Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ХИМИЯ

В. Н. СЕТКИНА, А. Ф. ПЛАТЭ,
О. Д. СТЕРЛИГОВ и член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА ДЛЯ АНАЛИЗА СМЕСЕЙ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Неоднократно делались попытки использовать повышенную реакционную способность третичного атома углерода в углеводородах для анализа углеводородных смесей (см., например, [1,2]). Поэтому нам казалось интересным исследовать возможность применения реакции водородного обмена предельных углеводородов для анализа их смесей.

Таблица 1

Углеводород	Т. кип. в °С (760 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}
2-Метилбутан . .	27,9	1,35379	0,6195
Циклопентан . .	49,0	1,4065	0,7452
Метилциклопентан	71,8	1,4096	0,7485
Циклогексан . .	80,4—80,5	1,4263	0,7782
н-Гексан	68,8	1,37491	0,6591
3-Метилпентан .	63,5—63,6	1,37651	0,6644
Метилциклогексан	100,5—100,6	1,4230	0,7696
н-Гептан	98,3	1,38766	0,6837
3-Метилгептан . .	119,0	1,3988	0,7059
н-Октан	125,6	1,3976	0,7024

В наших предыдущих исследованиях [3] был установлен цепной характер реакции водородного обмена насыщенных углеводородов и было замечено, что цепь может передаваться лишь через третичные атомы углерода [4]. Однако последнее заключение основывалось лишь на косвенных данных и требовало экспериментальной проверки. С этой целью мы приготовили смеси различных углеводородов, в состав которых входили углеводороды, содержащие и не содержащие третичные атомы углерода (метилциклогексан — циклопентан, изопентан — *н*-октан, 3-метилгептан — циклопентан) и провели с ними реакцию водородного обмена с безводной дейтеросерной кислотой (D_2SO_4). Реакция водородного обмена проводилась в тех же условиях, что и с индивидуальными углеводородами [5], и далее смесь углеводородов разделялась на составные компоненты разгонкой на колонке эффективностью 16 теоретических тарелок. Выделенные компоненты смеси сжигались и по избыточной плотности воды сожжения определялось количество дейтерия в исследуемых углеводородах.

Оказалось, что в реакцию водородного обмена вступали лишь углеводороды, имеющие третичные атомы углерода, тогда как находившиеся вместе с ними в смеси углеводороды, не имеющие третичного атома углерода, в реакцию водородного обмена не вступали. Так например, при взаимодействии D_2SO_4 со смесью *н*-октана с изопентаном в реакцию водородного обмена *н*-октан практически не вступал, в то время как изопентан легко обменивал атомы водорода на дейтерий (избыточная плотность воды сожжения в $\gamma/см^3$: *н*-октан —58, изопентан—3120). Аналогичное явление наблюдалось и со смесью 3-метилгептан — циклопентан (3-метилгептан — 1610 $\gamma/см^3$, циклопентан — 74 $\gamma/см^3$). Так, мы получили прямые доказательства того, что при взаимодействии смесей насыщенных углеводородов с D_2SO_4 углеводороды, не имеющие третичного атома углерода, в реакцию водородного обмена

практическине вовлекаются, и передача активного центра от молекулы к молекуле осуществляется лишь через третичные углеродные атомы.

Таблица 2

Состав смеси: метилциклогексан (А) и *н*-гептан (Б)

№№ опытов	Условия опыта					Избыт. плотн. воды сожжения смеси углеводородов в γ/см³			Обмен в % от вычисл. для А
	вес в г			избыт. плотн. D_2SO_4 в γ/см³	время реакции в час.	расчет. для обмена всех Н		найдено	
	А	Б	D_2SO_4			А+Б	А		
1	0,83	0,72	3,68	16000	1	3878	2888	815	24,5
2	1,01	0,87	3,88	16000	7,5	3385	2821	2566	91,0
3	0,95	0,82	5,57	16000	11	4766	3698	3674	99,7
4	0,88	0,76	4,26	16000	50	4148	3317	3328	100,3

Эту особенность реакции водородного обмена мы попытались использовать для аналитических целей, проверив найденную нами закономерность на смесях, содержащих разнообразные углеводороды. Углеводороды, взятые для приготовления смесей, подвергались тщательной очистке при помощи перегонки на колонках эффективностью 35—40 теоретических тарелок и хроматографирования на силикагеле (см. табл. 1).

Таблица 3

Состав смеси: 2-метилбутан (А) и *н*-пентан (Б)

№№ опытов	Условия опыта				Избыт. плотн. воды сожжения смеси углеводородов в γ/см³			Содерж. А в % в исходн. смеси**
	вес в г		избыт. плотн. D_2SO_4 в γ/см³	время реакции в час.	рассч. для обмена всех Н		найдено	
	А + Б	D_2SO_4			А+Б	А*		
5	1,76	5,84	16000	1	4609	1499	629	5,0
6	1,71	5,58	16000	5	4555	1417	1614	13,0
7	1,59	5,76	16000	10	4947	1458	1712	13,4
8	1,91	5,08	16090	50	3569	1310	1523	13,3

* Рассчитано для содержания в смеси 11,4% А (2-метилбутана) по коэффициенту преломления смеси n_D^{20} 1,35702.

** Рассчитано по результатам изотопного анализа.

Очевидно, что обязательным условием при применении реакции водородного обмена для аналитических целей является достижение равновесия реакции, так как только в этом случае по избыточной плотности воды сожжения смеси углеводородов можно судить об ее количественном составе.

Опыты показали, что реакция водородного обмена смесей алифатических и алициклических углеводородов, содержащих от 5 до 7 атомов углерода в молекуле, достигается за 10—20 час. В дальнейшем изотопный состав компонентов смеси практически не меняется после достижения равновесия и не зависит от времени обработки D_2SO_4 (см. табл. 2 и 3).

Результаты наших исследований реакции водородного обмена двухкомпонентных смесей насыщенных углеводородов представлены в табл. 4. В табл. 5 приведены результаты анализа трехкомпонентной смеси насыщенных углеводородов.

Приведенные данные показывают, что по результатам реакции водородного обмена насыщенных углеводородов с D_2SO_4 в условиях

Таблица 4

№№ опытов	Состав смеси углеводородов (в вес. %)	Условия опыта: вес в г А	Б	D_2SO_4	избыт. плотн. D_2SO_4 в γ/см³	время реакции в час.	Избыт. плотн. воды сожжени углеводородов, в γ/см³: рассч. для обмена всех атомов Н в А	найдено	Обмен в % от вычисл. для А
1	А. Метилциклопентан 68,0 Б. *н*-Гептан 32,0	1,087	0,513	5,72	16090	5	4516	4523	100,2
2	А. Метилциклопентан 32,5 Б. *н*-Гептан 67,5	0,55	1,14	3,85	15500	10	2334	2307	98,9
3	А. Метилциклопентан 61,1 Б. Циклогексан 38,9	1,35	0,86	3,39	15500	50	2777	2764	100,5
4	А. Метилциклопентан 84,99 Б. *н*-Гексан 15,01	1,78	0,32	5,37	15035	21,5	3751	3816	101,7
5	А. Метилциклопентан 84,99 Б. *н*-Гексан 15,01	1,78	0,32	4,13	15035	25	3240	3260	100,6
6	А. Метилциклопентан 84,99 Б. *н*-Гексан 15,01	1,83	0,33	4,07	15035	50	3012	3044	101,0
7	А. Метилциклопентан 84,99 Б. *н*-Гексан 15,01	1,23	0,22	4,29	15035	50	4145	4113	100,8
8	А. Метилциклопентан 49,31 Б. *н*-Гексан 50,69	1,31	1,54	4,37	15035	50	2620	2640	100,8
9	А. Метилциклопентан 56,2 Б. *н*-Гексан 43,8	3,842	2,998	4,66	13860	50	1082	1086	100,3
10	А. 3-Метилпентан 49,3 Б. *н*-Гексан 50,7	0,95	0,97	3,72	15035	50	2440	2431	99,7
11	А. Метилциклогексан 53,4 Б. *н*-Гептан 46,6	0,88	0,76	4,26	16000	50	3317	3328	100,3
12	А. 3-Метилгептан 53,4 Б. *н*-Октан 46,6	1,19	1,04	7,87	88740	120	21590	21150	98,0

Таблица 5

№№ опытов	Состав смеси углеводородов (в вес. %)	Условия опыта: вес в г углеводород	D_2SO_4	избыт. плотн. D_2SO_4 в γ/см³	время реакции в час.	Избыт. плотн. воды сожжения углеводородов в γ/см³: рассч. для обмена всех Н в А+Б+В	А+Б	найдено
1	А. Метилциклопентан 24,99 Б. 3-Метилпентан 9,92 В. *н*-Гексан 65,09	0,53 0,21 1,39	4,45	15035	25	6785	2007	2090
2	А. Метилциклопентан 24,99 Б. 3-Метилпентан 9,92 В. *н*-Гексан 65,09	0,50 0,20 1,30	4,84	15035	50	8498	2792	2710

равновесия можно с большой точностью определить состав этих смесей. Следовательно, реакция изотопного обмена насыщенных углеводородов с D_2SO_4 может быть использована для анализа смесей углеводородов алифатического и алициклического рядов, однако малая скорость реакции водородного обмена для углеводородов с большим молекулярным весом ограничивает применение этого метода. Так например, уже для смеси *н*-октан — 3-метилгептан скорость реакции водородного обмена во много раз меньше, чем для смеси *н*-пентан — изопентан, и изотопное равновесие достигается лишь после 120-часового контакта смеси с D_2SO_4. Учитывая изложенное, предлагаемый метод может быть рекомендован лишь для анализа смесей насыщенных углеводородов, содержащих до 8 атомов углерода в молекуле.

Таблица 6

№№ п.п.	Характеристика исходной бензиновой фракции	Состав фракций, определ. методом комбинац. рассеяния света	Условия реакции: вес в г, бензина	Условия реакции: вес в г, D_2SO_4	Условия реакции: избыт. плотн. D_2SO_4 в γ/см³	Условия реакции: время реакции в час.	Избыт. плотн. воды сожжения бензинов в γ/см³	Состав фракций, определ. по данным изотопн. анализа *
1	ЕТ-2 VII (7); т. кип. 98,0—99,0°/760 мм; n_D^{20} 1,3893; d_4^{20} 0,6874	*н*-Гептан (100%)	1,91	3,31	15990	15,5	326	2,2% примесей, способных к обмену, со средн. мол. весом 100 (C_7H_{16})
2	То же	То же	1,97	3,06	13260	15	220	То же, 1,8%
3	ЕЭ-1 III (8); т. кип. 67,8—74,0°/760 мм; n_D^{20} 1,4021; d_4^{20} 0,7296	Метилциклопентан (85%), *н*-гексан (15%)	1,71	3,46	15500	15	3190	79,8% метилциклопентана, 20,2% *н*-гексана
4	То же	То же	1,59	3,29	15500	15	3121	79,9% метилциклопентана, 20,1% *н*-гексана
5	ЕС-2 XII (9); т. кип. 124,0—127,0°/760 мм; n_D^{20} 1,4019; d_4^{20} 0,7156	*н*-Октан (95%), 1,1-диметилциклогексан (5%)	1,95	5,8	15500	15	213	3,4% примесей (средн. значение), способн. к обмену со средн. мол. весом 114 (C_8H_{18})
6	То же	То же	2,70	7,03	15500	15	107	

* Расчет произведен по формуле А. И. Бродского (6).

Для сравнения нового метода анализа насыщенных углеводородов с методом комбинационного рассеяния света мы провели реакцию водородного обмена нескольких образцов узких бензиновых фракций, состав которых был определен методом комбинационного рассеяния света (7–9). Результаты анализа приведены в табл. 6. Данные табл. 6 показывают, что составы бензиновых фракций, определенные двумя сравниваемыми методами, совпадают друг с другом в пределах 2—5%, т. е. в пределах ошибок, допускаемых при анализе углеводородных смесей методом комбинационного рассеяния света.

Поступило
18 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. С. Эвентова, А. Ф. Платэ, Владимир Васильевич Марковников, Биографич. очерк, Изд. МГУ, 1949. [2] Б. Л. Молдавский, С. Е. Лившиц, ЖОХ, 5, № 3, 422 (1935). [3] В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Стерлигов, А. Л. Либерман, ДАН, **85**, 1045 (1952). [4] В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, ОХН, 109 (1954). [5] Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, О. Д. Стерлигов, Изв. АН СССР, ОХН, 1035 (1953). [6] А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР 1953. [7] Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг и др., Изв. АН СССР, ОХН, 456 (1954). [8] Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг и др., Изв. АН СССР, ОХН, 865 (1954). [9] Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг и др., Изв. АН СССР, ОХН, 278 (1954).