід при одночасному увільнюванню еквівалентної кількості кислоти, напр. відповідно рівнянню:



Користуючися неутральним, приблизно $\frac{10}{11}$ -им розчином хльоргідрату гідроксіламіну, я брав для кожної аналізи якусь його кількість завжди з запасом, додавав певну кількість течі, що мав її аналізувати, і витворену кислоту відтітрував на метілоранж при свідках до неутральної реакції. Цим визначилося, одночасно з ацетальдегідом і формальдегід, присутній часом в малесеньких кількостях, котрі таким чином були прираховані до кількості ацетальдегіду.

Окремого визначування формальдегіду поруч з ацетальдегідом я не робив тому, що — не дивлячись вже на те, що ця праця представляє досить значні труднощі — це не має значіння для поставленої цілі, як рівнож визначування слідів нелетючого кротонового альдегіду та оцтової кислоти, присутність яких ані квалітативно не завжди удавалося доказати так, що взагалі до цих річевин я особливо не приглядався.

Тому, що нема певно визначеного погляду відносно концентрації вживаних каталітичних розчинів (особливо в патентових списках¹⁾ трапляються ріжні, але протилежні дані), я приготував каталітичні розчини з кислот ріжної концентрації,

¹⁾ Це твердження відноситься спеціально до чехословацьких патентів, де ця праця й була виконана в різних умовах в роках 1925—27.

саме, мав я дві групи цих розчинів: група А — з сульфатової кислоти, приблизно 10%-вої і група В — з сульфатової кислоти, приблизно 30%-вої; при тому кожна з цих кислот перед вживанням її як каталізатора діставала в послідовній черзі 0.24% , $0.24 \times 5 = 1.2\%$, $1.2 \times 5 = 6\%$ оксиду ртуті (HgO), розпусканого при докладному бовтанню (евентуально за осторожного ogrівання) на безбарвний, слабесенько молочний розчин.

Цього каталітичного розчину вживалося кожний раз в такій кількості (яка в дійсності вагалася межі 25 см і 125 см), щоби для вичерпання його каталітичної здатності вистарчив підручний запас ацетілену, який не міг бути більшим, ніж 10 л, бо маніпулювання з більшими бальонами (приготовлення замикаючої течі) видавалося за тяжке.

Вичерпання каталітичної здатності ртутної соли рахувалося здійсненням тоді, коли замикаюча теч в злучених посудинах спадала (зглядно, підносилася) найбільше на 1 мм за 10 минут (часом я провадив реакцію до тієї межі, що опадання на 1 мм наступило протягом щойно 30 мін.), що означає абсорпцію 41.5 см за 10 мін. тоді, як початкова абсорпція виносила більше менше, відповідно кількості каталізатора, 415 см за 10 мін. (тобто піднесення-спад 10 мм) а найменша початкова абсорпція взагалі була 207 см (тобто 5 мм).

Газ приготівлялося потрійним веденням сирового ацетілену через розчини $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та CuSO_4 , окислені сульфатовою кислотою, та через розчин NaOH для захвачення останків H_2S ¹⁾.

Крім того проведено ще декілька спроб з ацетіленом, очищеним тільки одноразовим, досить хутким прогнанням його через згадані три розчини так, що одержаний газ мав запах майже такий самий, як і сировий ацетілен.

Перед кожною працею прополокано ціле урядження чистим ацетіленом так, щоби всі процеси пробігали в атмосфері чистого ацетілену, зглядно, ацетілену умитого для даного досліду.

¹⁾ Визначування % занечищень в так зисканім газі не провадилося, бо була би то праця за тяжка та — зрештою, при маніпулюванню з великими кількостями газу — й проблематична; крім того я мав на увазі також і те, що при працях з газами, в деяких випадках (коли нема иншої можливости скоро пізнавати газ — тільки по залишенням в ньому певних домішок, — в дальшому випадку пахнучого AsH_3), не дуже то дбається про вживання 100%-вої річевини; напр. так є в праці Cantello о метановій рівновазі (Journ. physical. Chem. 31, 246).

В газівім збірнику тримано завсіди мале тиснення (приблизно 10—18 см водяного стовпця) так, що і в цілім урядженню було більше або менше тиснення, чим усунено небезпеку вступу повітря в нутро урядження.

Для усунення другої небезпеки — відлітання ацетілену геть з апарату — пороблено такі заходи: компресор поставлено до коробки, в якій було стільки віскозного олію, що цілий компресор в нім поринав; всі трубки, потрібні для комунікацій були з грубостінного кавчуку; затичок вживано тільки найліпших гумових. Час від часу пробовано апарат на герметичність тисненням 30—40 см водяного стовпця.

Цілком виконано 56 спроб, але між ними тільки приблизно $\frac{1}{3}$ з задовольняючими вислідами, якими можна скористуватися при розгляданню цілковитого перебігу реакції. В багатьох інших спробах, при так комплікованім урядженню, якого я вживав, легко траплялися непередбачені або малою вправою спричинені помилки, напр. несподівані остановки компресора чи якісь інші капризи в машиновім урядженню, за високе піднесення температури в теплих частинах апарату або за сильний спад температури в холодних частинах апарату (загуснуття вимиваючої течі), мале тиснення в газівім збірнику і тим спричинений великий відпір в ссучій частині апарату, що приводило до дуже повільного обігу газів і т. п.

Отже наводжу тут тільки ті спроби, — приготовання до яких і саме виконання яких потребували часом і цілого тижня праці, — що вдавалися цілком добре.

ТАБЛИЦЯ І: ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ.

Число досліду	Ужитий каталізатор			Вимиваюча теч			Ціла кількість знеканого ацетальдегіду г	Віднош. $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{Hg}$ (кількість ацетальдегіду знеканого 1г Hg)	
	Кількість каталіг. розчину в cm^3	Склад	Кількість металасової ртуті в каталізаторі г	Кількість вимивачок	Кількість течі підкванта або відпов. групам вимивачок cm^3	Рід течі			% ацетальдегіду
1	250	10% кислота обсягуюча 0.24 прц. HgO	0.55	2	250 50	aq. dest.	3.243 0.88	8.5	15.45
2	250	" "	"	1(3)	380	"	1.965	7.468	13.5
3	125	" "	0.277	1(3)	370	"	1.067	3.947	14.2
4	125	" "	"	1(3)	331.38	"	1.187	3.93	14.18
5	125	" "	"	1(3)	88.04	"	3.989	3.51	12.67
6*)	125	" "	"	1(3)	161.65	"	1.789	2.89	10.4
7*)	125	" "	"	1(3)	239	"	1.222	2.92	10.5
8	125	10% кислота обсягуюча 1.20 прц. HgO	1.389	1(3)	564	"	2.472	13.94	10.0
9	125	" "	"	1(3)	551.5	"	2.472	13.63	9.8
10	110	" "	1.222	3(5)	270 75 150	9.1% розчин $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ aq. dest.	3.048 0.561 0.007	8.66	7.08
11	25	10% кислота обсягуюча 6.0% HgO	1.389	1(3)	527	"	2.356	12.42	8.94
12	25	" "	"	2(4)	20.09 307.40	"	3.225 2.922	9.63	6.93
13	25	" "	"	2(4)	12.2 313.0	"	3.680 2.707	8.92	6.42
14	125	30% кислота обсягуюча 0.24 прц. HgO	0.277	1(3)	450.5	насич.розч. NaNO_3 насич.розч. MgSO_4	1.149	5.176	18.68
15	125	" "	"	2(4)	454.0 17.4	aq. dest.	1.347 0.505	7.00	25.20
16	125	" "	"	2(4)	454.6 30.0	"	1.263 0.842	5.99	21.6
17	62.5	30% кислота обсягуюча 1.2% HgO	0.694	4	20.45 104.11 104.03 103.10	"	2.680 4.099 3.917 3.116	12.10	17.4
18.	62.5	" "	"	4	15.2 83.0 83.88 83.34	"	4.920 4.790 4.751 4.313	12.30	17.7
19	25	30% кислота обсягуюча 6.0% HgO	0.694	1(3)	256.0	"	3.826	9.79	14.1
20)	25	" "	"	3	98.0 83.5 82.6	"	4.304 4.289 3.252	10.48	15.1

*) газ нечищений.

Газ	Каталізатор		Здобич CH_3CHO віднесена на 1 g Hg		
	Рід (група) каталізатора	Процентний обсяг HgO в каталізаторі	В кожному поєдинчій досліді	Середня зі всіх одинакових поєдинчій досліді	Середня групова
Чищений ацетілен	Група А: сульфатова кислота приблизно 10% обсягуюча: }	0·24% HgO	15·45; 14·2; 14·18; 13·5; 12·67	14·00	10·13
		1·20% HgO	10·0; 9·8; 7·08	8·96	
		6·00% HgO	8·94; 6·93; 6·42	7·43	
Те саме	Група В: сульфатова кислота приблизно 30% обсягуюча: }	0·24% HgO	25·2; 21·6; 18·68	21·83	17·99
		1·20% HgO	17·7; 17·4	17·55	
		6·00% HgO	15·1; 14·1	14·60	
Нечищений ацетілен	Група А: сульфатова кислота приблизно 10% обсягуюча: }	0·24% HgO	10·5; 10·4	10·45	

З наведених дослідів можна набути таких відомостей:

1. Три рази більша kwasovість каталітичного розчину спричинює майже два рази більшу тривалість його (досліди чис. 1—5 та 15—16, чис. 8—10 та 17—18 і т. д. — див. теж табл. II).

2. Зі збільшенням концентрації ртутних солей росте абсолютна кількість витвореного ацетальдегіду (досліди 3—5 та 8—9).

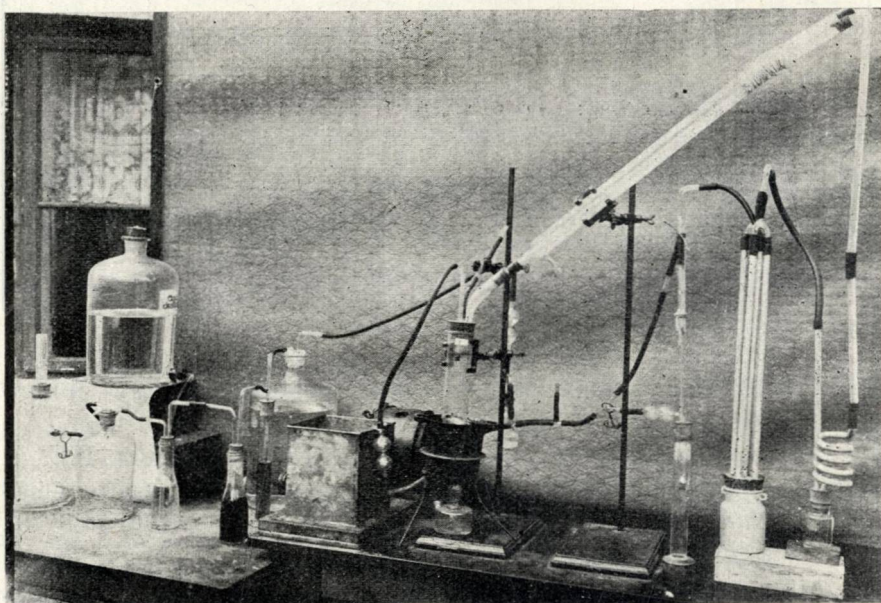
3. Однак релятивний вчинок каталізатора зменшується зі збільшенням концентрації ртутних солей, а то тому, що сей агенс¹⁾, що в дійсності каталітично ділає, тратить форму досконалої дрібненької суспензії чи емульзії і збивається як молоко у формі великих, тяжких а тому і мало чинних грудок; до того приступає ще те, що якась частина цієї зсадини міцно пристає до стінок посудин і тому стає цілковито нечинна.

4. Досліди 13 і 14 показують, що абсорпційна здатність розчинів солей відносно альдегіду є менша, ніж абсорпційна здатність чистої води так, що ці досліди мають тільки інформа-

¹⁾ Злука молочної барви, що поветрає відразу в початках реакції, ближче нестудіована, для якої Vogt та Nieuwland по теоретичним міркуванням пропонують взірєць $\text{HgSO}_4 \cdot (\text{CHCHO})_2 \text{Hg}$.

ційне значіння; однак не наведені тут (по особливим причинам) досліди з водними розчинами аькогoлiв показали, що ці останні розчини мають абсорпційну здатність більшу ніж чиста вода.

5. Занечистення, присутні в сировім ацетілені, є великою отрутою для каталізатора. Я переконаний, що вдалося би дістати і ще більшу здобич, коли би газ був вповні вільний від занечистень: траплялося тобто при тій великій кількості замикаючої течі, якої треба було для наповнювання декількох балонів, що часом ця теч була насичена нечистим ацетіленом, а потім цієї



течі мігби і в малій кількості було взято для замикання чистого ацетілену, який через дифузю й занечистився.

6. Скорє відводження ацетальдегіду з каталітичного розчину значно звищує тривалість цього розчину, що зовсім ясно виступить, коли порівнаємо досягнуті тут результати з тими, які були досягнуті у фабриці Angoulême в 1917 р. Р. Pascal'ом (і трьома його співробітниками). Публікація о цих дослідах появилась, коли моя праця була вже закінчена. Докладний опис цих дослідів не подається його авторами, однак можна припускати, що відводжування повстаючого альдегіду не було досить докладне (або і взагалі не робилося), бо досягнуті там ре-

зультати є низькі. Там здобуто (Memorial des poudres з 1926 р., XXII, стор. 8) для 10 прц. кислоти, з 2 прц. обсягом HgSO_4 , 3·82g ацетальдегіду на 1g Hg, тобто приблизно 2 до 2·5 рази менше, ніж у мене, а для кислоти 30 прц., з тим самим обсягом ртутного сульфату, досягнуто 5·26g ацетальдегіду на 1g металеві ртуті, тобто 2·7 до 3·3 рази менше ніж у мене.

Середнього відношення $\frac{\text{альдегід}}{\text{ртуть}}$ досягнуто у мене в групі В при 0·24% HgO — 21·83/1 — досягнуто щойно при вживанню особливих оксидаторів для ртуті (стор. 10—17); однак являється цілком іншим, зовсім штучним способом продовжування життя каталізатора, який однак ні в жадній мірі не виключає можливості працювати одночасно й способом тут описаним.

До цього прикладається фотографія напів індустріального урядження, котре автор сконструував в кінці своїх праць над даним предметом і за помічю котрого можна витворити 400—500g ацетальдегіду при безпереривній 8-годинній праці (при сталім творенню C_2H_2 і CH_3CHO і при кількарразовім відбиранню з холодильників альдегідової течі).

