

Jan Bielecki i Jerzy Ciechanowski.

Przyczynek do znajomości metody otrzymywania bezwodnika octowego bez udziału chloru i fosforu.

Contribution à la connaissance de la méthode de préparation d'anhydride acétique sans l'aide du chlore et du phosphore.

(Rzecz przedłożona na posiedzeniu Polskiego Tow. Chem. w d. 15 grudnia 1921 r.).

Bezwodnik octowy otrzymany był poraz pierwszy w r. 1852 przez Gerhardta drogą ogrzewania na łaźni piaskowej nadmiaru octanu potasowego z chlorkiem benzoylu. Metodę tę zmodyfikował następnie Gerhardt, zastępując chlorek benzoylu tlenochlorkiem fosforu, a wreszcie trójlchlorkiem fosforu. Ostatni sposób był stosowany przez czas dłuższy w celu otrzymywania bezwodnika octowego, przyczem albo działano bezpośrednio chlorkami fosforu na octany alkaliczne, głównie na octan sodowy, albo też otrzymywano oddzielnie z kwasu octowego i chlorków fosforu chlorek acetylu i dopiero z tego ostatniego i octanów alkalicznych bezwodnik octowy.

W początku XX wieku zaczynają uwidaczniać się usiłowania opracowania nowej metody otrzymywania bezwodnika octowego, któraby zapewniała dobrą wydajność tego związku i nie używała drogich preparatów fosforowych. Rezultatem tych usiłowań jest pokaźna ilość przywilejów, udzielonych przez urzędy patentowe Niemiec, Francji, Anglii i Ameryki na nowe sposoby otrzymywania bezwodników kwasów tłuszczowych wogóle, a bezwodnika octowego w szczególności.

Metody te mogą być podzielone na następujące grupy zasadnicze, zależnie od ciał biorących udział w reakcji:

- 1) z trójlorkiem fosforu lub chlorkiem acetylu ¹⁾,
- 2) z chlorem i siarką ²⁾,
- 3) z chlorkami siarki ³⁾,
- 4) z innemi chlorowcami ⁴⁾,
- 5) z chlorkiem benzylidenu lub benzenyłu ⁵⁾,
- 6) z bezwodnikami kwasów nieorganicznych ⁶⁾,
- 7) z octanami aldehydów alifatycznych ⁷⁾.

¹⁾ R. Anschütz, Über die Anhydridbildung bei einbasischen und bei zweibasischen Säuren, Ann. 1884, **226**, 1. — Ber. **17**, 1281.

²⁾ Th. Goldschmidt, Verfahren zur Darst. von Fettsäureanhydriden, insbes. Essigsäureanhydrid, Chem. Zentr. **1910**, II, 1999. — Th. Goldschmidt, Zus. Pat. No 222336. Verfahren zur Gewinnung von Essigsäureanhydrid aus Acetaten, Chem. Zentr. **1912**, I, 176.

³⁾ William Smith Denham, Chem. Zentr. **1909**, II, 1046. — Henri Kessler, Verfahren zur Darst. von Fettsäureanhydriden, insb. von Essigsäureanhydrid, aus fettsauren Salzen und Chlorschwefel, DRP. No 132605; Chem. Zentr. **1902**, II, 169. — Wallace A. Beatty, Verfahren zur Herst. organ. Säureanhydriden. DRP. No 290702, Chem. Zentr. **1916**, I, 594. — Badische Anilin u. Soda Fabr., Verfahren zur Gewinn. der Chloride u. Anhydride organ. Carbonsäuren, DRP. No 146690. Chem. Zentr. **1904**, I, 65. — DRP. No 63593, Verfahren zur Darst. von Säureanhydriden, Säurechloriden u. gechlorten Säuren der Fettreihe, Chem. Zentr. **1892**, III, 825. — DRP. No 127350, Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co., Verfahren zur Darst. von Essigsäureanhydrid, Chem. Zentr. **1902**, I, 150. — DRP. No 161882, Verein für Chem. Ind., Verf. zur Herstel. von Anhydriden der einbas. organ. Säuren. Chem. Zentr. **1905**, II, 420. — DRP. No 163103, ditto, Chem. Zentr. **1905**, II, 1300. — DRP. No 167304, ditto, Chem. Zentr. **1906**, I, 1065. — DRP. No 171787, ditto, Chem. Zentr. **1906**, II, 469. — DRP. No 210805, Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, Verf. zur Darst. von Chloriden u. Anhydriden der organ. Säuren, Chem. Zentr. **1909**, II, 79. — DRP. No 244602, Aktien Ges. für Anilin-Fabr., Verfahren zur Herst. von Essigsäureanhydrid, Chem. Zentr. **1912**, I, 1063.

⁴⁾ J. 123109, DRP. 283163, General Chemical Company at New York, Chem. Zentr. **1915**, I, 814. — DRP. 171146, Rudolf Sommer, Verfahren zur Darst. organ. Säureanhydriden, Chem. Zentr. **1906**, II, 79.

⁵⁾ A. Béhal, Préparation d'aldehydes et d'anhydrides d'acides, Compt. rend. **148**, 179–82. — A. Béhal, Préparation d'anhydrides d'acides cycliques et acycliques, Compt. rend. **148**, 648–50.

⁶⁾ Dr. Henry Dreifuss, Basel, Schweiz, DRP. 27661, Fortschr. der Farbenfabr. u. verw. Ind. Friedländer, XII, 81.

⁷⁾ DRP. 284936, Bosnische Elektr.-Aktienges. Wien, Chem. Zentr. **1915**, II, 294, Verfahren zur Darst. von Essigsäureanhydrid.

8) z solami metali alkalicznych lub ziem alkalicznych bezwodnika kwasu karbonowo-siarkowego, typu $R \cdot COO \cdot SO_2 Na$ ¹⁾.

Metody objęte punktem 1) należą do najstarszych, a niektóre z pozostałych metod posiadają jedynie wartość teoretyczną.

Naszą uwagę zwróciły metody wyszczególnione w punkcie 6), t. j. te, które stosują bezwodniki kwasów nieorganicznych. Kwas octowy nie daje się odwozić praktycznie nawet za pomocą bezwodnika fosforowego. Natomiast z octanów metali alkalicznych pod działaniem bezwodników pewnych kwasów nieorganicznych, mianowicie bezwodnika siarkowego, azotowego, lub innych tlenków azotu w obecności tlenu, można otrzymać bezwodnik octowy.

Metoda, stosująca bezwodnik siarkowy, podana jest w patencie niemieckim No 27661²⁾. Opis patentu jest jednak tak krótki i ogólnikowy, że nie daje zupełnie pojęcia o praktycznym wykonaniu tej metody.

Co do drugiej metody, polegającej na działaniu bezwodnika azotowego lub mieszaniny tlenków azotu i tlenu, względnie powietrza, na octany alkaliczne lub ziem alkalicznych w stanie suchym, lub zawieszonych w odpowiednich rozpuszczalnikach nie reagujących z bezwodnikiem octowym, to jest ona opisana w patencie niemieckim z roku 1913³⁾ i poza tym opisem żadnych innych danych, dotyczących tego sposobu, w literaturze nie znaleźliśmy. Opis patentu jest i w tym przypadku o tyle niedokładny, że nie pozwala wnioskować w jakich warunkach należy prowadzić reakcję. Co do tlenków azotu powiedziane jest tylko, że można je otrzymywać, albo rozkładając kwas azotowy przez ogrzewanie, albo żarząc pewne azotany, jak np. azotan baru lub ołowiu, albo przez działanie miedzi na rozcieńczony kwas azotowy, wreszcie syntetycznie z azotu i tlenu powietrza. Mogą więc tu widocznie być użyte: NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , nie mówiąc już o N_2O_5 , który wymieniony jest osobno w opisie patentowym. Zgodnie z tym opisem octany absorbują mieszaninę tlenków azotu i tlenu egzotermicznie,

¹⁾ DRP. 286872. Naamlose, Vennootschap, Fabriek van chemische producten, Schiedam, Holland, Verfahren zur Herst. von Anhydriden einbas. organ. Carbonsäuren, Chem. Zentr. 1915, II, 931.

²⁾ Dr. Henry Dreifuss, Basel, DRP. No 27661, Fortschritte der Farbenfabrikation u. verw. Ind., Friedländer XII. 81.

³⁾ Rich. Müller u. Deutsche Celluloid-Fabrik in Eilenburg Leipzig, DRP. No 287649, Chem. Zentr. 1915, II, 990.

przyczem tworzy się odpowiedni azotan i bezwodnik octowy, który może być oddzielony następnie przez oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem.

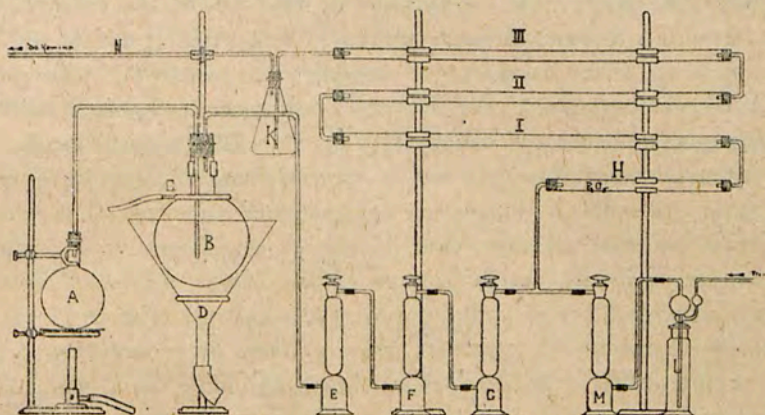
Wobec ogólnikowości opisu tej metody otrzymywania bezwodnika octowego w druku patentowym, postanowiliśmy zbadać ją bliżej celem sprawdzenia, czy rzeczywiście prowadzi ona do dobrych wydajności bezwodnika i jakie warunki reakcji najbardziej sprzyjają tworzeniu się tego związku.

Badania nasze polegały na szeregu doświadczeń, w których działaliśmy mieszaniną tlenków azotu i tlenu na suchy octan sodowy w rozmaitych warunkach.

Jako materiały wyjściowe w doświadczeniach służyły: octan sodowy bezwodny, CH_3COONa , zawsze świeżo stopiony i drobno-sproszkowany; tlen z butli stalowej, suszony kwasem siarkowym i wapnem sodowanym; mieszanina tlenków azotu, otrzymywana przez rozkład kwasu azotowego za pomocą arszeniku lub skrobi ryżowej, albo mączki kartoflanej. Wprawdzie przy użyciu kwasu azotowego i arszeniku otrzymuje się głównie czterotlenek azotu (ok. 60%) oraz trójtlenek azotu (ok. 40%), a przy działaniu kwasem azotowym na skrobię, głównie trójtlenek azotu, to jednak, przyjmując pod uwagę rozkład bezwodnika azotawego pod wpływem ciepła na tlenek i dwutlenek azotu, oraz fakt, że wobec wolnego tlenu, jaki mieliśmy zawsze w aparacie, tlenek azotu utlenia się natychmiast również na dwutlenek azotu, z drugiej zaś strony uwzględniając dysocjację czterotlenku azotu, otrzymywanego w przypadku użycia skrobi, na dwutlenek azotu, widocznem jest, że ostateczny skład otrzymanych przez nas gazów był niezależny od sposobu ich otrzymywania i w obydwu przypadkach mieliśmy do czynienia głównie z NO_2 , względnie N_2O_4 .

Nie znajdując żadnych wskazówek w opisie patentu w sprawie aparatury, zastosowaliśmy do naszych doświadczeń aparat, który przedstawiony jest schematycznie na załączonym rysunku: w kolbie (A) wytwarzały się tlenki azotu, które przechodziły stąd do trzylitrowej kolby — kondensatora par kwasu azotowego (B) — chłodzonej wodą, spływającą z otworków pierścienia (C) i uchodzącą do zlewu przez lejek (D). Z kondensatora, który był jednocześnie i rezerwoarem tlenków azotu, podtrzymującym ciągłość ich dopływu, przechodziły te gazy do trzech kolumn napełnionych chlorkiem wapnia (E), (F) i (G) oraz do rury (H), zawierającej warstwy pię-

ciotlenku fosforu i waty szklanej. Kolumny z chlorkiem wapnia oraz rura z pięciotlenkiem fosforu miały za zadanie dokładne suszenie gazów. Chociaż bowiem w doświadczeniach przytoczonych w druku patentowym miały być używane gazy mokre i w rezultacie otrzymywano nie czysty bezwodnik octowy, lecz mieszaninę jego z kwasem octowym, zawartość którego miała wynosić aż 68—69%, my postanowiliśmy używać wszystkich materiałów zupełnie suchych, aby otrzymać maksymalne wydajności bezwodnika octowego. Po przejściu przez aparat osuszający łączyły się tlenki azotu z tlenem,



który czerpany był z butli i suszony w płóćce z kwasem siarkowym (L) i kolumnie z wapnem sodowanym (M). Mieszanina gazów, składająca się z tlenków azotu i tlenu, przechodziła w końcu do systemu trzech rur reakcyjnych (I), (II) i (III), z których każda posiadała długość około jednego metra i średnicę ok. 22 milimetrów. Rury te napełnione były sproszkowanym octanem sodowym. Po wyjściu z ostatniej rury (III) gazy dostawały się do odbieralnika (K), w którym miały się skraplać ewentualne produkty reakcji. Z odbieralnika tego przez rurę (N) uchodziła reszta niezaabsorbowanych gazów do komina. Wszystkie połączenia rurek szklanych, których, niestety, nie można było uniknąć, robione były w ten sposób, że na zupełnie stykające się ze sobą końce tych rurek nałożone były grube kauczuki, pociągnięte od wewnątrz warstwą kolodjum. Połączenia takie, nie będąc wystawione na działanie wilgotnych i gorących tlenków azotu, uszczelniają nieźle. W przeciwnym razie nadzwyczaj prędko ulegają zniszczeniu i wymagają ciągłej zmiany kauczków, co w czasie prowadzenia doświadczenia sprawia wiele

trudności. Jako korków używaliśmy wszędzie zwykłych korków drewnianych, w dobrym gatunku, impregnowanych uprzednio parafiną.

Rozpoczęliśmy badania od użycia tylko jednej rury, napętnionej 90 gramami sproszkowanego octanu sodowego, przez którą przepuszczaliśmy suchą mieszaninę tlenków azotu i tlenu. Już po kilkunastu minutach od chwili rozpoczęcia przepuszczania gazów rura reakcyjna zaczęła się rozgrzewać. Gazy były absorbowane przez sól silnie, jednak nie całkowicie. Prąd gazu nie był zbyt silny. Ilość tlenu była regulowana w ten sposób, aby ciśnienie jego było cokolwiek wyższe od ciśnienia tlenków azotu, w tym bowiem tylko przypadku mogło mieć miejsce mieszanie się tych gazów. Zauważyliśmy, że zwiększenie prędkości gazów wywołuje silniejsze rozgrzewanie się rury reakcyjnej. Do odbieralnika destylowała stale w niewielkich ilościach ciecz o barwie pomarańczowej. W czasie reakcji obracaliśmy co pewien czas wzdłuż osi rurę z octanem sodowym, w celu przemieszania jej zawartości. Po upływie 6-ciu godzin przerwaliśmy przepuszczania gazów. Zawartość rury reakcyjnej przedstawiała biały zielonkawy proszek, cokolwiek wilgotny, o ostrym zapachu bezwodnika octowego, który podczas przenoszenia go z rury do kolby destylacyjnej wydzielał obficie brunatne tlenki azotu. Gazy te zaczęły się wydzielać jeszcze obficie w aparacie próżniowym, pod wpływem zmniejszonego ciśnienia. Absorbowaliśmy je ługiem sodowym, nie ogrzewając kolby destylacyjnej aż do czasu, gdy wydzielanie się tlenków azotu spadło do minimum. Wtedy oddestylowaliśmy z masy reakcyjnej, pod ciśnieniem 40—15 mm, trochę żółtawej cieczy. Destylacja odbywała się w granicach 35°—50°. Dalsze ogrzewanie masy reakcyjnej nie dawało już destylatu, wobec czego podnieśliśmy temperaturę łaźni metalowej służącej do ogrzewania kolby destylacyjnej, lecz również bezskutecznie; spowodowało to bowiem tylko częściowe stopienie się zawartości kolby, natomiast ilość destylatu nie zwiększyła się.

Destylat w ilości 19 gr. poddaliśmy ponownej destylacji pod zwykłym ciśnieniem, zbierając następujące frakcje:

- | | | | |
|----|-----------|-------|----------|
| 1) | 90°—132° | . . . | 4,0 gr. |
| 2) | 133°—137° | . . . | 2,0 gr. |
| 3) | 137°—139° | . . . | 12,0 gr. |
| 4) | pow. 139° | . . . | 1,0 gr. |

Zważywszy, że kwas octowy wrze w 118° , a bezwodnik octowy w $137,9^{\circ}$, frakcja 3) powinna przedstawiać prawie czysty bezwodnik octowy.

W celu zanalizowania otrzymanego produktu, który mógł zawierać jako zanieczyszczenia jedynie kwas octowy i ślady rozpuszczonych tlenków azotu, przedestylowaliśmy jeszcze raz część frakcji 3) z nad octanu sodowego, w celu oczyszczenia jej od tlenków azotu. Analiza była wykonana w sposób następujący: odważoną w małej rurce szklanej próbkę substancji wrzucaliśmy do kolbki, zawierającej określoną ilość mianowanego (N/5) ługu sodowego. Kolbkę tę zamykaliśmy korkiem z niewielką chłodnicą zwrotną, która z kolei zatkana była rurką z wapnem sodowanym i ogrzewaliśmy ją tak długo, aż cały bezwodnik octowy uległ rozpuszczeniu. Po skończonej reakcji dodawaliśmy kroplę fenoloftaleiny i mianowaliśmy (N/5) kwasem solnym do odbarwienia. Z otrzymanych wyników można ułożyć dwa następujące równania:

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 & \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 & \\ x & + & y = p \\ mx & + & y = q \text{ (kwas octowy)} \end{array}$$

skąd:
$$x = \frac{1}{m-1} (q-p);$$

gdzie:
$$m = \frac{2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2} = \frac{120,064}{102,048} = 1,17665;$$

i:
$$\frac{1}{m-1} = 5,6641;$$

p — jest to ciężar próbki badanego produktu;

q — ilość kwasu octowego, otrzymanego z próbki, po rozłożeniu zawartego w niej bezwodnika octowego.

Ilość bezwodnika octowego, zawartego w próbce, wyznaczymy z powyższego równania jako x , ilość zaś kwasu octowego da się obliczyć jako: $p-x$;

Rezultaty dwu analiz były następujące:

| | I | II | Średnio |
|---------------------------|--------|--------|---------|
| Bezwodnika octowego . . . | 98,43% | 98,13% | 98,28% |
| Kwasu octowego | 1,57% | 1,87% | 1,72% |

Ponieważ najczystsze preparaty handlowe bezwodnika octowego, z jakimi zdarzało nam się mieć do czynienia, zawierały po

kilkanaście procentów kwasu octowego, możemy uważać otrzymany przez nas produkt za bardzo czysty.

Wydajność bezwodnika octowego w stosunku do wydajności teoretycznej wynosiła w danym przypadku 21,4%.

Jak wspomnieliśmy wyżej, podczas reakcji destylowała do odbieralnika w niewielkiej ilości pomarańczowa ciecz, która przybierała chwilami barwę szmaragdową. Ciecz ta, nalana na szkło zegarkowe i postawiona pod wyciągiem, ulatniała się całkowicie w postaci brunatnych gazów. Był to więc najprawdopodobniej skroplony N_2O_4 , zawierający niewielką ilość rozpuszczonego N_2O_3 .

Wobec tego, że przy użyciu jednej rury z octanem sodowym tlenki azotu nie były całkowicie absorbowane, postanowiliśmy za pierwszą rurą włączyć jeszcze dwie rury dodatkowe z tą solą i wtedy aparat nasz przybrał właśnie postać przedstawioną na załączonym rysunku (str. 457). Rury są oznaczone cyframi rzymskimi I, II i III w kierunku przepuszczania gazów, to jest od dołu ku górze. Każda rura ważona była przed napełnieniem i następnie napełniana odważoną ilością octanu sodowego. W kilka minut po rozpoczęciu przepuszczania gazów zaczynała się reakcja, o czym można było wnioskować z rozgrzania się początku pierwszej rury. Wydzielanie ciepła odbywało się stopniowo w pewnej strefie danej rury, która to strefa przesunęła się powoli w kierunku przepuszczania gazów. Po upływie trzech godzin pierwsza rura była już prawie zupełnie zimna, podczas gdy rura II zaczynała się rozgrzewać. Gazy były absorbowane całkowicie. W rurach zbierały się niewielkie ilości płynu o barwie pomarańczowej (skroplony N_2O_4). Po upływie 6-ciu godzin przerwaliśmy przepuszczanie gazów i przystąpiliśmy do ważenia rur i oddestylowania ich zawartości.

Rura I, zawierająca 78 gramów octanu sodowego, przybrała na wadze 7 gr., t. j. 9%. Po oddestylowaniu jej zawartości pod zmniejszonym ciśnieniem w warunkach analogicznych, jak i w pierwszym naszym doświadczeniu, otrzymaliśmy 2,5 gr. destylatu. Wobec tak nikłego wyniku nie badaliśmy tego destylatu, natomiast postanowiliśmy przepuszczać gazy w dalszym ciągu przez rury II i III oraz przez nową rurę IV, włączoną na samym końcu, na miejscu poprzedniej rury III. Gazy przepuszczaliśmy w ciągu 3½ godzin. Po upływie tego czasu przyrost na wadze poszczególnych rur był następujący (w procentach zawartego octanu sodowego): rura II — 44%, rura III — 77%, rura IV — 23%.

Z kolei przystąpiliśmy do destylowania zawartości rury II, które odbywało się w tych samych warunkach, co i w poprzednich doświadczeniach. Ciecz destylowała w temperaturze 36° — 50° pod ciśnieniem 15—40 mm. Temperaturę łaźni metalowej, w której połączona była kolba destylacyjna, podnosiliśmy stopniowo i bardzo wolno. Gdy dosięgła ona 310° , masa zawarta w kolbie uległa nadtopieniu przy jej ściankach. Destylowanie plynu skończyło się już o wiele wcześniej przedtem. Ciężar destylatu wynosił 23 gr. Przez ponowną destylację pod normalnem ciśnieniem otrzymaliśmy następujące frakcje:

| | | | |
|----|-------------------------------|-------|----------|
| 1) | 90° — 125° | . . . | 1,0 gr. |
| 2) | 126° — 136° | . . . | 7,0 gr. |
| 3) | 137° — 139° | . . . | 12,0 gr. |
| 4) | pow. 139° | . . . | 3,0 gr. |

Wydajność frakcji 3-ej, bezwodnikowej, stanowi $24,1\%$.

Zawartość rury III, destylowana w tych samych warunkach, dała następujące frakcje:

| | | | |
|----|-------------------------------|-------|----------|
| 1) | 100° — 125° | . . . | 1,0 gr. |
| 2) | 126° — 136° | . . . | 7,0 gr. |
| 3) | 137° — 139° | . . . | 17,0 gr. |
| 4) | pow. 139° | . . . | 1,0 gr. |

Frakcja 3) zawierająca, jak to wykazała analiza, $98,72\%$ bezwodnika octowego, ważyła 17 gramów, co stanowi $48,8\%$ wydajności teoretycznej.

Tablica poniższa zawiera zestawienie wyników otrzymanych w tem doświadczeniu:

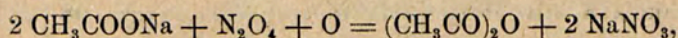
| Nr rury | Ciężar octanu sodowego | Czas przepuszczania gazów | Przyrost na wadze | Wydajność bezwodnika | Uwagi |
|---------|------------------------|---------------------------|-------------------|----------------------|---|
| I | 78 gr. | 5 godz. | 9% | — | z powodu małej ilości destylatu nie badaliśmy go na zawartość bezwodnika octowego |
| II | 80 gr. | $8\frac{1}{2}$ godz. | $43,8\%$ | $24,1\%$ | |
| III | 56 gr. | $8\frac{1}{2}$ godz. | $76,8\%$ | $48,8\%$ | |
| IV | 100 gr. | $3\frac{1}{2}$ godz. | 23% | — | zawartość rur nie była destylowana, natomiast poddano ją dalszemu działaniu parów w jednym z następnych doświadczeń |

Wobec tak różnych wydajności bezwodnika octowego w poszczególnych rurach powtórzyliśmy to samo doświadczenie jeszcze raz. Pragnąc jednak stale śledzić przyrost na wadze rur podczas przepuszczania gazów, postanowiliśmy ważyć je co pewien czas. Procesy przepuszczania gazów oraz destylowania produktu reakcji odbywały się podobnie, jak i w poprzednim doświadczeniu.

Rezultaty tego doświadczenia podaje następująca tablica:

| Nr rury | Ciężar octanu sodowego | Przyrost na wadze | | | Wydajność bezwodnika octowego |
|---------|------------------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------------------------|
| | | po 8 godz. | po 10 godz. | po 12 godz. | |
| I | 100 gr. | 41% | 48% | 40% ¹⁾ | 31,4% |
| II | 100 gr. | 0% | 9% | 50% | 59% |
| III | 100 gr. | 21% | 22% | 36% | 22,5% |

Należy zaznaczyć na tem miejscu, że jeśli przyjmiemy, że reakcja pomiędzy octanem sodowym, czterotlenkiem azotu i tlenem zachodzi podług równania:



wtedy teoretyczny przyrost na wadze w chwili zupełnego zakończenia procesu powinien wynosić 65,9% ciężaru użytego octanu sodowego.

Analiza frakcji bezwodnikowej wykazała, że zawierała ona średnio około 95% bezwodnika octowego.

Aby otrzymać lepszy obraz procesu pochłaniania mieszaniny tlenków azotu i tlenu przez octan sodowy, postanowiliśmy powtórzyć jeszcze raz poprzednie doświadczenie, zachowując te same warunki reakcji, ale ważąc rury z octanem częściej, niż to miało miejsce w poprzednim przypadku. Gazy postanowiliśmy przepuszczać aż do stałej wagi dwu pierwszych rur.

¹⁾ Ubytek na wadze rury I może być wytłumaczony przez wyparowanie w tym czasie tlenków azotu, które częściowo skraplały się i nagromadzały w rurach podczas reakcji.

W poniższej tablicy są zestawione wyniki tego doświadczenia:

| Nr rury | Ciężar octanu sodowego | Przyrost na wadze po: | | | | | | Wydajność bezwodnika octowego |
|---------|------------------------|-----------------------|-------|--------|--------|--------|--------|-------------------------------|
| | | 3 g. | 6 g. | 9 g. | 11½ g. | 12½ g. | 13½ g. | |
| I | 60 gr. | 54% | 70% | 61,7% | 63,3% | 63,3% | 63,3% | 10,7% |
| II | 115 gr. | 22,6% | 60,9% | 109,5% | 146% | 148,7% | 148,7% | 55,6% |
| III | 51 gr. | 10% | 16% | 39,2% | 69,3% | 81% | 95% | 34,7% |

Analiza frakcji wrzącej w 137°—139°, destylatu otrzymanego z rury II, wykazała 93,53% bezwodnika octowego oraz 6,47% kwasu octowego.

Analiza analogicznej frakcji, otrzymanej przy destylowaniu zawartości rury III, wykazała 94,61% bezwodnika octowego oraz 5,39% kwasu octowego.

Posiadając już pewne dane, co do przebiegu reakcji w temperaturze zwykłej, postanowiliśmy zbadać, w jaki sposób odbija się na przebiegu procesu i wydajności bezwodnika octowego obniżenie, jak i podniesienie temperatury reakcji.

W celu zbadania wpływu jaki wywrze na przebieg reakcji chłodzenie rury reakcyjnej w czasie przepuszczania mieszaniny gazów, użyliśmy tego samego aparatu, co i w poprzednich doświadczeniach, z tą tylko różnicą, że pierwszą rurę napełnioną octanem sodowym otoczyliśmy szklanym płaszczem, przez który przepływała stale woda z wodociągu w kierunku przeciwnym kierunkowi przepuszczania gazów. Ponieważ przy zmieszaniu tlenków azotu i tlenu wydzielą się również dość znaczna ilość ciepła, wynikała potrzeba chłodzenia mieszaniny gazów przed wpuszczaniem jej do rur reakcyjnych. W tym celu włączyliśmy przed pierwszą rurą z octanem sodowym chłodnicę wodną z rurką węzowatą, przez którą przepuszczaliśmy gazy przed użyciem ich do reakcji. Za ostatnią rurą reakcyjną umieszczona była rurka U pogrążona w lodzie, która miała za zadanie skraplanie tlenków azotu niezaabsorbowanych przez octan sodowy. Pozostałe warunki reakcji były zupełnie te same, co i w poprzednich doświadczeniach. Gazy przepuszcza-

liśniny w ciągu 5-ciu godzin. W rurze I, chłodzonej z zewnątrz wodą, zbierało się dość dużo skroplonych tlenków azotu. Nie zauważyliśmy zupełnie rozgrzewania się dwu pozostałych rur, jakkolwiek reakcja tworzenia się bezwodnika octowego musiała w nich zachodzić, co wykazała później destylacja ich zawartości.

Otrzymano wyniki następujące:

| Nr rury | Cieężar octanu sodowego | Czas przepuszczania gazów | Przyrost na wadze | Wydajność bezwodnika octowego |
|---------|-------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------------------|
| I | 81 gr. | 5 godz. | 88,9% | 14,5% |
| II | 99 gr. | 5 godz. | 33% | 33% |
| III | 100 gr. | 8½ godz. ¹⁾ | 61% | 36,7% |

Pozwalają one wnioskować, że sztuczne obniżenie temperatury podczas procesu tworzenia się bezwodnika octowego, nie sprzyja powiększeniu jego wydajności.

Przed badaniem wpływu podwyższonej temperatury na tworzenie się bezwodnika octowego, próbowaliśmy jeszcze otrzymać ten związek drogą działania skroplonych tlenków azotu na octan sodowy. W tym celu do szerokiej próbówki, zawierającej 30 gr. octanu sodowego, wleliśmy 12 gr. ciekłych tlenków azotu, zebranych w poprzednim doświadczeniu w rurce U pogrążonej w lodzie. Ilość użytego octanu wynosiła o 10% więcej niż tego wymaga równanie stechiometryczne. Probówkę zatkałismy korkiem, zaopatrzonym w rurkę z wentylem Bunsena. Prawie natychmiast po wleciu do próbówki tlenków azotu rozpoczęło się wydzielanie ciepła. Po upływie 4-ch dni poddaliśmy zawartość próbówki destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie otrzymany destylat frakcjonowanej destylacji. Frakcja bezwodnikowa (137°—139°) ważyła 3 gramy, co stanowi 16,1% wydajności teoretycznej bezwodnika octowego.

¹⁾ Jako rura III użyta była rura, przez którą w jednym z poprzednich doświadczeń przepuszczaliśmy już gazy w ciągu 3½ godzin.

Przystępując wreszcie do doświadczeń nad działaniem mieszaniny tlenków azotu i tlenu na octan sodowy w temperaturach wyższych od temperatury otaczającego powietrza, zmieniliśmy nasz aparat w sposób następujący: zamiast 3 ch rur z octanem sodowym umieściliśmy kolbę Claisenowską, która mogła być ogrzewana za pomocą łaźni metalowej. Przez szeroką szyjkę kolby, zatkaną korkiem, przechodziła rurka doprowadzająca gazy, niemal do dna kolby, tuż nad powierzchnią soli. W odnodze bocznej szyjki umieszczony był termometr, wskazujący temperaturę gazów i par uchodzących z aparatu. Boczna rurka kolby, zakończona odbieralnikiem, otoczona była płaszczem szklanym, przez który przepływała stała woda, celem skraplania ewentualnych produktów reakcji, które mogłyby uchodzić w postaci par.

Szereg doświadczeń, wykonanych w tym aparacie, w temperaturach od 100°—360°, dał negatywne rezultaty. Nie zauważyliśmy zupełnie absorbowania tlenków azotu przez octan sodowy w tych temperaturach. Produkt reakcji, poddany destylacji lub ekstrakcji za pomocą eteru, nie wykazał zupełnie obecności bezwodnika octowego. W ciągu doświadczenia do odbieralnika destylowały wprawdzie minimalne ilości jakiejś cieczy, której z powodu zbyt małych ilości nie mogliśmy poddać bliższym badaniom. Ciecz ta jednak nie była bezwodnikiem octowym.

Należy nadmienić, że, pracując w temperaturach wyższych od 320°, mieliśmy już do czynienia nie z proszkiem octanu sodowego, lecz ze stopioną solą (bezwodny octan sodowy topi się w 319°). Rurka doprowadzająca gazy do kolby reakcyjnej była w tych doświadczeniach pogrążona w stopioną sól.

Reasumując wyniki naszych doświadczeń, możemy wyprowadzić następujące wnioski:

- 1) działając mieszaniną gazów, składającą się z dwutlenku, względnie czterotlenku azotu i trójtlenku azotu oraz tlenu, na suchy proszkowany octan sodowy w temperaturze, jaka sama się wytworzy skutkiem zachodzącej reakcji, powstaje bezwodnik octowy;

- 2) aby otrzymać wydajność bezwodnika wynoszącą około 50%, teorii, należy przepuszczać mieszaninę gazów tak długo, aż przestanie być absorbowana;

- 3) można osiągnąć i większą wydajność bezwodnika octowego (do 60%), jeśli przepuszczanie gazów przerwać wcześniej, ale kiedy mianowicie, pozostaje jeszcze ustalić drogą dalszych doświadczeń;

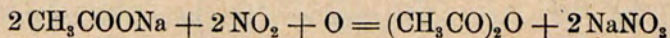
4) dla osiągnięcia dobrych wydajności bezwodnika octowego konieczne jest destylowanie masy reakcyjnej pod ciśnieniem nie przekraczającym 60 mm. i w tempie jaknajwolniejszym;

5) działanie ciekłymi tlenkami azotu na octan sodowy prowadzi również do otrzymania bezwodnika octowego.

Warszawa. Politechnika — Zakład Chemji Organicznej.

Resumé.

Les auteurs ont obtenu de l'anhydride acétique en faisant passer un courant d'oxydes d'azote ($\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_3$) et d'oxygène sur de l'acétate de sodium, fraîchement fondu et pulvérisé, selon l'équation suivante:



Ce procédé donne 50% de rendement, si le mélange gazeux agit sur de l'acétate de sodium à la température provoquée par la réaction elle-même et jusqu'à cessation de l'absorption.

Le rendement a subi une augmentation de 10% lorsqu'on a interrompu le courant d'oxydes d'azote et d'oxygène un peu plus tôt. Les conditions précises de ce dernier procédé sont encore à établir.

Il est indispensable de distiller l'anhydride acétique obtenu aussi lentement que possible et sous pression ne dépassant pas 60 mm.

Par action des oxydes d'azote liquéfiés sur l'acétate de sodium on peut obtenir aussi de l'anhydride acétique.

Ecole Polytechnique de Varsovie. Institut de chimie organique.