

кислоты скорость реакции в обеих областях повышается. Вторая кинетическая область начиная с 98% концентрации отсутствует. В интервале концентрации 96-100% происходит скачкообразное изменение константы скорости (табл. 3). В первой кинетической области сульфлирующим агентом является мономер, S_2O_3 , имеющий более высокую реакционную способность / 5 /, во второй-бисульфониевый ион. Скачкообразное изменение константы скорости обусловлено резким увеличением концентрации не связанного мономера в кислоте / 6 /. В концентрированных кислотах сульфлирующим агентом является мономер.

Выводы

1. Установлено, что с повышением размера и объема пор сополимеров скорость сульфирования возрастает. При максимально доступной структуре, несмотря на гетерогенность системы, реакция протекает по типу гомогенной и контролируется только параметрами химической кинетики.

2. Показано, что при концентрации кислоты ниже 96 % на кривой превращения имеются две кинетические области, соответствующие двум сульфлирующим агентам - мономеру S_2O_3 и бисульфониевому иону. В концентрированных кислотах сульфлирующим агентом является мономер.

Литература

1. D.F. Hazington, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 137, 1959.
2. А.К.Светлов, С.М.Раховская, Л.И.Хомутов, В.С.Боримская, Т.Н.Деменкова. Коллоидный журнал, 33, 264, 1971.
3. Я.И.Лейтман, В.И.Диаров, *ЖПХ*, 34, 376, 1961.
4. A.W.Kandorp, A.Cerfontain, F.L.J. Sixman. *Rec.trav. Chim.* 82, 113, 1963.
5. J. Botsher, *J. Chem. Soc.*, 12, 136, 1968.
6. В.А.Амелин. Производство серной кислоты, Госхимиздат, 1967.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА И УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В.Д.Пирогов, Е.Е.Сироткина

При синтезе олигомеров 9-винилкарбазола /П-9-ВК-0/ путем взаимодействия карбазола с винилацетатом в ходе реакции выде-

ляется уксусная кислота / 1 /. Известно свойство винилацетата присоединять уксусную кислоту с образованием этилиденди-ацетата / 2 /. С целью выяснения возможного наложения данной реакции на основной процесс мы изучили взаимодействие винил-ацетата с уксусной кислотой в условиях синтеза П-9-ВК-0.

Реакция изучалась в отсутствии карбазола в ацетоновой среде и в присутствии катализаторов синтеза П-9-ВК-0 - ацетата ртути и серной кислоты. Контроль за ходом реакции осуществлялся по кислотности среды путем титрования раствором едкого кали проб из реакционной среды.

Наблюдения за поведением системы ацетон-винилацетат-уксусная кислота в присутствии одного из компонентов катализаторной пары - серной кислоты или ацетата ртути - показали, что в пределах их концентраций $(1+10) 10^{-3}$ м/л происходит быстрое уменьшение кислотности среды, свидетельствующее о связывании уксусной кислоты. В присутствии катализаторной пары наблюдается дополнительное выделение уксусной кислоты, вероятно, за счет омыления винилацетата водой, содержащейся в растворителе - ацетоне.

В таблице I приведены данные по влиянию исходной концентрации уксусной кислоты на кислотность рассматриваемой системы.

Таблица I

Влияние исходной концентрации уксусной кислоты на общую кислотность среды

Концентрация исходной уксусной кислоты, моль/л	Концентрация среды после введения катализатора, моль/л			
	через 1 минуту	через 3 минуты	через 6 минут	через 20 минут
0,48	0,53	0,58	0,60	0,60
0,80	0,81	0,83	0,86	0,86
1,25	1,20	1,22	1,24	1,24
1,80	1,71	1,76	1,79	1,79

Условия опытов: ацетона - 50 мл (0,68M); винилацетата - 7,0 мл (0,075M); серной кислоты - 0,006 мл 96 % ($1,110^{-5}$ M); ацетата ртути - 0,06 г ($1,9 10^{-5}$); температура - 50°C.

Из приведенных данных видно, что при концентрации уксусной кислоты до 0,8 моль/л ее уменьшения за счет возможного связывания винилацетатом не происходит. Наоборот, в этом случае наблюдается увеличение кислотности среды, вероятно, за счет превращения винилацетата. При концентрациях уксусной кислоты более 1,0 моль/л сначала происходит резкое снижение кислотности в системе, но затем она восстанавливается практически до исходного состояния. Этот факт свидетельствует об обратимости реакции взаимодействия винилацетата с уксусной кислотой в данных условиях. Снижение кислотности в начальный момент может быть объяснено неодновременностью загрузки катализатора: после введения в систему ацетон-винилацетат-уксусная кислота ацетата ртути происходит быстрая реакция связывания винилацетатом уксусной кислоты, общая кислотность падает, а добавление через 30 сек серной кислоты приводит к расщеплению образующегося этилидендиацетата на исходные продукты.

Таким образом, в рассматриваемой системе если и наблюдается связывание винилацетатом уксусной кислоты, то лишь при концентрациях последней более 1,0 моль/л. При этом процесс носит обратимый характер и скорость обратной реакции (разложения этилидендиацетата) пропорциональна концентрации катализатора, причем как ацетата ртути, так и серной кислоты, (см. табл. 2) и прямо пропорциональна температуре реакции (см. табл. 3).

Таблица 2

Влияние концентрации катализатора на кислотность среды

Концентрация серной кислоты x 10 ³ моль/л	Концентрация ацетата ртути x 10 ³ моль/л	Кислотность среды через 3 мин. после введения катализатора, моль/л
0,7	1,0	1,165
2,3	"	1,172
4,6	"	1,266
6,8	"	1,240
4,6	4,0	1,220
"	8,0	1,250

Условия опытов: ацетона - 50 мл (0,68M); винилацетата - 7,0 мл (0,075M); уксусной кислоты - 4,4 мл (0,077M); температура - 50°C.

Таблица 3

Влияние температуры среды на кислотность системы
винилацетат-уксусная кислота-катализатор

Температура среды, ° C	Кислотность среды через 3 мин. после введения катализатора, моль/л
20	1,164
30	1,179
40	1,198
50	1,220

Условия опытов: ацетона - 50 мл (0,68M); винилацетата - 7,0 мл (0,075M); уксусной кислоты - 4,4 мл (0,077M); ацетата ртути - 0,06 г ($1,9 \cdot 10^{-5}M$); серной кислоты - 0,006 мл 96% ($1,1 \cdot 10^{-5}M$).

Полученные данные позволили более правильно подобрать условия синтеза П-9-ВК-0.

Выводы

1. Исследована реакция взаимодействия винилацетата и уксусной кислоты в среде ацетона в присутствии катализаторов - ацетата ртути и серной кислоты.

2. Показано, что процесс взаимодействия винилацетата с уксусной кислотой носит обратимый характер, и увеличение концентрации катализаторов и температуры среды приводит к смещению равновесия в сторону исходных веществ.

Литература

1. В.П.Лопатинский, Е.Е.Сироткина. Изв. Томск. политех. ин-та, III, 44, 1961.
2. С.Н.Ушаков. Поливиниловый спирт и его производные, т. I, М., Изд. АН СССР, 1960; А.М.Шур, В.Ф.Филимонов. Уч. записки Кишиневского ун-та, 56, 67, 1960.