

KATALYZÁTORY PRE VINYLCHLORID (IV) REAKČNÝ MEDZIPRODUKT VZNIKAJÚCI PRI SYNTÉZE ZA PRÍTOMNOSTI VODY

JÁN JANDA

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Novákoch

V predchádzajúcej práci [9] sme informovali o existencii novej reakcie, ktorá prebieha pri syntéze vinylchloridu na tuhom ortuťnatom katalyzátore a ktorej výsledkom je jednak tvorba acetaldehydu, vinylidénchloridu a elementárneho uhlíka, jednak redukcia ortuťnatej soli na chlorid ortuťný a kovovú ortuť. V tejto práci predkladáme experimentálne výsledky o mechanizme reakcie a opisujeme príslušné reakčné medziprodukty.

1. Tvorba zlúčeniny medzi sublimátom, acetylénom a vodou

Izolovať reakčné medziprodukty priamo pri syntéze vinylchloridu nie je možné z toho dôvodu, že sa tieto za teplotných podmienok reakcie ihneď rozkladajú. Uvedená skutočnosť nás priviedla k tomu, že sme pristúpili k štúdiu reakcie medzi acetylénom, sublimátom a vodou za podmienok vylučujúcich rušivý vplyv zvýšenej teploty. Za tým účelom sme vlhký acetylén prevádzali pri obyčajnej teplote cez chlorid ortuťnatý nanosený na sklenú vatu. Keď sa ukázalo, že takto získaná biela zrazenina nerozpustná vo vode je podľa obsahu ortuti a chlóru totožná so zrazeninou pripravenou zavádzaním acetylénu do vodného roztoku chloridu ortuťnatého, ďalšie pokusy s prípravou zrazeniny sme usmernili len podľa posledne uvedeného spôsobu.

Krátky pohľad do staršej literatúry nám umožnil zistiť, že takáto reakcia už bola predmetom záujmu. Preto tým viac prekvapuje, že sa jej existencia doteraz neposudzovala v súvislosti so syntézou vinylchloridu, keď všetky reakčné komponenty sú v systéme prítomné.

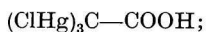
Reakčný produkt vznikajúci zavádzaním acetylénu do nasýteného vodného roztoku sublimátu pri obyčajnej teplote prvý izoloval r. 1893 E. H. Kaiser [1]. Získanej bielej amorfnej zrazenine pripísal vzorec $\text{ClHg}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{HgCl}$ alebo ju považoval za zmes acetylidu ortuťnatého s chloridom ortuťnatým.

O päť rokov neskôr K. A. Hoffmann [2] identifikoval bielu zrazeninu vznikajúcu pri vovádzaní acetylénu do vodného roztoku sublimátu a chloridu sodného ako $(\text{ClHg})_2-\text{C}-\text{CCl}_2$. Naproti tomu H. Biltz a O. Mumm [3]

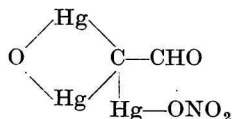
$$\begin{array}{c} \text{ClHg} \\ | \\ \text{Hg} \end{array}$$

na základe podrobnejších štúdií uverejnených r. 1904 uzatvárajú, že zlúčenina pripravená podľa E. H. Kaisera je trichlórmekuriacetaldehyd $(\text{HgCl})_3\text{C}-\text{CHO}$.

Analogické zlúčeniny opísal aj K. A. Hoffmann [2], ktorý izoloval napr. kyselinu trichlórmernkuriectovú (I) alebo nitrátomerkuri-oxydomerkuriacetaldehyd (II):



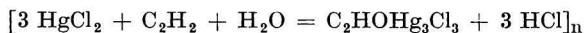
(I)



(II)

Pri našej práci sme postup prípravy zrazeniny reprodukovali podľa E. H. Kaisera s tým rozdielom, že sme pracovali pri teplotách od 25 °C do 40 °C a na reakciu sme použili zriedené 2—2,5 % roztoky chloridu ortuťnatého. Získanú zrazeninu sme starostlivo premyli najprv studenou a potom teplou vodou, alkoholom a napokon éterom. Ďalšie čistenie nie je možné, keďže sa zrazenina nerozpúšťa v nijakom organickom rozpúšťadle ani vo vodných roztokoch anorganických solí (v anorganických kyselinách sa rozrušuje) a nedá sa preto rekrystalovať. Sušenie zrazeniny, bez toho, že by sa nerozložila, je možné pri najvyššej teplote asi 60 °C.

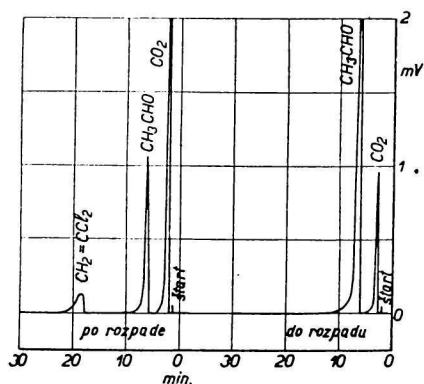
Ako ukazujú výsledky pokusnej časti, pri príprave zrazeniny sme pozorovali, že na každý mól acetylénu sa viažu približne tri móly HgCl_2 a na každý mól HgCl_2 sa pri reakcii uvoľňuje jeden mól chlorovodíka. Preto priebeh reakcie, súhlasne s výsledkami elementárnej analýzy a pozorovaniami H. Biltza a O. Mumba [3], možno znázorniť rovnicou



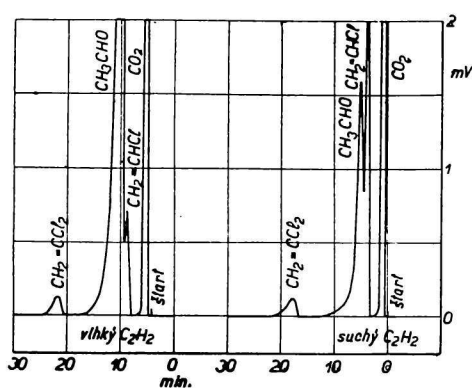
Takejto najjednoduchšej forme zlúčeniny najlepšie vyhovuje formulácia Biltz—Mummova. Prítomnosť aldehydickej skupiny v zlúčenine je preukázaná jednak pozorovaním O. Le Comteho [4], ktorý zistil, že účinkom jodotiosíranového roztoku sa z nej uvoľňuje jodoform (a nie dijódacetylén, prípadne tetrajódetylén, akoby sa očakávalo od zlúčeniny stavanej podľa E. H. Kaisera), jednak skutočnosťou, že zrazenina sa takmer úplne rozpúšťa v teplej zriedenej kyseline solnej za uvoľnenia acetaldehydu a chloridu ortuťnatého, alebo aj tým, že niekoľkohodinovým trepaním zrazeniny s chlórovou vodou vzniká okrem chloridu ortuťnatého trichlóracetaldehyd.

Biltz—Mummova formulácia však úplne nevystihuje chovanie zrazeniny pri teplotách asi nad 130 °C. Ak sa totiž zrazenina zahrieva v inertnej dusíkovej atmosfére postupne až na 180 °C, uvoľňuje sa z nej pri teplotách asi do 130 °C najprv len kyslíčnik uhličitý a acetaldehyd, približne pri tejto teplote dochádza k explozívnomu rozpadu a uvoľnená plynná zmes obsahuje okrem uvedených látok ešte vinylidénchlorid (obr. 1). Na stenách pokusnej nádoby sa usadzujú jemné ihlicovité kryštálky sublimátu a kvapôčky kovovej ortuti, kým zvyšok v banke sa mení na uhlíkatú pórovitú látku obsahujúcu navyše ešte jedno-

Výsledky tepelného štiepenia poukazujú na nevyhnutnosť revízie vzorca predloženého autormi citovanej práce. Je veľmi málo pravdepodobné, žeby trichlórmerkuriacetaldehyd uvoľňoval pri zahrievaní chlorid ortuťnatý, prípadne elementárnu ortuť, a je logicky nemožné, aby z takejto zlúčeniny vznikol vinylidénchlorid¹. Zlúčenina, ktorá má pri pyrolýze uvoľňovať vinylidénchlorid, musí byť s najväčšou pravdepodobnosťou stavaná takým spôsobom, že aspoň na jednom uhlíku bude mať umiestený chlórový atóm. V danom prípade to môže byť napr. väzba $=C=CHCl$ alebo $-C-CHCl_2$. Keďže vinylchloridovú väzbu vo forme *cis*-chlórmerkurivinylochloridu $ClHgCH=CHCl$ možno pred-



Obr. 1. Chromatografické spektrum plynej zmesi uvoľnenej do rozpadu a po rozpade bielej zrazeniny. Kritická teplota explózie je asi 130 °C.



Obr. 2. Zloženie plynej zmesi získanej zahrievaním bielej zrazeniny v atmosfére „suchého“ a „vlhkého“ acetylénu.

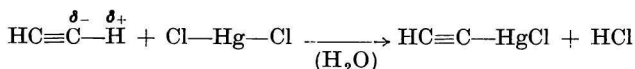
pokladať ako nečistotu v študovanej zrazenine, prešetrili sme najprv chovanie tejto zlúčeniny pri vyšších teplotách. Pritom, ako vidieť na obr. 3, sa ukázalo, že zahrievaním *cis*-chlórmerkurivinylochloridu neuvolňuje sa vinylidénchlorid, ale vinylchlorid a acetylén. Na základe pokusov štiepenia *cis*-chlórmerkurivinylochloridu v atmosfére suchého a vlhkého acetylénu získali sme ešte jeden dôležitý poznatok, a to, že chlórmerkurivinylochlorid nie je medziproduktom pri vzniku novej zlúčeniny. V tom prípade by totiž muselo zahrievanie chlórmerkurivinylochloridu v takýchto atmosférach viesť k zvýšenej tvorbe acetaldehydu, podobne ako je to pri zahrievaní študovanej zrazeniny (pozri obr. 2)².

¹ Zahrievaním chloridu ortuťnatého, prípadne trichlórmerkuriacetaldehydu v acetaldehydovej atmosfére nedochádza k nijakým zmenám.

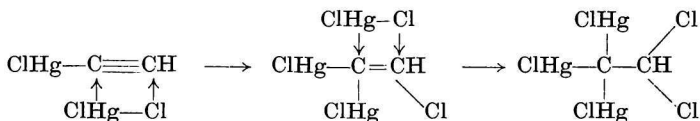
² Malé množstvo acetaldehydu pri zahrievaní chlórmerkurivinylochloridu pochádza pravdepodobne od stôp bielej zrazeniny prítomnej v chlórmerkurivinylochloride ako nečistota.

K úspešným záverom o príčinách vzniku vinylidénchloridu a súčasne i vzniku chloridu ortuťnatého pri zahrievaní zrazeniny sme dospeli až po podrobnej úvahe o reakčnom mechanizme tvorby zlúčeniny stavanej podľa Biltz—Mumma.

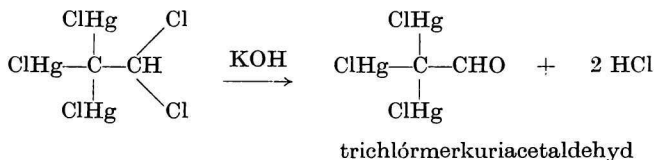
Na rozdiel od reakcie suchého acetylénu so suchým chloridom ortuťnatým, keď vzniká *cis*-chlórmerkuri vinylchlorid, reakcia acetylénu so sublimátom za prítomnosti vody (acetylén sa tu chová ako slabá kyselina) vedie k prechodnej tvorbe chlórmerkuriacetylénu:



Chlórmerkuriacetylén po dvojstupňovej adícii HgCl_2 prechádza na 1,1,1-trichlórmerkuri-2,2-dichlóretán (trichlórmerkurietylidénchlorid):



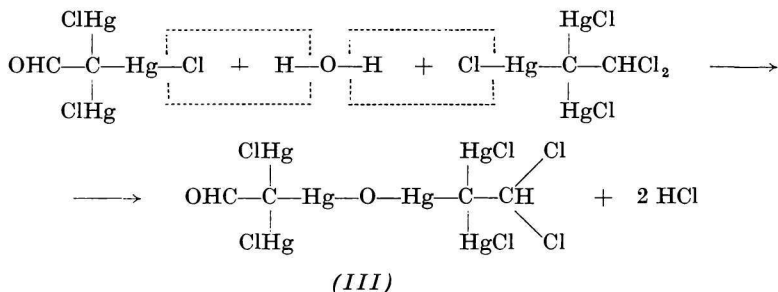
a napokon hydrolýzou chlórových atómov viazaných na uhlíku tohto komplexu sa vytvára aldehydická skupina:³



Prijatie zásady, že biela zrazenina obsahuje okrem trichlórmerkuriacetaldehydu ešte určité množstvo obidvoch medziproduktov, dovoľí dobre vysvetliť väčšinu jej chemických premien. Pri tepelnom štiepení uvoľnený acetaldehyd a kyslíčnik uhličitý môžu pochádzať z trichlórmerkuriacetaldehydu, vinylidénchlorid z trichlórmerkurietylidénchloridu a explozivitu zlúčeniny môže zapríčiniť prítomnosť acetylidu. Chlorid ortuťnatý sa odštiepi z 1,1,1-trichlórmerkuri-2,2-dichlóretánu a HgCl spolu s elementárnym uhlíkom z každej zlúčeniny. Skutočnosť, že pri zahrievaní zrazeniny s kyselinou soľnou, prípadne s chlórovou vodou sa z 1,1,1-trichlórmerkuri-2,2-dichlóretánu neuvolní odpovedajúce množstvo 1,1-dichlóretánu, ale len acetaldehyd, možno zdôvodniť hydrolýzou tejto zlúčeniny (pozri pokusnú časť). Čiastočne spornou zostáva ešte tvorba elementárnej ortuti pri tepelnom štiepení a skutočnosť, že po explozivnom rozpade zlúčeniny sa v plynnej zmesi objaví zvýšené množstvo kyslíčnika uhličitého (pozri obr. 1), ktoré nasvedčuje tomu, že ide skôr o rozpad kyslíkatej väzby. Vychádzajúc z týchto skutočností, usudzujeme, že konečným reakčným produk-

³ Možnosť takejto hydrolýzy podporuje medziiným aj skutočnosť, že s postupujúcim premývaním bielej zrazeniny vodou klesá v nej obsah chlóru.

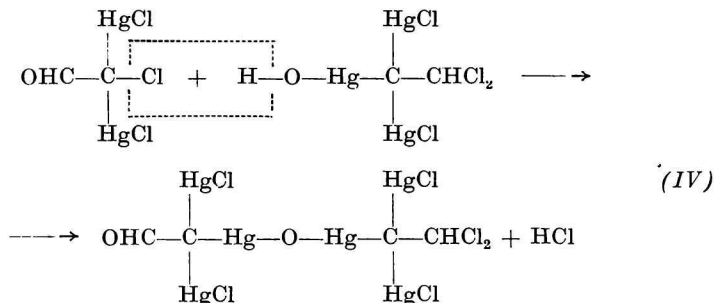
tom nie je trichlórmerkuriacetaldehyd, ale jeho „dimér“ vznikajúci reakciou trichlórmerkuriacetaldehydu s 1,1,1-trichlórmerkuri-2,2-dichlórétánom a s vodou:



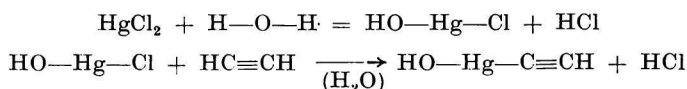
Pomocou takto stavanej zlúčeniny možno vysvetliť samostatne nielen všetky doteraz uvažované chemické premeny, ale aj zvýšený obsah kyslíčnika uhlíči-tého a tvorbu elementárnej ortuti po explózii, ku ktorým môže ľahko dôjsť rozpadom väzby $-\text{C}-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-\text{C}-$. Pomer jednotlivých zlúčenín vo výslednej zrazenine nemožno stanoviť pre jej nerozpustnosť a výsledky tepel-ného štiepenia, pokiaľ sa môžu týkať úvahy o vzájomnom pomere zlúčenín s acetaldehydovou a etylidénchloridovou väzbou, nie je možné z pochopiteľ-ných príčin prijať za správne. Zo stanovenej stechiometrie a výsledkov elemen-tárnej analýzy však vyplýva, že zrazenina obsahuje prevažne trichlórmerkuri-acetaldehyd a di(α,α -dichlórmerkuri- β,β -dichlórétyl-dichlórmerkuriacetaldehy-do)merkurioxyd (III).

Zloženie týchto zlúčenín totiž najviac vychovuje výsledkom elementárnej analýzy.

K tvorbe konečnej zlúčeniny (III) môže dôjsť aj cez 1,1-dichlórmerkuri-1-hydroxymerkuri-2,2-dichlórétán (IV):



pričom vznik tohto medziproduktu môže byť interpretovaný takto:





Účasť merkurihydroxychloridu na tvorbe vedľajšej zlúčeniny prispieva potom k objasneniu skutočnosti, že katalyzátory pripravené impregnáciou aktívneho uhlia kyslým roztokom sublimátu, keď počiatočná tvorba $\text{Hg}(\text{OH})\text{Cl}$ na nosiči je prakticky vylúčená, sú aktívnejšie než katalyzátory pripravené len s vodným roztokom chloridu ortuťnatého.

2. Úloha chloridu ortuťnatého pri vinylchloridovej katalýze

Nemnohé vedecké publikácie [5, 6, 7], ktoré potvrdzujú vhodnosť ortuťnatých kontaktov pre tento druh katalýzy, poukazujú zároveň na to, že katalytická účinnosť sublimátu súvisí v rozhodujúcej miere s jeho nanosením na povrchovo aktívny nosič, pretože kryštálky sublimátu alebo jeho pary nevykazujú katalytickú účinnosť.

Tieto závery vystúpili do popredia v súvislosti s našou problematikou predovšetkým z toho dôvodu, že sme si nevedeli dostatočne vysvetliť vznik vinylchloridu pri zahrievaní bielej zrazeniny v acetylénovej atmosfére. Objasnenie problému priniesli až pokusy so zahrievaním samého chloridu ortuťnatého v takejto atmosfére (obr. 4). Ukázalo sa, že sublimát sám, i keď s menšou účinnosťou ako ortuťnatý kontakt, katalyzuje za uvedených podmienok nielen reakciu na vinylchlorid, ale aj tvorbu acetaldehydu.

Experimentálna časť

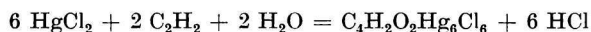
1. Príprava zrazeniny a jej elementárna analýza

Do 75 ml absorpčnej banky umiestenej v jednoduchej objemovej aparatúrke sme pridali 50 ml destilovanej vody obsahujúcej 1—1,25 g HgCl_2 . Po vytemperovaní banky na pokusnú teplotu nahradili sme vzdušný priestor aparatúrky dusikom. Potom sme cez roztok nechali prebublávať acetylén odmeraný plynovou byretou s ortuťovým uzáverom. Po praktickom ustálení rovnováhy (priebehom 3—4 hod.) a odmeraní neabsorbovaného plynu stanovili sme množstvo acetylénu viazaného reakciou odpočítaním množstva acetylénu rozpusteného za rovnakých podmienok v 50 ml vody obsahujúcej také množstvo HCl , aké sa pri reakcii uvoľní. Vzniknutú bielu amorfú zrazeninu sme na sklenenom filtru oddelili od nadbytočného roztoku, na filtru sme ju dokonale premyli studenou a teplou vodou a nakoniec alkoholom a éterom. Potom sme ju v sušiarňi pri teplote 50—60 °C vysušili a zvážili. Množstvo uvoľneného HCl vo filtráte sme stanovili titráciou s 0,1 N- NaOH na fenolftaleín. Výsledky jednotlivých pokusov sú uvedené v tab. 1. Do tab. 2 sme zhrnuli výsledky elementárnych analýz zrazeniny z niektorých typických pokusov.

Tabuľka 1

Teplota °C	Do reakcie			Z reakcie		
	HgCl ₂ g	C ₂ H ₂ , V ₀ ml	Mol. pomer C ₂ H ₂ /HgCl ₂	Zrazenina g	HCl g	Teoretické* množstvo HCl g
25.0	0,548	15,8	1 : 2,85	0,510	0,0740	0,0745
25.0	0,532	13,9	1 : 3,15	0,495	0,0715	0,0723
26,5	0,600	17,2	1 : 2,87	0,549	0,0800	0,0802
29,5	0,535	14,5	1 : 3,04	0,492	0,0710	0,0718
35.0	0,498	14,0	1 : 2,94	0,458	0,0670	0,0668
40.0	0,585	16,4	1 : 2,94	0,539	0,0785	0,0788
Priemerná hodnota			1 : 2,96			

* Teoretické množstvo HCl bolo vypočítané podľa rovnice



Tabuľka 2

Analýza zrazeniny (váh. %)

Autor Prvok	E. H. Kaiser [1]			H. Biltz! O. Mumm [3]					J. Janda					Stredná hod- nota
C	—	—	—	3,26	3,24	3,31	3,42	3,16	—	—	—	—	—	3,28
H	—	—	—	0,31	0,29	—	0,29	—	—	—	—	—	—	0,30
O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,11
Hg	79,32	79,44	79,27	79,25	79,23	—	—	—	79,42	—	79,95	79,89	80,93	79,63
Cl	—	14,51	14,61	14,69	—	—	—	—	15,49	14,93	14,57	14,30	14,34	14,68
Teplota pri zraza- ní, °C	20—25								25	25	26,5	35	40	

Zo strednej hodnoty stanovenej za použitia výsledkov predchádzajúcich autorov vychádza pre zlúčeninu vzorec C₂H_{2,20}O_{0,97}Hg_{2,91}Cl_{3,03}. Za predpokladu, že v zlúčenine na 2 atómy uhlíka pripadá len jeden atóm vodíka, jej najjednoduchší tvar je C₂HOHg₃Cl₃.

Porovnanie takto zistených experimentálnych hodnôt s hodnotami vypočítanými zo vzorcov jednotlivých medziproduktov je v tab. 3.

2. Chemické premeny zrazeniny

Povarením zrazeniny s nadbytočnou kyselinou soľnou prechádza táto takmer kvantitatívne do roztoku. Vo filtráte získanom zo 6,2 g zrazeniny sme gravimetricky cez HgS stanovili 6,03 g HgCl₂. Opakovaný pokus s 10 g zlúčeniny dal 9,75 g HgCl₂ a pri pokuse s 3,5 g vzniklo 3,42 g HgCl₂. Priemerný výťažok z týchto pokusov je 89,8 % v porovnaní

Tabuľka 3

Obsah v zlúčenine	C	H	O	Hg	Cl
Nájdené Biltz a Mumm	3,28	0,30	2,53	79,29	14,60
Nájdené J. Janda	3,28	0,30	2,11	79,63	14,68
Vypočítané zo vzorca					
$C_3HOHg_3Cl_3$ ($C_4H_2O_2Hg_6Cl_6$)	3,21	0,14	2,14	80,30	14,21
$C_2HHg_3Cl_5$ [($ClHg$) ₃ C— $CHCl_2$]	2,99	0,13	—	74,82	22,06
C_2HHgCl ($ClHg$ — $C\equiv CH$)	9,21	0,39	—	76,82	13,58

s teoretickým výťažkom. Ochladený roztok sme extrahovali benzénom a výluh podrobili chromatografickej analýze. Identifikovali sme tak acetaldehyd, avšak pátranie po 1,1-dichlóretáne bolo bezvýsledné.

Potvrdenie prítomnosti etylidénchloridovej väzby sme uskutočnili hydrolyzou zrazeniny so zriedenou kyselinou fosforečnou a kyselinou sírovou pri teplote asi 90 °C. Uvoľňujúci sa chlorovodík sme z roztoku oddeľovali prebublávaním dusíka a po zachytení v predlohe plnenej 50 ml 0,1 N-NaOH v 150 ml vody určili sme jeho množstvo argentometrickou titráciou.

Z 5,0 g vzorky povarenej s nadbytočnou kyselinou fosforečnou sa uvoľnilo 19,1 mg HCl a z 8,0 g vzorky v kyseline sírovej 11,0 mg HCl. Účinkom kyselín na vodný roztok chloridu ortutnatého sa za obdobných podmienok chlorovodík neuvoľňuje. Kvantitatívne zhodnotenie výsledkov nie je možné z toho dôvodu, že zrazenina za takýchto podmienok neprechádza úplne do roztoku.

3. Pokusy s tepelným štiepením zrazeniny

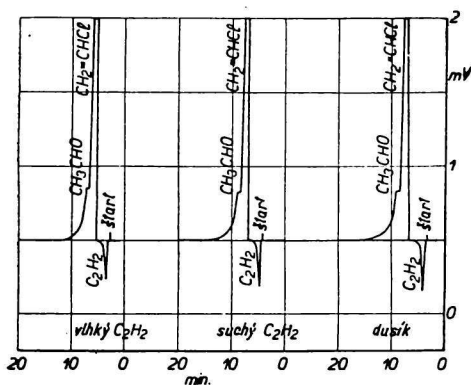
Tepelné štiepenie zrazeniny sme uskutočňovali v aparátke, ktorá pozostávala z termostatovanej 75 ml banky, ortuťového manometra a 100 ml plynovej byrety s ortuťovým uzáverom. Po vložení 1—3 g vzorky do nádoby niekoľkonásobnou evakuáciou aparátiky naplnili sme celý jej voľný priestor skúšaným plynom. Pomalým vyhrievaním diglykolového kúpeľa, v ktorom bola pyrolytická nádobka umiestená, dosiahli sme, že teplota vzorky vystúpila priebehom 40—50 minút na 175—180 °C. Po skončení pyrolýzy sme odobranú vzorku plynnej zmesi analyzovali pomocou chromatografu plyn—kvapalina. Prístroj sme opísali v predchádzajúcej práci. Chromatografickú kolónu a katarometer sme temperovali na 25 °C. Ako elučný plyn slúžil dusík v množstve 50 ml/min.

Pri tepelnom štiepení skúšanej zrazeniny v akejkoľvek atmosfére sme pozorovali, že okrem plynných zložiek sa z nej uvoľňuje chlorid ortutnatý a kvapôčky elementárnej ortuti a vzhľad zlúčeniny sa z pôvodnej bielej amorfnej látky mení na sivohnedú pórovitú masu, ktorá zaujíma väčší objem než pôvodná látka. Pórovitá masa pozostáva z karbónu, chloridu ortutného a z nerozloženej látky a obsahuje lesklé ihličky chloridu ortutného spolu s kvapôčkami kovovej ortuti.

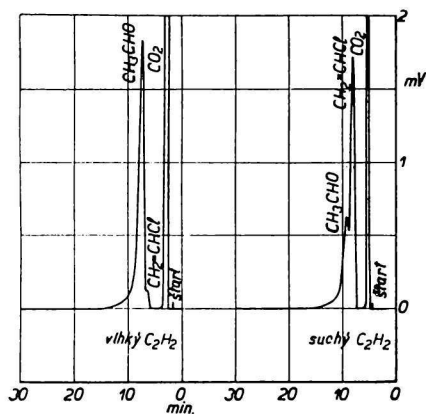
Zloženie uvoľnenej plynnej zmesi závisí jednak od pyrolytickej teploty, jednak od atmosféry, v ktorej sa štiepenie uskutočňuje. Pri zahrievaní zrazeniny sa plynná zmes spočiatku uvoľňuje pomaly. Keď však teplota dosiahne asi 120—130 °C, dochádza k prudkému zvýšeniu plynného objemu, ktoré pri štiepení väčšieho množstva (asi 5 g) môže viesť až k explózií a rozbitiu pyrolytickej nádoby. Typické zloženie plynnej zmesi pri zahrievaní zrazeniny v dusíkovej atmosfére do explozivného rozpadu a po ňom je zachytené v tvare chromatografického spektra na obr. 1. Konečná plynná zmes obsahuje 68,0 % kyslíčnika uhličitého, 29,8 % acetaldehydu a 2,2 % vinylidénchloridu.

Pri pyrolyze zrazeniny v acetylénovej atmosfére sa okrem uvedených látok získa ešte vinylchlorid (obr. 2). Zloženie plynnej zmesi pri pyrolyze v atmosfére „suchého“ acetylénu (3—5 mg H₂O/liter plynu) je: 45 % CO₂, 18,2 % vinylchloridu, 35,7 % acetaldehydu a 1,1 % vinylidénchloridu. Pri štiepení v atmosfére „vlhkého“ acetylénu (20—25 mg H₂O/liter plynu) stúpne v zmesi obsah acetaldehydu, takže jej zloženie je: 36,4 % CO₂, 1,1 % vinylchloridu, 61,7 % acetaldehydu a 0,8 % vinylidénchloridu.

Pri zahrievaní *cis*-chlórmerkurivinylnchloridu (preparát bol izolovaný podľa J. V. S m i r n o v a - Z a m k o v a a E. A. Š i l o v a [8]) na 180 °C uvoľňuje sa v dusíkovej i v acetylénovej atmosfére len vinylchlorid, acetylén a nepatrné stopy acetaldehydu (obr. 3). Na chladných stenách pyrolytickej nádoby sa usadzujú jemné ihličky subli-



Obr. 3. Zloženie plynnej zmesi vzniknutej zahrievaním *cis*-chlórmerkurivinylnchloridu v rôznych atmosférach na 180 °C.



Obr. 4. Zloženie plynnej zmesi získanej zahrievaním chloridu ortuťnatého v acetylénovej atmosfére na 180—200 °C. (Acetylén prítomný v nadbytku sa nebral do úvahy.)

mátu a zvyšok v banke sa mení na lesklú čiernu dechtovitú látku. Vzhľadom na to, že obsah acetaldehydu v plynnej zmesi po pyrolyze v acetylénovej atmosfére nerastie, uzatvárame, že chlórmerkurivinylnchlorid nie je medziproduktom pri tvorbe novej zlúčeniny vznikajúcej za prítomnosti vody. Nepatrné množstvo acetaldehydu v takejto plynnej zmesi pripisujeme prítomnosti odpovedajúceho množstva študovanej zlúčeniny.

Dôkaz o katalytickej účinnosti samého chloridu ortuťnatého na syntézu vinylchloridu podáva obr. 4.

Súhrn

V práci sa opisuje príprava a vlastnosti doteraz neznámych zlúčenín vznikajúcich pri syntéze vinylchloridu na sublimátových katalyzátoroch za prítomnosti vody. Vzorec konečnej zlúčeniny bol označený ako di(α,α -dichlórmerkuri- β,β -dichlóretyl-dichlórmerkuriacetaldehyd)merkurioxyd.

Na rozdiel od doterajších názorov sa v práci dokázalo, že chlorid ortuťnatý katalyzuje tvorbu vinylchloridu a niektoré iné reakcie prebiehajúce pri syntéze vinylchloridu i bez toho, že by bol nanesený na látku s veľkým špecifickým povrchom.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА (IV)
РЕАКЦИОННЫЙ ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ ПРОДУКТ
ВОЗНИКАЮЩИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

Ян ЯНДА

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новаках

Выводы

В работе описываются получение и свойства до сих пор неизвестных соединений, возникающих при синтезе хлористого винила на ртутных катализаторах в присутствии воды. Формула конечного соединения была идентифицирована как ди(α,α -дихлор-меркури- β,β -дихлорэтил-дихлормеркуриацетальдегид)-меркуриоксид.

В противоречии современным взглядам было в работе показано, что хлорид ртути катализирует возникновение хлористого винила и некоторых других реакции, происходящих при синтезе хлористого винила и без того, чтобы катализатор был нанесен на вещество с большой удельной поверхностью.

Поступило в редакцию 27. 5. 1957 г.

KATALYSATOREN FÜR VINYLCHLORID (IV)
REAKTIONSZWISCHENPRODUKT ENSTEHEND BEI DER SYNTHESE
IN GEGENWART VON WASSER

JÁN JANDA

Forschungsinstitut für Azetylenchemie in Nováky

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Herstellung und Eigenschaften bisher nicht bekannter Verbindungen beschrieben, welche sich bei der Synthese von Vinylchlorid auf Sublimatkatalysatoren in Anwesenheit von Wasser bilden. Die Formel der schliesslich entstehenden Verbindung wurde als Di(α,α -dichlormercuri- β,β -dichloräthyl-dichlormercuriacetaldehyd)-mercurioxyd bezeichnet.

Im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen wurde in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen, dass Quecksilber(II)-chlorid die Bildung von Vinylchlorid katalysiert und dass einige andere Reaktionen bei der Synthese des Vinylchlorids auch dann in gleicher Weise verlaufen, wenn dieser Katalysator nicht auf einen Stoff mit grosser spezifischer Oberfläche aufgetragen wird.

In die Redaktion eingelangt den 27. 5. 1957

LITERATÚRA

1. Kaiser E. H., *Am. chem. J.* *15*, 537 (1893). — 2. Hoffmann K. A., *Ber.* *31*, 2217, 2785 (1898); *Ber.* *32*, 874 (1899). — 3. Biltz H., Mumm O., *Ber.* *37*, 4417 (1904). — 4. Le Comte O., *J. Pharm. Chim.* *16* (6), 297 (1902); *Chem. Zbl.* *1902*, II, 1499. — 5. Wibaut J. P., van Dalfsen J., *Rev. Trav. chim.* *51*, 636 (1932); *Chem. Zbl.* *1932*, II, 2443. — 6. Fiertz-David H. E., Zollinger H., *Helv. Chim. Acta* *28*, 1125 (1945). — 7. Patat F., Weidlich P., *Helv. Chim. Acta* *32*, 783 (1949). — 8. Smirnov-Zamkov J. V., Šilov E. A., *Dokl. AN SSSR* *73*, 723 (1950). — 9. Janda J., Vanko A., *Chem. zvesti* *11*, 660 (1957).

Došlo do redakcie 27. 5. 1957