

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIII

20 PAŹDZIERNIK 1929

ZESZYT 20

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Działanie chlorku glinowego na niektóre węglowodory alifatyczne nasycone.

Action de la chlorure d'aluminium sur quelques hydrocarbures aliphatiques saturés.

Jan JURKIEWICZ i Kazimierz KLING.

II Instytut Chemiczny Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie.

(Nadeszło 20 czerwca 1929).

Wst ę p.

Węglowodory szeregu parafinowego, jak wskazuje ich nazwa — są to ciała bardzo odporne na działanie czynników fizycznych i chemicznych. Jednakże dzięki temu, że stanowią one produkty wyjściowe do otrzymywania całego szeregu bardzo ważnych związków z punktu widzenia teoretycznego i praktycznego, już od dawna na przeróżnych drogach, bądź fizycznych (kracking) bądź chemicznych (chlorowanie, utlenianie i t. d.) były przedmiotem licznych badań, zmierzających do przerobienia ich na ciała łatwiej ulegające przemianom chemicznym.

To zainteresowanie potęguje występowanie wielkiej ilości węglowodorów w postaci gazów ziemnych i ropy naftowej.

Racjonalna przeróbka gazów ziemnych stanowi dotąd prawie nierozwiązane zagadnienie, toteż olbrzymie ilości gazów ziemnych idą zupełnie nieużytecznie w powietrze.

Zdążając konsekwentnie w kierunku rozwiązania poruszonego zagadnienia, należałoby dążyć przede wszystkim do spolimeryzowania gazowych węglowodorów na ciała ciekłe za pomocą lub bez pomocy katalizatorów, celem uzyskania naprzykład produktów płynnych, nadających się do napędu motorów spalinywych i t. d.

Jednym z najczynniejszych katalizatorów, używanych w przemianach węglowodorów ali-

fatycznych nienasyconych i cyklowych jest chlorek glinowy.

Działanie chlorku glinowego na węglowodory było studjowane już stosunkowo bardzo dawno. Friedel i Crafts (1877) z mieszaniny benzolu i chlorku metylu w obecności chlorku glinowego otrzymali toluol.

Analogicznie otrzymano szereg pochodnych benzolu.

W późniejszych studjach Friedela i Gorgena (1) badano kwestję działania chlorku glinowego na węglowodory alifatyczne, przy czem stwierdzono, że heksan pod wpływem chlorku glinowego ulega rozbiciu w temp. 350° tak, że kolejno następowało odszczepianie się grupy metylowej i zastąpienie jej przez wodór. W ten sposób powstawał pentan, a później butan. Jako produkt uboczny powstawała w tej reakcji brunatna ciecz, połączenie chlorku glinowego z resztami organicznymi. Działając na nią wodą otrzymano węglowodory, bogate w węgiel, a ubogie w wodór — oddany na zastąpienie grupy metylowej.

Już z tego najwcześniejszego badania wynika, że chlorek glinowy ma podwójną funkcję: rozbija więc i syntezuje zarazem.

Po tych badaniach następuje w literaturze fachowej znaczna przerwa. Dopiero stosunkowo niedawno, w związku z wzmocnionym zapotrzebowaniem lekkich benzyn i rozwoju metod krakowania węglowodorów — podjęto na nowo badania nad działaniem chlorku glinowego, jako

katalizatora ułatwiającego krakowanie w niższych temperaturach.

Do najstarszych prac (1913) należy patent Gray'a (2), według którego dodatek 2–5% chlorku glinowego do ciężkich olejów naftowych powodował już w temperaturze 175° kompletne krakowanie.

Zielinski i Smirnow (3) działając chlorem glinowym na heptanaften (cykloheptan) w temperaturze 140° otrzymali w dużej ilości izobutan i połączenie $AlCl_3C_4H_8$.

Grignard i Stratford (4) poddali normalny oktan działaniu bezwodnego chlorku glinowego w temperaturze 115–125°, przyczem w ciągu 8 godzin wydzieliał się gaz zidentyfikowany jako *n*-butan.

Badacze ci poddali doświadczeniu w tych samych warunkach i — oktan, cyklooktan i inne węglowodory szeregu alifatycznego i zawsze otrzymywali ten sam wynik, wydzielanie się gazu — normalnego butanu.

Schneider i Norris (5) zbadali zachowanie się *n*-heksanu i *i*-heksanu przyczem zwrócili szczególną uwagę na czystość produktów wyjściowych. Okazało się, że normalny heksan, otrzymany zwykłym sposobem z bromku propilowego, działaniem sodu reagował z chlorem glinowym w temp. pokojowej bardzo wolno, wydzielając gazowe węglowodory. Starannie oczyszczony nie reagował w analogicznych warunkach zupełnie.

i-heksan natomiast, nawet bardzo czysty, rozpada się już w temp. zwyczajnej w obecności chlorku glinowego, co autorzy dokładniej zbadali w temp. 25° i 55°. Badania wykazały zależność wprost proporcjonalną ilości rozłożonych węglodorów od ilości dodanego chlorku glinowego. Jako produkty rozkładu zostały otrzymane w połowie gazowe i płynne nasycone węglowodory, w połowie addycyjne połączenia chlorku glinowego z węglodorami.

Inny szereg prac stanowi działanie chlorku glinowego na węglowodory typu benzolu i węglowodory nienasycone, które tutaj pokrótce omówimy.

Franz Fischer (6) otrzymuje działaniem chlorku glinowego z naftalenu płynne węglowodory.

R. Allenet & Cie (7) przemienia nienasycone gazowe węglowodory, jak etylen i butylen w płynne, wprowadzając je do benzyny, w której zawieszony jest chlorek glinowy.

Gustavson (8) stwierdził, że w obecności chlorowodoru etylen reaguje z chlorem glinowym, zawieszonym w dwusiarczku węgla.

Amylen (9) na zimno daje węglowodory nasycone alifatyczne i cyklowe.

Ostatnio ukazała się praca A. Szayny (10), który badał działanie chlorku glinowego na etylen, propylen, izobutylen, okten normalny i dwuamylen. Wszystkie te węglowodory z wyjątkiem etylenu, bardzo łatwo reagowały w temperaturze 100°.

We wszystkich tych doświadczeniach stwierdza autor powstawanie produktu końcowego fazy gazowej butanu. Wynik ten wskazywałby na wyjątkową odporność butanu na działanie chlorku glinowego. Analiza produktów ciekłych powstałych w doświadczeniach wykazała istnienie węglodorów nawet składu C_6H_x . Badanie autora potwierdza skład połączenia addycyjnego, podany przez Gustavsona, jako $AlCl_3C_4H_x$.

Z przedstawionych powyżej danych niezbić wynika, że działanie chlorku glinowego jest dwojakie: rozbijające (krakujące) i budujące drobne — nawet do wielkości C_{16} (11).

Wszystkie opisane doświadczenia odbywały się w temperaturze niższej od 175°. Badań dotyczących działania $AlCl_3$ w wyższych temp. nie napotykamy nigdzie w literaturze.

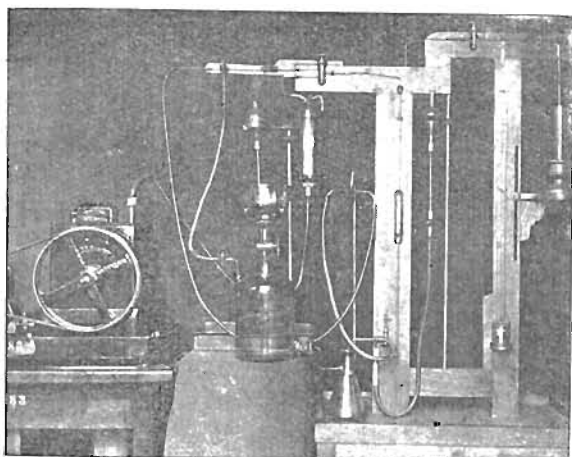
Z omówionego powyżej wynika, że dotąd żadne badania nad działaniem chlorku glinowego na pierwsze człony szeregu parafinowego nie były wykonane. Przedmiot zagadnienia wymaga zupełnie innego doświadczalnego traktowania, ponieważ wszystkie te węglowodory w zwyczajnych warunkach są gazami. Uzupełnienie tej luki ma stanowić niniejsza praca.

A) Część doświadczalna.

I. Metody otrzymywania produktów wyjściowych.

a) Otrzymywanie metanu.

1) Do szeregu pierwszych doświadczeń użyto metanu otrzymanego z gazów ziemnych Małopolski Zachodniej. Oczyszczano go przez frakcjonowaną dystylację, w temperaturze skroplonego powietrza w przyrządzie specjalnie do tego celu skonstruowanym, w II. Instytucie Chemicznym.



Rys. 1. Ogólny widok aparatu do frakcjonowanej dystrylacji w niskich temperaturach.

2) Do dalszych eksperymentów posługiwano się metanem otrzymywanym (12) według Mosera z węgliku glinu, stosując metodę oczyszczania podaną przez W. Kemulę (13).

3) Końcowe dwa doświadczenia wykonano z metanem handlowym z Fmy. Fritz Hamm Düsseldorf z bomby stalowej (ciśnienia 160 atm).

b) Otrzymywanie etanu:

Etan otrzymano metodą elektrolityczną z octanu potasu według L. Mosera (14).

c) Otrzymywanie propanu.

Propan otrzymano z handlowego jodku propylowego od Fmy. Schering-Kahlbaum, metodą polegającą na działaniu pomiedziowanego cynku na mieszaninę jodku i alkoholu propylowego, według Gladstone'a i Tribe'a (15).

d) Otrzymywanie butanu.

Butan otrzymano z jodku butylowego (Schering-Kahlbaum) również metodą Gladstone'a i Tribe'a.

e) Otrzymywanie *i*-butanu.

i-butan otrzymano metodą Gladstone'a i Tribe'a z jodku butylowego trzeciorzędowego.

1) Od 1—12-go doświadczenia użyto jodku Schering-Kahlbauma, Berlin.

2) Od 13—18-go doświadczenia użyto jodku E. De Haen, Seelze.

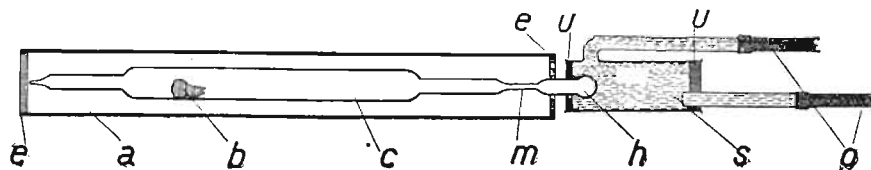
Ostatnie trzy węglowodory t. j. propan, butan i *i*-butan otrzymano metodą Gladstone'a i Tribe'a, przez działanie cynku pomiedziowanego na jodki alkilowe, ponieważ ta metoda

okazała się najlepszą z szeregu innych i dawała najwyższe wydatki.

Oczyszczenia propanu i obu butanów wykonano przez kilkakrotnie frakcjonowanie ich w temperaturze stałego CO_2 w roztworze eteru (-80°).

II. Bezwodny chlorek glinowy.

Do pierwszych doświadczeń używano bezwodnego handlowego chloru glinowego, który świeżo oczyszczano drogą żmudnych operacji przez sublimację w próżni. Czynności te wykonano w sposób następujący: chlorek glinowy, zatopiony w ampułce szklanej, umieszczono w rurze szklanej jenańskiej. Jeden koniec tej rury posiadał wydęcie w kształcie ampułki (*h*), drugi zaś rurkę wąską z odpowiednim przeżęciem, służącym do późniejszego zatapiania.

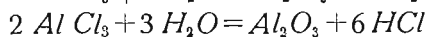
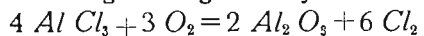


Rys. 2. Schemat urządzenia do sublimacji — chloru glinowego.

Tak przygotowaną rurę łączono z pompą olejową Pfeiffera i ogrzewano na całej długości przez jedną godzinę w piecu gazowym do temperatury 120° . Następnie pod próżnią (0.4 mm) zatopioną rurę odłączano, silnie wstrząsano ją celem rozbicia ampułki z chlorem glinowym (*b*) i umieszczano ponownie w piecu gazowym. Na kulistą część wystającej z pieca ampułki (*h*), nakładano specjalną chłodnicę wodną (*S*) a rurę ogrzewano do temperatury $220\text{--}250^\circ$. W tych warunkach chlorek sublimował do chłodzonej ampułki. Po przesublimowaniu wystarczającej ilości chloru glinowego (około $0.2\text{--}0.3\text{ g}$) rurę ziębiono i otwierano pod próżnią celem usunięcia ewentualnie powstałych gazów jak: chlorowodoru, chloru i t. p. Otrzymany w ten sposób chemicznie czysty chlorek glinowy odtapiano wraz ampułką w miejscu (*m*).

Ponieważ jak się okazało na samym wstępie pracy otrzymany w ten sposób chemicznie czysty chlorek glinowy zostawał w rurach reakcyjnych częściowo uwadniany, a jak wiadomo uwodniony posiada zupełnie odmienne

własności chemiczne i fizyczne, aniżeli bezwodny, to też nie nadawał się zupełnie do naszych celów. Wszelkimi zaś stosowanymi środkami nie dawało się ilościowo usunąć śladów wilgoci (ew. drobnych ilości tlenu) tem samem nie dało się usunąć możliwości reagowania chlorku glinowego w myśl wzorów:



Zarzucono więc te żmudne operacje oczyszczania chlorku glinowego, jako mijające się z celem.

Następne doświadczenia przeprowadzone były z bezwodnym chlorkiem glinowym sublimowanym fabrycznie (A. Wacker — Monachjum), który zatapiano ze specjalnymi ostrożnościami w ampułkach.

Równocześnie dodawano do rur reakcyjnych glinu metalicznego w ilości 0.10—0.15 g. Dodawanie glinu metalicznego do rury reakcyjnej miało tę zaletę, że powstały skutkiem ewentualnych śladów wilgoci chlorowodor i chlor atakują glin metaliczny, wytwarzając nowy chlorek glinowy, jak gdyby „in statu nascendi”. W ten sposób unikano bezpośredniego działania wolnego chloru i chlorowodoru na węglowodory w rurze reakcyjnej.

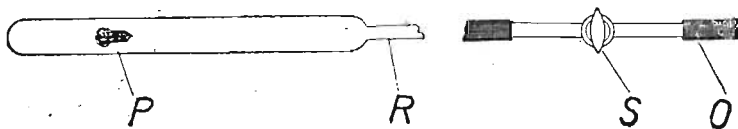
III. Przygotowanie i napełnianie gazami rur reakcyjnych.

Wszystkie doświadczenia wykonane były metodą statyczną w zatopionych rurach szklanych. Używano rur jenajskich ze szkła trudnego topliwego (t. zw. Geraetglas z czerw. paskiem).

Wymiar rur:

długość około 50 cm
średnica „ 1.8—2.0 cm
objętość „ 150 cm

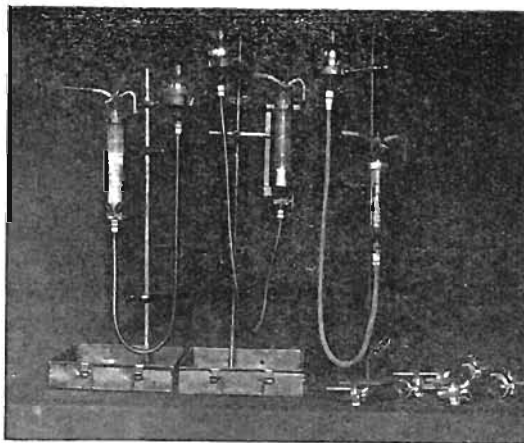
Do jednego końca rury przytapiano wąską rurkę (*R*) o średnicy 6 mm z takiego samego szkła. Do wnętrza rury wprowadzano glin metaliczny i zatopioną ampułkę (*P*) z chlorkiem glinowym, a następnie zatapiano drugi koniec rury. Tak przygotowaną rurę reakcyjną łączono przy pomocy próżniowego węża gumowego (*O*)



Rys. 3.

z aparaturą służącą do napełniania rur gazami i pompą Pfeiffera. Następnie ogrzewano rurę ostrożnie pod próżnią na całej długości płomieniem palnika motylkowego, przez pół godziny.

Napełnianie rur gazem odbywało się, jak to widać na rysunku 5 następująco: rurę reakcyjną wraz z kurkiem łączono z pipetą, opatrzoną kurkiem trójdrożnym i naczyniem poziomowym. Pipeta ta okazała się nadzwyczaj wygodną jako gazometr do przechowania gazu, a zwłaszcza do przeczucania gazów do rur reakcyjnych, jak i do szybkiego i ilościowego przenoszenia gazów do aparatów analitycznych.

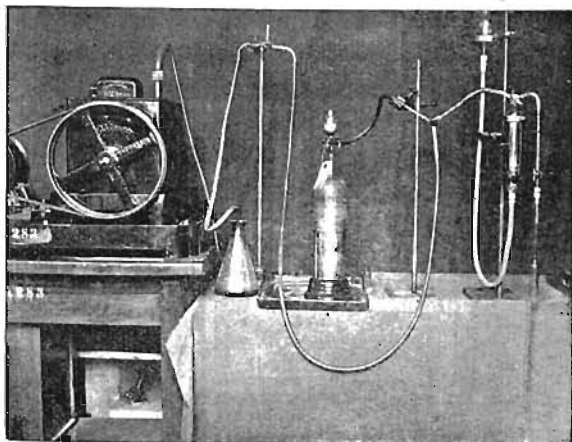


Rys. 4 przedstawia kilka takich pipet z kurkami trójdrożnymi różnej wielkości w specjalnych uchwytach metalowych. Pipety sporządzone zostały przez firmę Greiner & Friedrichs (Stützerbach), według naszego rysunku. Jedna z takich pipet (*O*) widoczna jest na schematycznym rysunku 8.

Drugi wylot pipety mógł być połączony przez odpowiednie przekręcenie kurka trójdrożnego z gazometrem dzwonowym (wypełnionym rtęcią o pojemności 1 litra) lub z pompą olejową. Po dokładnem opróżnieniu rury reakcyjnej z powietrza, oraz całej aparatury (rys. 5) wprowadzano przez odpowiednie przekręcenie kurków przy pomocy pipety 10—15 cm³ gazu do rury reakcyjnej i następnie ponownie ewakuowano. Czynności te powtarzane dwukrotnie miały na celu przepłókanie rury reakcyjnej gazem.

Następnie wprowadzano z gazometru większą ilość gazu do pipety i podnoszono naczynie poziomowe, uzyskując w ten sposób zwiększenie ciśnienia w pipecie (około 50 cm słupa Hg), a przy szybkim skręceniu kurka trój-

drożnego łączono pipetę z rurą reakcyjną, napędzając ją równocześnie gazem. Przez wyrównanie poziomu rtęci w pipecie i naczyniu poziomym i przestawienie odpowiedniego kurka odcinano gaz w rurze pod ciśnieniem atmosferycznym.



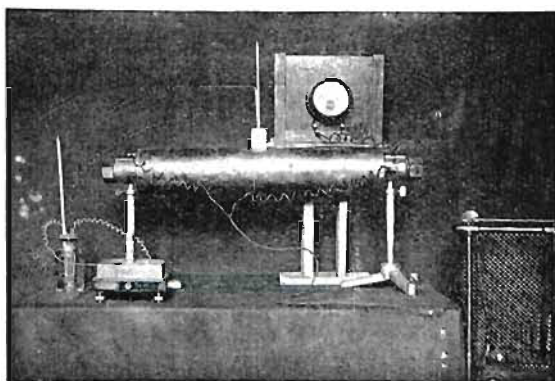
Rys. 5.

Zatapianie rury reakcyjnej natrafiało na duże trudności z powodu osadzania się warstewki węgla w miejscu zatapiania, powstałej przez rozkład węglowodorów wobec wysokiej temperatury topnienia używanego szkła, co zmuszało do zastosowania szczególnych zabiegów i koniecznych ostrożności.

Przed wprowadzeniem rury do pieca, silnie nią wstrząsano celem rozbicia znajdującej się wewnątrz ampułki z chlorkiem glinowym.

IV. Piec elektryczny.

Piec własnej konstrukcji składa się z żelaznej rury grubościennej analogicznie jak w piecu kanonowym. Dookoła rury biegło około 160 m



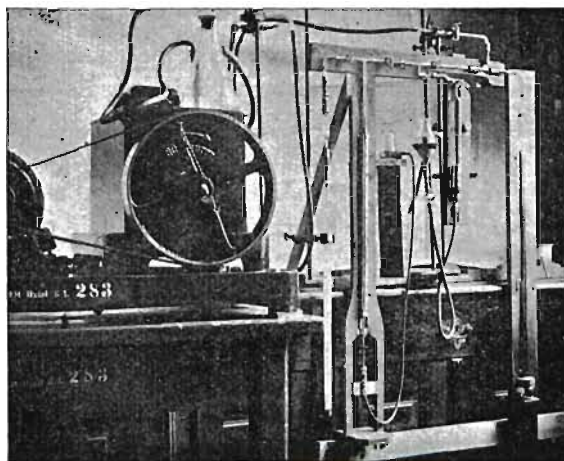
Rys. 6. Elektryczny piec reakcyjny.

dru tu nikielinowego, nawiniętego w dwu warstwach na azbeście w ten sposób, że można było używać połowy albo całej jego długości. Rura była otoczona płaszczem mosiężnym izolowanym od uzwojenia ziemią okrzemkową. Izolowany otwór w środkowej części pieca umożliwiał wprowadzenie termoelementu. W niniejszej pracy używano pieca w zakresie temperatur od 120—500°, a regulowanie skuteczniano przy pomocy opornicy uwidocznionej na rycinie 6. Wahania temperatur wynosiły $\pm 3^\circ$.

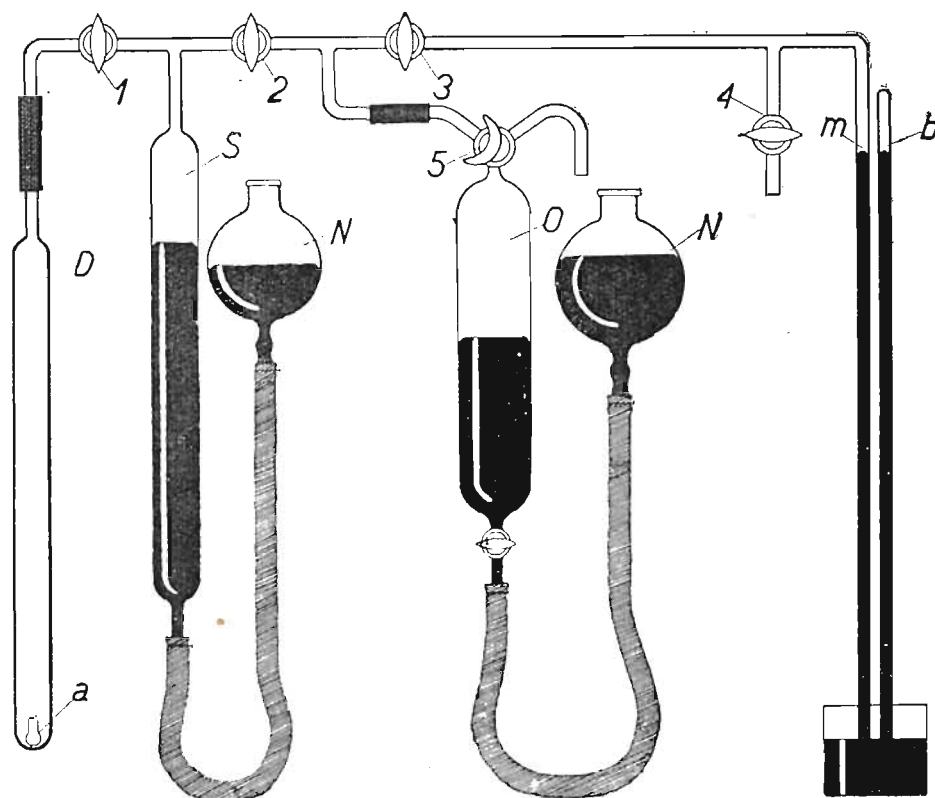
V. Aparatura do przenoszenia gazów z rur reakcyjnych.

Do przenoszenia gazów przereagowanych z chlorkiem glinowym w piecu elektrycznym używano aparatury w zestawieniu przedstawionem na rysunku 7, oraz schematycznym rysunku 8.

Zwężenie reakcyjnej rury, której koniec kapilarny poprzednio ostrożnie zarysowano nożem do cięcia szkła, łączono przy pomocy węża próżniowego z aparaturą (przed kurkiem 1), połączywszy aparaturę przy kurku 4 z pompą olejową ewakuowano całą aparaturę, przekracając odpowiednio kurki 1, 2, 3, 5, i obniżwszy naczynie poziomowe urządzenia (S), służącego do przepompowywania gazów z rury reakcyjnej, jakoteż naczynie poziomowe pipety z kurkiem trójdrożnym (O). Śledzenie stanu rozrzedzenia w aparaturze umożliwiała rurka manometryczna (M) przez porównanie z barometryczną rurką (B). Następnie zamykano kurek 2 i 3, odłamywano zarysowany koniec kapilary i przez kilkakrotne odpowiednie przestawienie kurków (2 i 3), obniżanie



Rys. 7.



Rys. 8.

i podwyższanie naczyń poziomych można było prawie ilościowo wprowadzić gaz do pipety (O),

VI. Analiza gazów.

Analizy gazów dokonywano w aparacie, opisanym przez Czako, dostarczonym przez firmę H. Göckel w Berlinie.

B) Opis dokonanych doświadczeń.

Doświadczenie z metanem:

Wstępne próby wykonano z metanem jako węglowodorem najtrwalszym i najodporniejszym na działanie czynników fizycznych i chemicznych.

Celem przeprowadzenia możliwie większej ilości gazu przez przestrzeń reakcyjną, zestawiono odpowiednio aparaturę na zasadzie przepływu gazu. Jednakże w niższych temperaturach, leżących znacznie poniżej temperatury krytycznej chlorku glinowego żadna reakcja nie zachodziła. Podwyższenie temperatury natomiast znacznie zwiększało prężność pary chlorku glinowego, powodowało jego sublimację, czego następstwem było zatykanie przewodów stałym chlorkiem glinowym. Należało

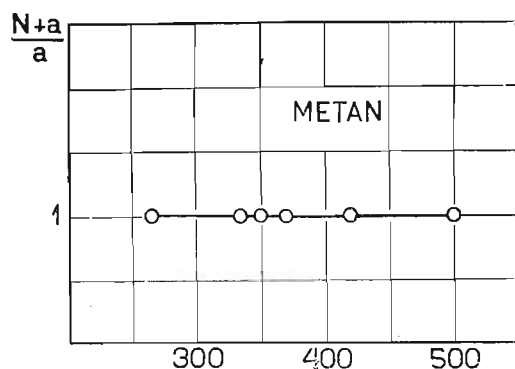
więc porzucić metodę przepływu i zwrócić się do metody statycznej. Wszystkie doświadczenia następne były wykonane w aparaturze opisanej poprzednio w części praktycznej.

Doświadczenie 1 (tab. I), dokonane z metanem otrzymanym z gazu ziemnego przez frakcjonowaną dystalację wykazuje, że gaz ogrzewany w ciągu 8 godzin nie ulega zmianie w temperaturze 265°. Z podniesieniem temperatury o 70° (doświadczenie Nr. 2) również żadnej zmiany w składzie węglowodorów nie zaobserwowano. Zaobserwowano natomiast powstawanie znacznej ilości chlorowodoru, który powstawał prawdopodobnie skutkiem rozkładu chlorku glinu w obecności śladów wilgoci. Celem związania chlorowodoru dodawano następnie do każdego naczynia opilek metalicznego glinu. Skuteczność dodawania metalicznego glinu jest od razu widoczna z doświadczenia Nr. 3, tab. I, gdzie zawartość chlorowodoru spada bardzo znacznie. Doświadczenie to przeprowadzone w temperaturze jeszcze wyższej niż w doświadczeniu Nr. 3 wykazało, że również i w temperaturze 350° zmiana składu nie nastąpiła.

Zmiana składu chemicznego gazu w przestrzeni reakcyjnej, o ile nawet nastąpiłoby czę-

ściowe rozbitcie drobin metanu, a nie powstałby przytem wolny wodór, albo wyższy węglowódór nie dałaby się zaobserwować na drodze analitycznej — wynika to bowiem z metody analizy gazów. Dałaby się ona zaobserwować jedynie manometrycznie, aparatura stosowana jednakże takiego urządzenia nie posiadała.

Doświadczenie Nr. 4 wykazało już nieznaczną zmianę składu fazy gazowej. Powstał bowiem wodór w ilości około 2%. Następne



Wykres I.

doświadczenia Nr. 5 i 6 wykazały, że z podwyższeniem temperatury ilość powstałego wodoru wzrasta linijowo, przyczem w wyższych temperaturach (około 500°) powstaje częściowo węgiel który osadza się na ścianach.

W ten sposób w szeregu przeprowadzonych doświadczeń wykazano, że synteza wyższych węglowodorów w fazie gazowej nie następuje. Jedynie w temperaturze powyżej 370° następuje wydzielenie wodoru, a w temperaturze około 500° wydzielenie węgla. Wykres 1. Tabl. 1.

Doświadczenia z etanem.

O ile przy doświadczeniach z metanem, jako pierwszym członem szeregu zmiana składu następowała jedynie przez rozbitcie drobin metanu na wodór i węgiel, o tyle przy wyższych węglowodorach należałoby się spodziewać ewentualnie oprócz pęknięcia wiązania (C—H) również i wiązań (C—C), co prowadziłoby do powstania węglowodorów niższych.

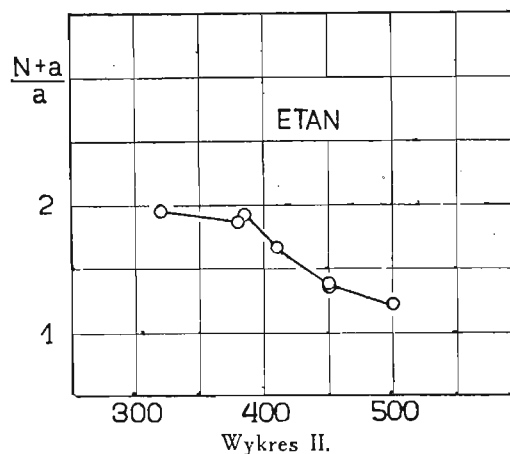
T A B L I C A 1.

M E T A N							
L. p.	No. dośw.	Czas trwania reakcji Godz.	Temp. reakcji	$\frac{N+\alpha}{a}$	H ₂ %	HCl %	U w a g i
1	do 1	—	—	1.045	—	—	
2	1	8	265	1.026	—	1.52	
3	do 2	—	—	1.029	—	—	
4		—	—	1.036	—	—	
5	2	20	335	1.024	—	18.66	
6		20	335	1.031	—	17.98	
7	do 3	—	—	1.001	—	—	
8		—	—	1.000	—	—	
9		—	—	1.000	—	—	
10	3	72	350	1.004	—	5.61	
11		72	350	1.000	—	3.94	
12		72	350	1.001	—	4.07	
13	do 4	—	—	1.001	—	—	
14		—	—	1.002	—	—	
15		—	—	1.002	—	—	
16	4	120	370	1.000	2.06	0.28	
17		120	370	1.000	1.75	0.28	
18	do 5 i 6	—	—	1.035	—	—	
19	5	40	500	1.000	22.74	—	
20		40	500	1.000	23.16	—	
21	6	40	420	1.000	12.31	0.52	Węgiel
22		40	420	1.000	12.37	0.51	

Metoda analizy gazów pozwala określić jaki jest dany węglowodór, o ile on składa się z jednego rodzaju drobin. Natomiast analiza mieszaniny węglowodorów przez spalanie daje nam wynik przeciętny. Np. równodrobinowa mieszanina metanu i propanu po spaleniu da ten sam wynik, co i ta sama objętość czystego etanu w tych samych warunkach.

Mając tę trudność na względzie, będziemy określali wyniki analizy gazów przez podanie przeciętnej ilości węgla węglowodorów, traktując daną ich mieszaninę jako jeden węglowodór. Celem przedstawienia przeciętnego składu gazu, używamy w naszych rozważaniach wyrażenia $\frac{N+a}{a}$, przyczem N oznacza przyrost objętości po spaleniu węglowodoru, a — pierwotną jego objętość. Wyrażenie to określi nam, jakiemu średnio węglowodorowi odpowie skład gazu przereagowanego.

na ścianach znaczna ilość substancji mazistych i węgla. Tablica 2.



Doświadczenie z propanem.

Podobnie jak przy etanie, nieznaczny rozkład następuje już w temperaturze 320°. Dopiero

T A B L I C A 2.

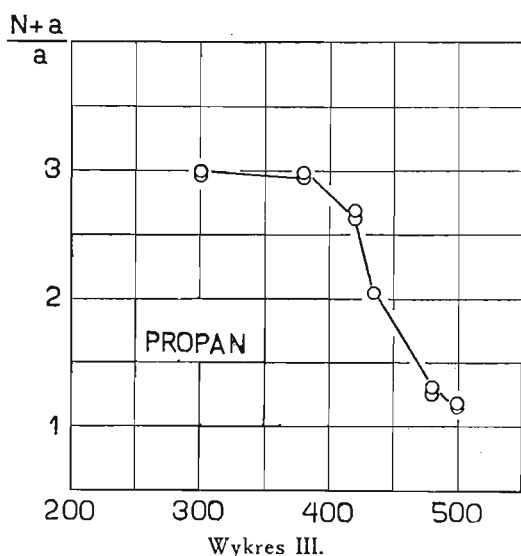
E T A N							
L. p.	No. dośw.	Czas trwania reakcji godz.	Temp. reakcji	$\frac{N+a}{a}$	H ₂ %	HCl %	U w a g i
23	do 1-10	—	—	2.003	—	—	
24		—	—	2.001	—	—	
25	1	72	320	1.947	—	0.00	
26		72	320	1.951	—	0.63	
27	2	40	380	1.877	17.57	0.00	
28		40	380	1.881	17.24	0.00	
29		40	380	1.848	17.18	0.00	
30	5	40	385	1.926	16.01	0.00	
31		40	385	1.936	16.07	0.00	
32	8	40	500	1.217	0.80	3.57	subs. maziste i węgiel.
33	9	40	410	1.661	5.22	7.09	subs. olei. mazis. i węgiel.
34	10	40	450	1.397	4.00	3.52	
35		40	450	1.366	3.30	3.30	sub. olei. mazis. i węgiel.

Analogicznie do metanu przeprowadzono szereg doświadczeń z etanem. W temperaturze 320° rozkład etanu następuje już chociaż nieznacznie (dośw. Nr. 1, tabl. 2). Dopiero powyżej temperatury 390° następuje coraz silniejszy rozkład etanu (dośw. 2, 5, 9, 8, 10). Przebieg rozkładu oddaje wykres II. W temperaturze 410° powstają na ścianach rury reakcyjnej substancje oleiste obok substancji podobnych do smoły i węgla. W temperaturze 500° osiada

powyżej 350° następuje znaczny rozkład propanu (wykres III i tabl. 3). Substancje oleiste pojawiają się już w temperaturze 320°. Stałe w 380°. Węgiel wydziela się już w temperaturze 420°.

Doświadczenie z *n*-butanem i *i*-butanem.

Szczególne zainteresowanie stanowiła seria doświadczeń z normalnym i z *i*-butanem, po-



Ciało stałe było koloru jasnego o wyglądzie podobnym do parafiny. Przypuszczenie więc, że reakcja syntezy musi iść w niskich temperaturach ma w powyższym swe potwierdzenie. Wydzielanie węgla następuje już w temperaturze 380°. Tabl. 4 i 5.

Porównując krzywe, charakteryzujące stan równowagi układów dla metanu, propanu, etanu, *n*-butanu i *i*-butanu widzimy, że trwałość węglowodorów z wzrostem ilości węgla w łańcuchu maleje.

Charakterystycznym jest, że powyżej temperatury 380° — około krytycznej temperatury chlorku glinowego — następuje załamanie krzywych, wskazujące na silny rozkład drobin. Należałoby więc uważać, że powyżej temperatury

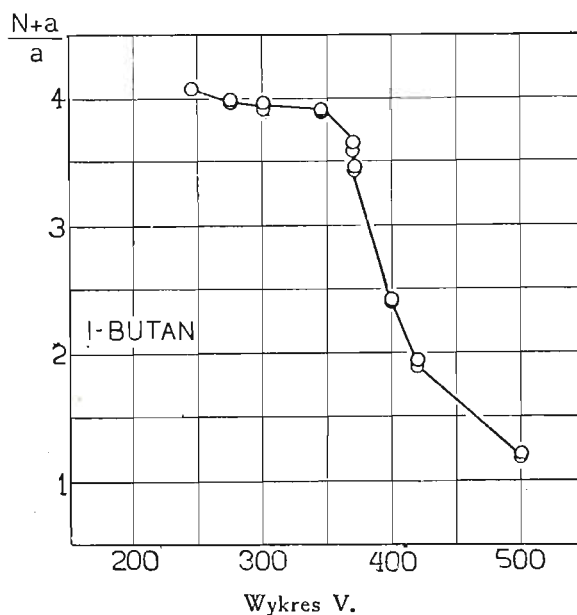
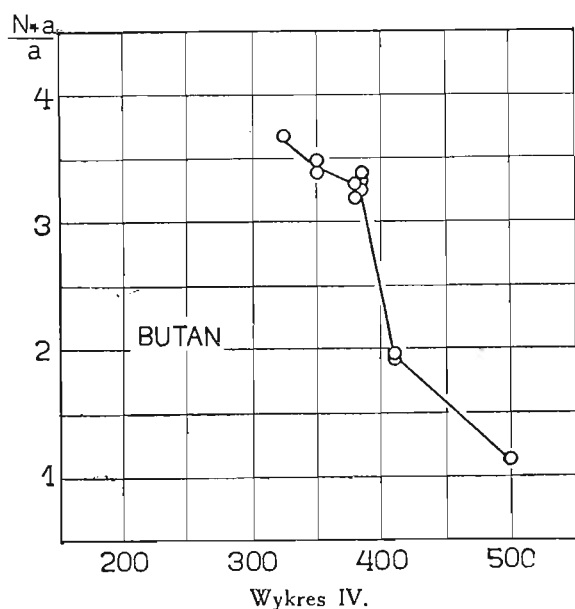
TABLICA 3.

P R O P A N							
L. p.	No. dośw.	Czas trwania reakcji Godz.	Temp. reakcji	$\frac{N+a}{a}$	H ₂ %	HCl %	U w a g i
36	do 1—7	—	—	3.008	0.27	—	
37	1	40	380	2.968	2.50	5.09	subs. oleiste i stałe
38		40	380	2.963	2.31	3.34	" " "
39	2	40	300	2.981	2.49	3.55	ślady subs. oleistych
40		40	300	2.984	2.50	2.97	" " "
41	3	40	500	1.193	5.57	3.63	
42		40	500	1.183	5.25	3.75	
43	4	40	435	2.048	2.65	4.69	subs. mazist. i węgiel.
44		40	435	2.047	2.65	4.47	
45	5	40	380	2.991	2.11	2.78	subs. oleiste.
46		40	380	2.964	2.12	2.86	
47	6	40	480	1.300	6.09	3.29	subs. mazist. i węgiel.
48		40	480	1.259	5.18	3.37	
49	7	40	420	2.636	3.76	4.10	małe ilości węgla.
50		40	420	2.689	3.83	2.73	" " "

nieważ zachodzi tutaj różnica w budowie drobin. Obraz oddający przebieg rozkładu tych gazów dają wykresy IV i V. Przebieg tych krzywych świadczy, że trwałość *i*-butanu jest większa do temperatury 380° aniżeli trwałość *n*-butanu. Powyżej tej temperatury oba te gazy zachowują się podobnie. Rozpad *i*-butanu zaczyna się już w temperaturze 245°, przyczem poraz pierwszy stwierdzono syntezę w fazie gazowej (dośw. 17) ciekłej i stałej jednocześnie.

380° chlorek glinu działa wyłącznie krakująco. W niższych natomiast temperaturach jednocześnie krakująco i syntezująco.

Zaobserwowano katalityczne działanie węgla, wydzielonego przy zatapianiu rury, na rozkład węglowodoru, ponieważ osadzanie się nowego węgla z reakcji zaczynało się od miejsca zatapiania, co potwierdza spostrzeżenie Smoleńskiego (17).



TABLICA 4.

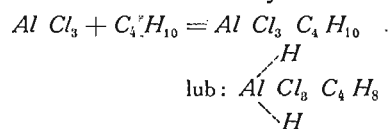
n - B U T A N							
L. p.	No. dośw.	Czas trwania reakcji Godz.	Temp. reakcji	$\frac{N+a}{a}$	H ₂ %	HCl %	U w a g i
51	do 1-13	—	—	4.004	—	—	
52	1	40	385	3.314	0.28	5.03	sub. olej. mazist. węgiel
53		40	385	3.250	0.28	4.52	" " " "
54	4	40	380	3.174	40.00	0.47	subs. olej. stałe i ślady węgla.
55	6	24	410	1.915	00.00	4.00	subs. maziste i węgiel
56		24	410	1.957	00.00	4.46	" " "
57	7	24	350	3.386	5.66	1.41	sub. olej. i stałe.
58		24	350	3.485	5.83	1.30	" " "
59	8	24	500	1.223	1.42	1.38	sub. maziste, węgiel.
60		24	500	1.213	2.24	1.09	" " "
61	10	24	325	3.673	10.08	1.80	
62	11	24	385	3.355	1.63	6.44	sub. olej. maziste węgiel.
63		24	385	3.380	1.16	6.99	" " " "
64	13	40	380	3.301	0.95	5.30	sub. maziste węgiel.

Interpretacja otrzymanych wyników.

Wyniki doświadczeń tej pracy, widoczne z otrzymanych tablic i wykresów, są zgodne z klasycznymi doświadczeniami Friedela i Crafts'a, nie zaobserwowano bowiem z wyjątkiem jednego przypadku, tworzenia się w fazie gazowej wyższych węglowodorów aniżeli produkty wyjściowe.

Celem wytlumaczenia powstawania węgla

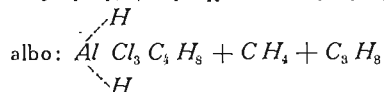
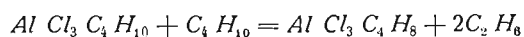
i oleistych cieczy, należy przypuścić, że połączenie addycyjne chlorku glinowego z danego rodzaju drobiną jest tutaj czynnikiem który uwodornia wiązania (C—C), atakując je. Mechanizm tej reakcji możnaby przedstawić np. w przypadku butanu schematycznie tak:



T A B L I C A 5.

i - B U T A N							
L. p.	No. dośw.	Czas trwania reakcji Godz.	Temp. reakcji	$\frac{N+a}{a}$	H ₂ %	HCl%	U w a g i
65	do 7	—	—	4.004	0.49	—	
66	7	40	500	1.219	0.58	—	sub. maziste węgiel
67		40	500	1.195	0.73	0.41	" " "
68	do 8—9	—	—	3.936	0.69	—	
69		—	—	3.955	0.53	—	
70	8	70	382	3.442	0.27	2.81	sub. maziste
71		70	382	3.459	0.52	2.21	" "
72	9	50	420	1.893	1.06	1.35	sub. maziste. węgiel
73		50	420	1.955	1.25	3.05	" " "
74	do 13—18	—	—	4.13	0.54	—	
75	13	40	345	3.913	3.31	0.97	sub. oleiste stałe
76		40	345	3.921	3.25	0.85	" " "
77	14	40	380	3.592	1.46	0.85	sub. maziste węgiel
78		40	380	3.647	1.82	1.18	" " "
79	15	40	300	3.944	3.19	2.72	
80		40	300	3.954	3.46	2.95	
81	16	40	275	3.988	6.44	0.28	sub. oleiste
82		40	275	3.999	6.58	0.64	" "
83		40	275	3.963	5.57	0.00	" "
84	17	200	245	4.049	6.30	1.13	sub. oleiste, stałe (ciało kry-
85		200	245	4.067	6.37	1.31	stalicz. zupełnie bezbarwne)
86	18	40	400	2.432	2.59	2.49	sub. maziste węgiel
87		40	400	2.427	2.42	2.33	" " "

Związek ten z łatwością oddaje wodór przy napotkaniu innej drobiny w sposób następujący:



Powstały propan znów może ulec rozbięciu i t. d.

Uwodarnia zawsze związek ($Al Cl_3 C_4 H_{10}$) nawet o ile już częściowo oddał wodór innemu związkowi tak długo, aż nie wydzieli się węgiel, który już nie może tworzyć połączenia z chlorkiem glinowym. Wolna drobina $Al Cl_3$ łączy się dalej z drobiną węglodoru i t. d.

W toku doświadczeń rzeczywiście wykazano, że powstaje cienka warstewka węgla tem grubszą, im w wyższej temperaturze reakcja się odby-

wała. Doświadczenie z *i*-butanem Nr. 9 (w temperaturze 420°) i Nr. 7 (w temperaturze 500°) wykazują gruby nalot węgla w rurze reakcyjnej. W dośw. Nr. 13 (temperatura 345°) powstają ciała stałe, konsystencji smolistej i brunatna ciecz. Natomiast w dośw. Nr. 16 (temperatura 275°) powstaje tylko olej brunatny na ścianach.

Podany więc schemat reakcji znajdowałby w powyższem swoje uzasadnienie.

Wnioski.

1. Krzywe w dajagramatach $\frac{N+a}{a}$ i t dla etanu, propanu, *n*-butanu, i *i*-butanu w granicach badanych temperatur 250—500° wykazują jedno wybitne załamanie.

2. Załamanie to dla wszystkich wymienionych węglowodorów leży w temperaturach około 370–390°.

3. Odporność węglowodorów na działanie chlorku glinowego maleje z wrostem ciężaru drobinowego.

4. W temperaturach niskich zauważono nieznaczny syntezę wyższego węglowodoru z izobutanu w temperaturze 245°.

5. Powyżej temperatury 370° działanie chlorku glinowego jest wyłącznie krakujące (rozbijające drobinę).

Bibliografia.

1. N. Friedel et A. Gorgen, Comptes Rendus. **127**, 590 (1898). Chem. Zentr. 1898. II. 1084.
2. Pat. am. 1193540 i 14762219.
3. Brennstoff-Chem. **6**, 249 (1925).
4. Matières Grasses 216, 7491 (1926).
5. Brennstoff-Chem. **8**, 157, (1927).
6. Pat. niem. 299134.
7. Pat. niem. 402990.
8. J. prakt. Chem. **34**, 161, (1886) Aschau Ann. 324, 23, (1902).
9. Engler-Routula, Ber. **42**, 4613, (1909).
10. Przemysł Chemiczny **12**, 637 (1928).
11. A. Szayna loc. cit.
12. Moser Die Reindarstellung von Gasen, str. 128.
13. Przemysł Chemiczny **12**, 411 (1928).
14. Moser loc. cit. str. 133.
15. Ber. **6**, I. 202, 454. II. 1253 (1873). — Otto J. Gasb. u. Wasservers. **63**, 203 (1920).
16. E. Czako, Beiträge zur Kenntniss natürlicher Gasausstroemungen Karlsruhe (1913).
17. Przemysł Chemiczny **12**, 285 (1928).
18. Engler Höfer, Das Erdöl IV, str. 214.
19. E. Ott, Neue gasanalytische Apparate. Gas. u. Wasserfach **15** (1926).

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurden die ersten Kohlenwasserstoffe der gesättigten Reihe statistischen Versuchen im geschlossenen Rohr unterzogen, um die Wirkung von Aluminiumchlorid auf diese Kohlenwasserstoffe aufzuklären:

1. Die Diagrammkurven, welche den Volumenzuwachs in seiner Abhängigkeit von Zeit und Temperatur charakterisieren zeigen beim Aethan, Propan, *n*-Butan und *i*-Butan innerhalb der Temperaturgrenzen von 250–500° einen und nur einen ausgesprochenen Knick.

2. Dieser Knick liegt bei allen obengenannten Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von 370–390°.

3. Die Resistenz der Kohlenwasserstoffe gegenüber der Wirkung von Aluminiumchlorid fällt mit dem Wachsen des Molekulargewichtes der Kohlenwasserstoffe.

4. In tieferen Temperaturen wurde eine wenig ausgedehnte Synthese zu einem höheren Kohlenwasserstoffe bei 245° beim Izobutan beobachtet.

5. Oberhalb von 370° wirkt das Aluminiumchlorid ausschliesslich zersetzend (krackend).

II Polski Kongres Drogowy w Poznaniu.

II. Congrès polonais des constructeurs des routes à Poznań.

K. Cz. i M. M.

Prace Sekcji Technicznej.

W dniach 9 IX — 13 IX 1929 r. odbył się w Poznaniu II Polski Kongres Drogowy, którego prace w sekcji technicznej bezwzględnie zainteresują szereg gałęzi przemysłu chemicznego. Zjazd otworzył prof. M. Nestorowicz. Następnie witał Zjazd p. Min. J. Moraczewski stwierdzając, że czyni to z dużym zadowoleniem, wynikającym z tego, że administracja drogowa jest już jednolicie zreorganizowana w całym Państwie, oraz z faktu, że stan dróg w Polsce stale się poprawia. Poprawa ta następuje powoli wskutek braku środków pieniężnych, wobec czego wzywa inżynierów drogowych do wyczerpanej pracy, celem nadrobienia niedoborów finansowych, wysiłkiem intelektu. Nastąpił szereg przemówień przedstawicieli organizacji pokrewnych, przedstawiciela miasta i przedstawiciela P. W. K. Po wyborze prezydium Zjazdu, przyczem przewodniczącym honorowym wybrano p. Min. J. Moraczew-

skiego i prezydium trzech sekcji, w których odbyły się prace Zjazdu, zebranie inauguracyjne zamknięto.

Pierwszy dzień pracy sekcji technicznej, wypełniły zagadnienia dróg gruntowych, arterji komunikacyjnej, przebiegającej przez Państwo i przystosowanej na całej długości i w ciągu całego okresu rocznego do komunikacji samochodowej, dróg krzemianowych, dróg betonowych i klinkierów.

Drogami gruntowymi zajmowały się referaty:

Inż. A. Zubelewicza „Postępy w organizacji i sposobach wykonania robót przy ulepszaniu dróg gruntowych w Polsce“, który omówił techniczną stronę zagadnienia i przedstawił obszerny materiał liczbowy, wyraźnie przemawiający za zmechanizowaniem pracy przez zastosowanie odpowiednich maszyn (równacze, włoki, traktory, szufle). Prelegent stwierdził, że