Записки Горного Института. Т. VII — 3. 1929.
Annales de l'Institut des Mines à Leningrade. V. VII — 3. 1929.

Хлористый ацетил, хлористый сульфурил и монохлороуксусная кислота.

Процесс получения их в больших количествах лабораторным путем.

А. К. Болдырев.

Acetylchlorid, Sulfurylchlorid und Monochloressigsäure.

Laboratorische Herstellungsmetode in grossen Mengen.

Von A. K. Boldyrew.

СОДЕРЖАНИЕ.

	Стран.
I. Введение	92
II. Теория способа	—
III. Фазы процесса	93
IV. Описание отдельных фаз	—
1. Приготовление 99% уксусной кислоты	—
2. Хлорирование смеси $C_2H_4O_2$ и S	96
3. Предварительная разгонка продукта хлорирования	104
4. Разделение CH_3COCl и SO_2Cl_2	110
5. Очистка хлорангидридов	115
6. Упаковка препаратов	126
V. Практические выводы и замечания	130
1. Сравнение стоимостей	—
2. Источники составления подробной сметы	131
3. Некоторыя соображения о заводской аппаратуре	—
4. Спрос на продукты изучаемого процесса	133
5. Опыты Н. К. Лапшина над получением $(CH_3CO)_2O$ при помощи нашей смеси хлорангидридов	135
VI. Заключение	136

I. Введение.

Эта статья представляет собою отчет об опытах, которые велись мною в период с 23 мая 1916 г. по 20 декабря 1917 г. Работы эти, как и многие другие подобные, были вызваны крайним недостатком химических фабрикатов на русском рынке вследствие мировой войны.

Военно-технические круги предъявляли в этот период запросы на ацетил-целлулозу, как на превосходный материал для изоляции проводов полевых телефонов и для выработки, сравнительно мало-горючих, аэропланных лаков. Однако, препятствием к постановке даже лишь опытов над получением ацетил-целлулозы было почти полное отсутствие на русском рынке уксусного ангидрида. В то же время значительные требования на уксусный ангидрид шли и с другой стороны: от химико-фармацевтической промышленности. Но прежде получения уксусного ангидрида было необходимо поставить производство или хлористого сульфурила или хлористого ацетила. С этого приходилось начинать.

Далее: учебные и научные лаборатории нашей страны среди многих других реактивов испытывали острую нужду и в этих хлорангидридах, в особенности в хлористом ацетиле. Недостаток фосфора закрывал наиболее обычный способ получения хлорацетила. Это и заставило остановится на приготовлении его с помощью S. Таким образом мы пришли к окончательному решению в первую очередь заняться вопросом получения хлористого ацетила с помощью серы.

Общий план работ был таков:

1. По ознакомлении с доступной существующей литературой вопроса,— проведение соответствующих лабораторных опытов.

2. Постановка при помощи 3 — 4 рабочих пробного производства, с учетом материалов, рабочего времени и других данных, необходимых для выяснения вопроса об экономической пригодности способа и необходимых для составления сметы и проекта предприятия.

3. Постановка производства в большом масштабе.

Первые два пункта этого плана были выполнены. При этом было получено около полутора десятка килограммов препаратов, которые и были пересланы некоторым лабораториям высших учебных заведений. Третий же пункт остался неисполненным, вследствие того, что опыты по разным причинам затянулись.

Эта статья и представляет собою полный отчет по всем работам, произведенным мною в указанном здесь направлении.

При своих опытах я встречал полное содействие всем моим начинаниям и ценные советы проф. А. И. Горбова, в лаборатории которого я работал, и которому за это я навсегда признателен.

II. Теория способа.

Основанием для примененного мною способа послужила работа V. Auger et A. Behal: „Sur une nouvelle méthode de préparation du chlorure d'acétyle et de l'acide monochloracetique“. [1])

[1]) Bull. d. l. Soc. ch. d. P. 3. 2. 144.

Пропуская хлор в смесь $C_2H_4O_2$ и S или хлористой серы, получают — при сильном охлаждении, главным образом, ацетилхлорид, — при кипячении, главным образом, монохлороуксусную кислоту. Авторы для первого процесса дают такую реакцию:

$$SCl_4 + 2CH_3COOH = 2CH_3COCl + SO_2 + 2HCl.$$

Однако, при первых же опытах обнаружилось, что реакция эта гораздо сложнее, что при ней получаются, как побочные продукты, в значительных количествах SO_2Cl_2 [1]) и, при сколько-нибудь несовершенном охлаждении, $CH_2ClCOOH$ и $CH_2ClCOCl$ [2]). Кроме того, при избытке $C_2H_4O_2$ часть ее остается неизмененной. При избытке S образуются хлориды ее. Наконец, упомянем еще, что в продукте хлорировани присутствует H_2SO_4, образующаяся или всецело за счет влажности воздуха, или частью как крайний продукт окисления серы хлором за счет уксусной кислоты.

Таким образом, применяя серу [3]) вместо SCl_4, можно полагать, что здесь идут следующие параллельные или последовательные реакции:

Таблица 1.

	1) $S + 2CH_3COOH + 2Cl_2 =$	$2CH_3COCl$	$+ 2HCl$	$+ SO_2$		
Молек. веса:	$32 + 120$	$= 142 = 294 = 157$	$+ 73$	$+ 64$		
	2) $S + 2CH_3COOH + 3Cl_2 =$	$2CH_3COCl$	$+ 2HCl$	$+ SO_2Cl_2$		
Молек. веса:	$32 + 120$	$= 213 = 365 = 157$	$+ 73$	$+ 135$		
	3) $S + 4CH_3COOH + 3Cl_2 =$	$4CH_3COCl$	$+ 2HCl$	$+ SO_4H_2$		
Молек. веса:	$32 + 240$	$= 213 = 485 = 314$	$+ 73$	$+ 98$		
	4) CH_3COCl	$+ Cl_2 =$	$CH_2ClCOCl$	$+ HCl$		
Молек. веса:	78.5	$= 71 = 149.5 = 113$	$+ 36.5$			

III. Фазы процесса.

Процесс приготовления по избранному мною методу ацетил-хлорида распадается на следующие части: 1) приготовление ледяной уксусной кислоты, 2) хлорирование смеси $C_2H_4O_2$ и S, 3) предварительная разгонка продукта хлорирования, 4) разделение CH_3COCl и SO_2Cl_2, 5) очистка CH_3COCl и побочных продуктов, 6) упаковка препаратов.

IV. Описание отдельных фаз.

1. Приготовление 99% уксусной кислоты.

А. Теоретические основания. Получение велось с помощью обыкновенной фракционировки; как вспомогательный способ применялось вымораживание.

В. Аппаратура. Работали 2 одинаковые аппарата одновременно. Вид и размеры аппарата указаны на фиг. 1.

Наиболее практичным разделителем (дефлегматором) оказался изображенный на фиг. 1, составленный из широкой колонны, наполненной битым стеклом, и тройника. Он дешев, без труда может быть изготовлен в лаборатории и потому легко заменим при поломках.

Лампа керосиновая, системы «примус».

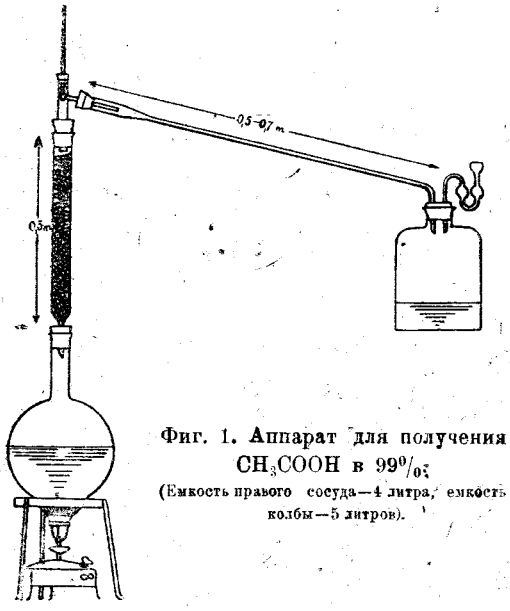
---

[1]) Образование SO_2Cl_2 из SO_2 и Cl_2 в присутствии $C_2H_4O_2$ — факт общеизвестный. (Melsens. C. R. 76. 92. 1873.)

[2]) Из CH_3COCl и Cl_2 получается $CH_2ClCOCl$ на солнечном свету (Würtz. Lieb. Ann. 102. 95.).

[3]) Хлорирование $C_2H_4O_2$ в присутствии S — запатентовано в Англии: № 6031 (1910 г.). — (М. М. Кацнельсон. Приготовление химико-фармацевтических препаратов. 1915. Стр. 47.). С содержанием этого патента автору ознакомиться не пришлось.

Во второе отверстие пробки кипятильника вставлена трубочка, в которую при переливании фракций вставляется своим оттянутым концом другая, изогнутая (не показанная на рисунке) трубка: в верхний конец ее вставляется обыкновенная воронка, куда и заливается фракция. Во время перегонки это второе отверстие затыкается пробкой.



Фиг. 1. Аппарат для получения CH_3COOH в 99%;
(Емкость правого сосуда—4 литра, емкость колбы—5 литров).

С. Теоретические и практические детали способа. Замораживанием продажной (80% или 95%) уксусной кислоты и частичным оттаиванием достигалось первая дешевая, но грубая фракционировка. Слитая с кристаллов кислота подвергалась дробной перегонке.

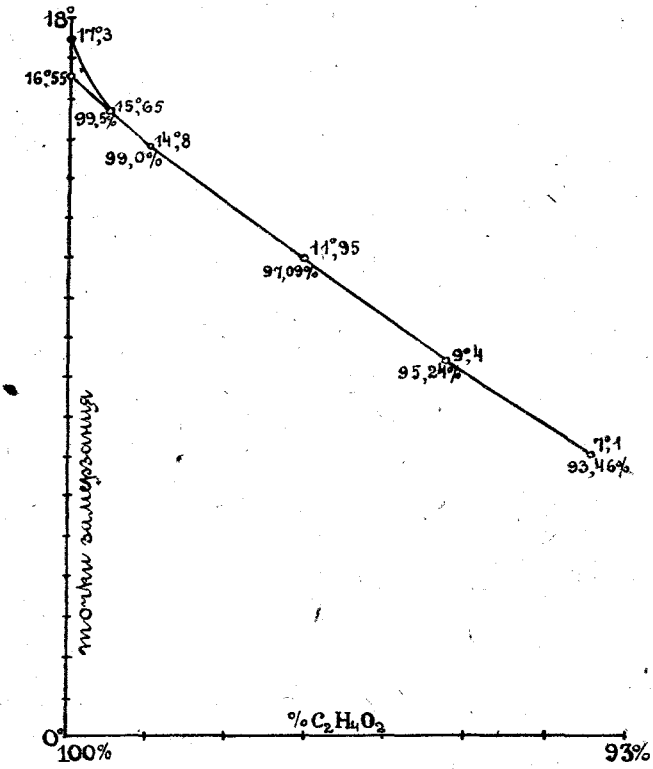
Фракции были окончательно избраны такие:

№	Интервал (градусы С).	Разность (в градусах).	№	Интервал (градусы С).	Разность (в градусах).
1	100—101	1	7	116,5—117,5	1
2	101—102	1	8	117,5—118,5	1
3	102—104	2	9	118,5—119,5	1
4	104—109	5	10	119,5—121	1,5
5	109—115	6	11	121—125	4
6	115—116,5	1,5	12	125 и выше.	

Главная фракция—8 (набрана жирно). Если при первых двух перегонках слитой кислоты не подставлять приемника с главной фракцией, а

потом подставлять, то легко достигается крепость 99% Высшая, достигнутая нами при такой работе, крепость была 99,6%.

Определение крепости производилось путем определения точки замерзания и затем интерполированием по графику фиг. 2, построенному по данным, приведенным у Beilstein'a. [1])



Фиг. 2. Точки замерзания и-%-ый состав крепкой водной уксусной кислоты

D. Производительность. Около 200 граммов в день (6—8 часов). Один рабочий может обслуживать четыре таких аппарата и на них довести производительность при достаточном опыте даже до 1 кгр в день.

E. Стоимость сырыми материалами и горючим—см. в табл. 2 (стр .95).

В отношении к этой таблице следует сказать, что:

a) Цены приняты февральские 1917-го года.

b) Цена окончательного продукта 99% кислоты) получена так: (159,8 — 8,4) 23,05 = 151,4 : 23.05 = 6,57 руб. за 1 кгр.

c) Ремонт и погашение инвентаря не введены в подсчет по той причине, что при употреблении стеклянной аппаратуры и при малой опытности рабочих эта статья расхода была непомерно велика и не давала никакого представления о соответственном правильном значении, какое установится по этой статье расхода при металлической аппаратуре, к которой и необходимо прибегнуть для постоянного производства.

[1]) Handb. d. o. Ch. 1893. I 400.

Таблица 2.

ДЕБЕТ. КРЕДИТ.

	Колич.	Цена.	Сумма.		Колич.	Цена.	Сумма.
	кгр	р.	р.		кгр	р.	р.
Загружено в аппарат:				Получено:			
укс. кисл. 80%	14,468	3,42	49,6				
95%	15,73	5,41	85,1	укс. кисл. 49% .	6,46	1,30	8,4
Истрачено керосину . .	156,41	0,16	25,1	98%—99%	23,05	6,57	151,4
			159,8				159,8

d) Стоимость рабочей силы также не введена в подсчет. С экономической стороны постановка производства в таком малом масштабе, как описываемая, невозможна.

Из данных о производительности, приведенных выше, следует, что 1 кгр. 99% кислоты требует 1 день работы одного рабочего, т. е. не менее 10 руб. по ценам того же периода.

e) В табл. 3 представлено сравнение с ценами на кислоту, существовавшими до войны (за 1 кгр.).

Таблица 3.

До войны (каталоги 1914 г. фирмы Штоль и Шмит).	При наших лабораторных опытах.		
	Материалами.	Материалами + рабочей силой.	Материалы + раб. сила + ремонт аппаратуры (стеклянной).
Руб.	Руб.	Руб.	Руб.
4,25	6,6	17,0	19,0

Это сравнение показывает, что при увеличении размеров производства, (когда понижается стоимость рабочей силы на 1 кгр) и при переходе к прочной металлической аппаратуре, постановка производства примененным способом с экономической стороны возможна, так как разница между 4,25 и 6,60 ничтожна по сравнению с общим ростом цен за время войны. Надо сделать еще одну оговорку: получаемая нами кислота — 99%, в каталоге же фирмы «Штоль и Шмит» показана «ледяная» без указания %. Определение нами точки замерзания в кислоте той же фирмы с обозначением на этикетке «99%» показало, что мы имеем дело лишь с 95%.

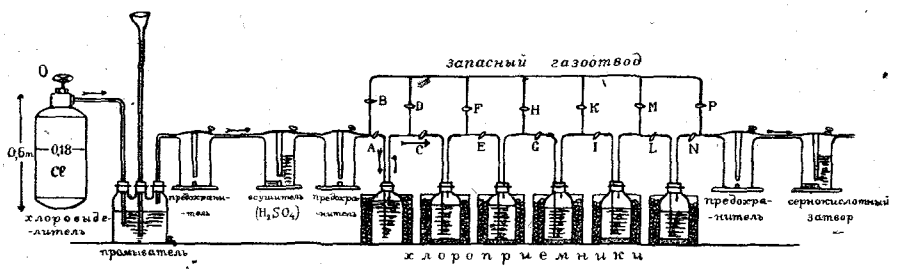
2. Хлорирование смеси $C_2H_4O_2$ и S.

A. Теоретические основания. Они изложены уже в начале статьи.

B. Аппаратура. После многочисленных изменений, аппаратура приняла такой вид: фиг. 3.

Хлоровыделителем служили сначала колбы со смесью MnO_2 и HCl емкостью до 5 л. При нагревании они часто лопались и потому были заменены баллоном, вмещавшим около 10 кгр жидкого Cl.

Предохранители должны быть таковы, чтобы в случае перебрасывания, как направо, так и налево, вследствие грубого недосмотра, вся жидкость из стклянки, соседней с предохранителем, могла в нем поместиться и ни в каком случае не попала в H_2SO_4 осушителя или затвора.



Фиг. 3. Аппарат для хлорирования смеси $C_2H_4O_2$ и S.

Краны в главном газопроводе, соединяющем отдельные хлороприемники, во время работы прибора открыты, а ведущие в запасный газоотвод—закрыты.

Первоначально, в качестве осушителя применялась стеклянная колонна с бусами, которая ради упрощения конструкции была заменена потом стклянкой Тищенко. При установках большого размера необходимо прибегать к колоннам для уменьшения длины напорной трубки промывателя, т. е. для уменьшения давления газа в левой части аппарата. При пользовании в качестве хлоровыделителей баллонами с жидким хлором, 3 сосуда, а именно: промыватель, предохранитель и осушитель можно упразднить, оставив между хлоровыделителем и хлороприемниками лишь один предохранитель, снабженный манометром.

Пробки—резиновые, соединения стеклянных трубок—также.

Ведра (фиг. 4) для охладительных смесей—железные с отверстием внизу в боковой стенке и желобком для отвода воды из-подо льда. Правильнее было бы применять ведра из железной сетки, потому что тогда доступ света к хлороприемнику менее будет затруднен, что очень важно для скорости процесса. Сетчатый цилиндр можно тогда делать отдельным от нижняго диска (подноса).

Число приемников хлора может быть увеличено или уменьшено. При увеличении необходимо удлиннять напорную трубку промывателя.

Во время работы открыты краны: O, A, C, E, G, I, L, N. Закрыты: B, D, F, H, K, M, P. Газ проходит последовательно во все приемники. Во время перерывов краны закрываются и открываются (во избежание перебрасывания жидкости) в такой последовательности:

открывают:			3 B	→	4 P	6 D		8 F		10 H	12 K		14 M.
закрывают:	1 A	→	2 O		5 C		7 E		9 C		11 I	13 L	

В этом виде прибор безопасно оставить на ночь и вообще на какой-угодно срок. Однако, в теплое время года, или вообще если хлороприемники стоят в теплом помещении, приходится при перерывах их разбирать и выноситьв ледник. Эта операция принадлежит к числу самых не-

приятных во всем процессе, ибо применение противогазовой маски при этом и при обратной сборке аппарата—совершенно необходимо.

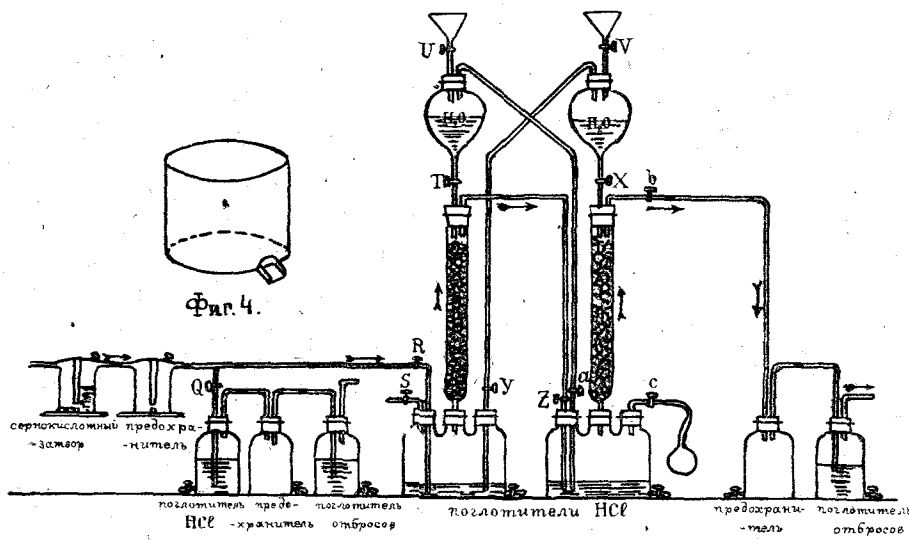
Бывают случаи, когда надо выключить во время работы один какой-либо хлороприемник, например, второй слева. Тогда

закрываем: C E.

открываем: D—H

Затем выключаем приемник № 2, разъединяя 2 резиновых соединения на его газопроводных трубках. Закрываем одно из этих резиновых соединений, насаженное на трубку FE, стеклянной палочкой. Открываем краны F и E. Закрываем H.

Освоиться с последовательностью открывания и закрывания кранов весьма важно. Первое время, при малой опытности, в этом отношении бывают всякие неожиданности, в виде перебрасывания жидкости в разных частях аппарата.



Фиг. 4.

Фиг. 5.

Фиг. 4. Железн. ведро для охладительн. смеси, куда вставляются хлороприемники фиг. 3.
Фиг. 5. Хвостовая часть аппарата фиг. 3. Служит для поглощения HCl, SO_2 и других побочных продуктов хлорирования.

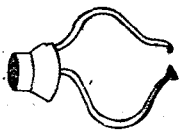
Изображенная на (фиг. 3) конструкция аппарата еще не полна. В ней не хватает «хвоста»,—поглотителей для HCl. Первоначально они применялись, затем вследствие опытного характера работ, для упрощения конструкции — перестали применяться, в особенности потому, что в нашем холодном помещении зимою вода в поглотителях замерзала. При промышленных установках эта часть прибора, улавливающая HCl, загрязненную SO_2, CH_3CO Cl и др. примесями, является совершенно необходимой. Применявшаяся нами конструкция «хвоста» такова: фиг. 5.

Эта схема требует таких пояснений. При нормальном ходе работ кран Q закрыт, и запасный хвост аппарата не работает. При этом открыты краны: R, Z, b, U, V, приоткрыты: T и X. Закрыты краны: Q, S, Y, a, c.

Если же в главном хвосте идет какой-либо ремонт, или случилась какая-либо неполадка, тогда кран Q открывают, кран R закрывают

Начинает работать запасный хвост, а главный останавливается и может быть разобран.

Назначение перекрещивающихся трубок с кранами Y и a, а также кранов S и c, следующее. Насыщаемая соляной кислотой вода, пройдя чрез поглощающую колонну, разумеется, сразу не насыщается. Надо ее еще несколько раз пропустить чрез колонну. Для чистоты воздуха в помещении надо избежать простого переливания накопившейся внизу слабой HCl снова в верхнюю воронку, когда последняя опустеет. Поэтому применяем закрытое перекачивание.



Фиг. 7.

Фиг. 6. Другая конструкция поглотителя побочных продуктов.

Фиг. 7. Простейший противогаз «свиное рыло».

Допустим, что мы желаем перекачать жидкость из правой трехгорлой склянки в левую капельную воронку T. Поступаем так:

1) пускаем в действие запасный хвост и выключаем главный, т. е. открываем Q, закрываем R;

2) на кран *c* одеваем трубку резинового нагнетательного шара;

3) закрываем краны Z, X, b, держим открытым U, открываем a, c;

4) качаем шаром. Жидкость поднимается по трубке a и переливается в верхнюю левую капельную воронку.

Соответственно поступаем при перекачивании из левой трехгорлой склянки в правую капельную воронку.

Ход газа при работе главного хвоста показан стрелками.

Другой тип конструкции, более простой, но мною не испробованный, таков: (фиг. 6).

В этой конструкции, как и в предыдущей, пробки и соединения — резиновые, весь остальной материал — стекло. Поглотительная колонна наполнена и здесь битым стеклом и резанными стеклянными трубками.

С. Теоретические и практические детали способа. Три формулы: 1), 2), 3), приведенные на стр. 93 и расчитанные на обращение S : 1) в SO_2, 2) в SO_2Cl_2 и 3) SO_4H_2, дают такие числовые отношения при загрузке и в получаемых продуктах (табл. 4):

Таблица 4.

Формула.	Превращение S в	$\frac{C_2H_4O_2}{S}$ при загрузке	Максимум привеса после хлорирования: $\frac{Cl}{C_2H_4O_2+S}$	Состав продукта.				
				Газы.	CH_2COCl.	SO_2Cl_2.	H_2SO_4	Отношение хлорангидридов к $C_2H_4O_2$.
1	SO_2	3,75	93%	47%	53%	—	—	1,3
2	SO_2Cl_2	3,75	140%	20%	43%	37%	—	1,3—1,1
3	SO_4H_2	7,5	78%	15%	65%	—	20%	1,3

Таблица эта показывает, что отношение $C_2H_4O_2 : S$ при загрузке можно было изменять от 3,75 до 7,5 и при этом следовало решить опытом, при каком соотношении получается экономически наивыгоднейший окончательный эффект. Для этого, конечно, необходимо было опыт для каждой загрузки довести до получения окончательного чистого продукта. Поэтому данные об изменении мною загрузки и о результатах этого изменения я изложу несколько ниже, при исследовании продукта хлорирования.

Два важных условия необходимо было соблюдать при хлорировании: это во-первых осушение хлора, и во-вторых, охлаждение хлороприемников смесью льда и соли. Несоблюденне первого условия затягивало процесс и давало в продукте наличность свободной $C_2H_4O_2$. Несоблюдение второго— давало очень много $CH_2ClCO\,OH$, уменьшая количество $CH_3CO\,Cl$. Вследствие несовершенств и перерывов искусственного охлаждения количество монохлороуксусной кислоты (побочного продукта) летом значительно увеличивалось по сравнению с зимой, т. к. работа велась в неотапливаемом помещении.

Хлорирование необходимо вести на свету, даже на солнечном (по возможности). Это значительно ускоряет процесс.

Ход хлорирования представлен на следующих двух диаграммах: (фиг. 8).

Хлороприемник первой диаграммы стоял все время первым в цепи. Взвешивание его и отметка точек на диаграмме производилась с первого дня до последнего. Хлорирование продолжалось 6 дней.

Хлороприемник второй диаграммы стоял долгое время не первым в цепи. Взвешивание его и отметка точек на диаграмме сначала не велись. Хлорирование производилось около 55 дней, причем запись на диаграмме началась приблизительно на 40-й день. Первые дни процесса приемник имел внизу притертый кран, который неплотно сидел в гнезде и в продукт могла попадать влага, замедлявшая и нарушавшая хлорирование.

Другие диаграммы, для других отношений $C_2H_4O_2 : S$ имеют тот же общий характер: достигнув некоторой высшей точки, кривая хлорирования начинает понижаться или колебаться близ некоторой горизонтальной прямой.

Факт убывания веса при слишком долгом стоянии хлороприемника в цепи объясняется, вероятно, тем, что после образования достаточного количества хлорацетила, он начинает улетать вместе с током газов.

В начале своих опытов я продолжал хлорирование далеко за высшую точку кривой. Окончательно же пришел к тому, что останавливал эту операцию при первой же убавке в весе хлороприемника. Надо заметить, что мною не доказано, что это есть наиболее благоприятный момент приостановки хлорирования в смысле наилучших выходов хлорацетила. Это я считаю лишь наиболее вероятным.

Фиг. 8.

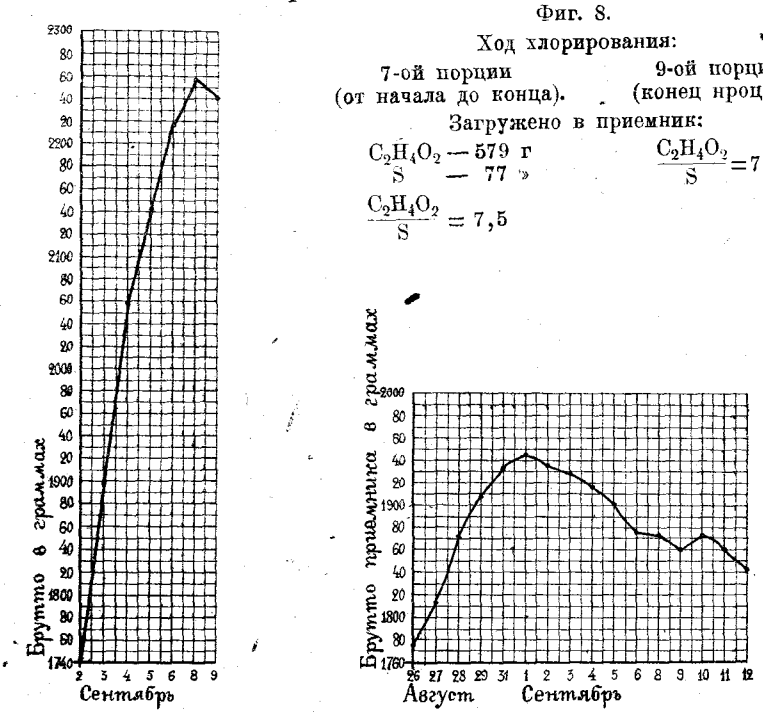
Ход хлорирования:

7-ой порции (от начала до конца). 9-ой порции (конец процеса).

Загружено в приемник:

$\frac{C_2H_4O_2}{S}$ — 579 г — 77 » $= 7{,}5$

$\frac{C_2H_4O_2}{S} = 7{,}5$



Объем жидкости при так проведенном хлорировании увеличивается, примерно, в два раза, что надо принимать во внимание, при сообразовании величины загрузки с емкостью хлороприемника.

Удельный вес продукта хлорирования не измерялся. Полагаю, что он будет, примерно 1,5—1,8. Он имеет важное значение потому, что, раз его определивши и поместив в каждый хлороприемник по маленькому ареометру, можно избегнуть весьма неприятного каждодневного взвешивания хлороприемника при конце процесса, ибо можно вести хлорирование до определенного раз на всегда уд. веса, как это мы делали при получении хлорированного сероуглерода в аналогичных аппаратах.

В зависимости от крепости уксусной кислоты, от соотношения между загруженнымн количествами $C_2H_4O_2$ и S, от температуры помещения и других условий, полный привес после хлорирования колебался от 60% до 140% от загрузки. Т. е., если чистый вес загруженных $C_2H_4O_2$ и S равнялся, напр., 100 гр, то по окончании хлорирования чистый вес продукта бывал от 160 до 240 гр. Подробные сведения об этом будут даны ниже в таблицах гл. 3 этой (IV) части.

Цвет продукта менялся так. Как только пускался хлор, сера начинала растворяться, и безцветная уксусная кислота окрашивалась в красновато-желтый цвет. (При этом трубка, проводящая хлор в хлороприемник, делалась опущенной почти к поверхности слоя серы, лежащей на дне, и при

достаточно сильном токе газа сера легко взмучивалась без какого-либо особого перемешивания). Дальше цвет становился густым красным (цвет S_2Cl_4, точнее—цвет более богатых, чем S_2Cl_2, хлором соединений серы и хлора), а когда вся сера растворялась, жидкость опять бледнела и от избытка Cl делалась зеленовато-оранжевой и золотистой.

Если отношение $\frac{C_2H_4O_2}{S}$ при загрузке было менее 3,5, то-есть, если брался избыток серы, то цвет продукта хлорирования оставался красно-бурым (S_2Cl_4), не ослабевая заметно даже после двух-трех дробных перегонок. Об этом подробнее в следующей главе 3.

При этом процессе хлорирования приходится работающим применять противогазовые маски. Если аппарат собран хорошо, то запаха хлора и его соединений не чувствуется, и тогда работать можно без маски. Однако, при утечках газа, при ремонте аппарата, при вынимании готовых хлоро-приемников и т. д. применение противогазов необходимо.

Мы пользовались вначале простейшими противогазами,—свиными рылами, закрывавшими лишь рот с подбородком и нос (фиг. 7). В них изнутри к ситу прикладывается ватный тампон, который смачивался смесью растворов гипосульфита и соды.

Этот противогаз действует сравнительно плохо и не защищает глаз. Гораздо лучше противогазы системы Авалова—Кумманта, применявшиеся нами позже, состоящие из резиновой полной маски—мешка для головы со стеклянными глазами и с угольным фильтром в особой коробке для вдыхаемого воздуха.

В тех случаях, когда слышится запах газа при работе, необходимо тотчас найти место утечки и устранить ее причину.

Для нахождения места утечки применялись два способа: иодокрахмальная бумажка и аммиак, налитый в чашечку. Последний способ предпочтительнее, как из-за своей простоты, так и из-за универсальности для нашего процесса: он обнаруживает белым дымом не только утечку хлора, но и утечку всех других продуктов нашего производства.

Запас аммиака необходимо иметь под руками на случай отравления. Полезно в помещении держать в нескольких местах близ прибора налитый в чашечки аммиак для освежения воздуха.

Все эти замечания о противогазах и реактивах на утечку надо иметь ввиду и при всех остальных стадиях изучаемого процесса.

Хлорирующий аппарат работал у нас в особом досчатом (холодном) навильоне, у которого южная стена и часть восточной и западной были сплошь застеклены выше помоста, на котором стоял аппарат.

D. Производительность. Средние данные за два месяца работы дают среднюю продолжительность стояния хлороприемника в аппарате—22 дня. При этом в каждом хлороприемнике получается в среднем, приблизительно, 2 кгр сырого продукта хлорирования. В цепи стояло одновременно до 10—12 хлороприемников. Если довести это количество примерно до 25, то можно ожидать, что ежедневно будем получать по одной готовой стклянке, что даст в среднем 2 кгр в день сырого продукта.

E. Стоимость одного кгр сырого продукта хлорирования материалами приведена в табл. 5.

К этой таблице сделаем следующие дополнительные замечания:

а) Цены на материалы приняты те, какие были в начале 1917 года на русском розничном рынке.

Таблица 5.

ДЕБЕТ. КРЕДИТ.

	Количество.	Цена Руб.	Сумма Руб.		Количество.	Цена Руб.	Сумма Руб.
Для приготовления 1 кгр сырого продукта требуется:				Получается:			
99% уксусной кислоты . . .	0,344 кгр	6,57	2,260	Соляной кислоты 25% . .	0,864	0,12	0,102
Серы	0,091 »	0,16	0,015	Сырого продукта хлорирования . .	1 кгр	3,269	3,269
Хлора	0,863 »	1,22	1,052				
Поварен. соли .	0,3 »	0,04	0,012				
Льду	2 ведра	0,015	0,030				
Всего . . .			3,371	Всего . . .			3,371

b) Данные о количествах различных материалов, требующихся для приготовления 1 кгр сырого продукта получены не каким-либо теоретическим путем, а взяты из опыта, примерно 4-х—6-ти месячной работы, при тщательном учете расходования. Так напр., количество требуемого хлора получено из таких данных: приблизительно за 6 месяцев работы приготовлено 42.767 кгр. сырой смеси. Истрачено на это 3 баллона жидкого хлора, чистый вес которого был 36,8 кгр. Таким образом хлора требуется:

$$\frac{36,8}{42,767} = 0,863 \text{ кгр на 1 кгр сырой смеси.}$$

c) Что касается количества получаемой HCl, то, теоретически вычисленное по количеству пошедшего хлора, оно дает такие величины. По формуле 1 табл. 1—половина всего хлора идет на образование HCl, а по двум остальным формулам той же таблицы — $\frac{1}{3}$ всего хлора. Так как количество хлора, идущее на приготовление 1 кгр. сырого продукта равно 0,0863 кгр, то теоретически мы должны получить HCl

$$\text{от } \frac{0,863}{3} \text{ до } \frac{0,863}{2} \text{ кгр, т. е.}$$

от 0,288 до 0,431 кгр.

Перечисляя эту газообразную HCl на 25% водный раствор, получаем

$$0,288 \times \frac{100}{25} = 1,152 \text{ кгр.}$$

Уменьшая для запаса эту величину, принимаю, что получится лишь 75% от 1,152 кгр, т. е. 0,864 кгр, что и показано в табл. 5.

d) Стоимость 1 кгр сырого продукта выведена, как разница из суммы дебета 3.371 р. и стоимости побочного продукта (соляной кислоты) 0,102 р.

е) Стоимость ремонта и амортизации, а равно и рабочей силы не принимались при подсчете во внимание, как и при подсчетах, относившихся к ледяной уксусной кислоте. Первые две здесь не велики на 1 кгр сырой смеси. Последняя же (плата рабочим)—при моем масштабе производства весьма значительна, что и поясним:

Из данных о производительности этой части нашего опытного заводика следует, что в день можно получать до 2 кгр смеси, причем на этом приборе у нас стоял один рабочий. Следовательно, рабочая сила на 1 кгр сырой смеси падает стоимостью в 5 руб., если поденную плату рабочему принять в 10 р.

3. Предварительная разгонка продукта хлорирования

А. Теоретические основания. Предпринимая разгонку сырого продукта, мы исходили при установлении фракций частью из теоретических соображений, частью из указаний предварительных опытов своих, замечая, в каких интервалах при этих опытах замечалось накопление дестиллата.

Нам казалось возможным присутствие следующих веществ в сырой смеси (см. табл. 6):

Таблица 6.

	ВЕЩЕСТВО.	Точка кипения.	Интервалы устанавливаемой фракции.
1	**HCl, Cl, SO_2** . . .	—	20°
2	**$CH_3CO\,Cl$**	51°	49°
3	**$SO_2\,Cl_2$**	69°2—70°5	60°
4	$SO\,Cl_2$	78°—82°	75°
5	**$CH_2\,Cl\,CO\,Cl$** . . .	105°—106°	90°
6	**$CH_3CO\,OH$**	118°	108°
7	$(CH_3CO)_2O$	138°	128°
8	$SO_2(OH)\,Cl$	158°4	145°
9	**$CH_2Cl\,CO\,OH$**	185°—187°	175°
10	**SO_4H_2**	300°—350°	190°

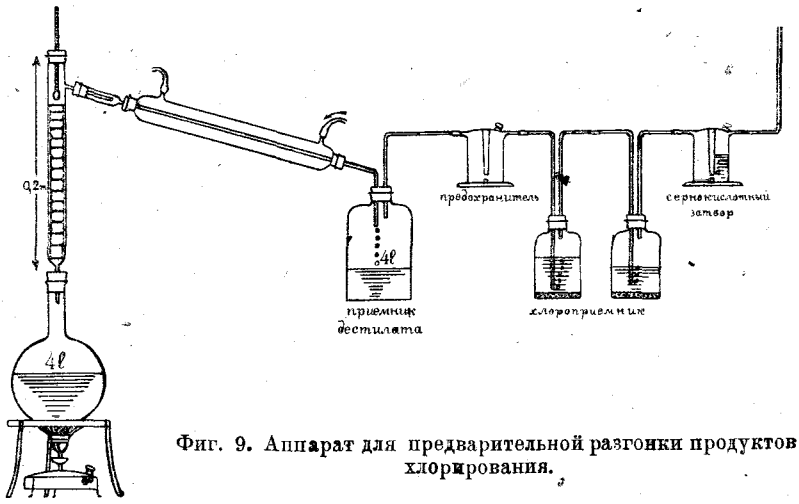
Массовый опыт с доведением фракционировки до полного обособления фракций показал, что из сырого продукта можно выделить в больших количествах и сохранить из этих веществ следующие, напечатаные жирным шрифтом: 1, 2, 3, 5, 6, 9, 10. Напечатанные же обычным шрифтом, а также и S_2Cl_2, S_2Cl_4 (см. стр. 93 и 109), если и получаются при этом процессе, то лишь в количествах весьма незначительных и выделить их нам не удалось.

В. Аппаратура (см. фиг. 9).

В этом чертеже требуют пояснения следующие детали. Слишком высокий разделитель (дефлегматор) здесь мы не брали, так как под конец

перегонки температура достигает 190° и последние фракции через слишком длинный разделитель не проходят.

Хлороприемники поставлены в этот аппарат потому, что при нагревании сырая смесь выделяет большия количества газов: Cl, SO_2, HCl, увлекающих много $CH_3CO\,Cl$. Большая часть их улавливается хлороприемниками. Последние берутся в количестве 1, 2, 3, или 4 из хлори-



Фиг. 9. Аппарат для предварительной разгонки продуктов хлорирования.

рующего аппарата (фиг. 3) с правого конца, т. е. с наиболее свежей загрузкой. По окончании перегонки эти улавливающие хлороприемники, так сказать, подготовленные к хлорированию, вставляются в хлорирующий аппарат.

Приемник дестиллата мы брали больших размеров потому, что собирали в него результат перегонки нескольких порций сырого продукта, подвергая тогда уже, по накоплении большого количества, каждую фракцию дальнейшей разгонке. Приемниками служили стеклянные флаконы с притертыми пробками. Такие приемники весьма несовершенны, так как пропускают влагу. Об этом ниже скажем подробнее.

С. Теоретические и практические детали способа. Результаты предварительной разгонки сырого продукта записывались в форме табличек, сводку которых здесь и приводим, разделив опыты в этом отношении на 2 группы: в первой исходным материалом служила более слабая уксусная кислота ($80^0/_0$—$91^0/_0$), а во второй—более крепкая ($97^0/_0$—$99{,}5^0/_0$). Смотрите табл. 7а и 7в.

Эти таблицы представляют свод цифровых данных тех систематических многомесячных опытов, которые были предприняты с целью выяснить наивыгоднейшие условия производства. Первая строка обоих этих таблиц показывает, что здесь сопоставлены результаты перегонки 41 прохлорированной порции S и $C_2H_4O_2$. Таким образом эти таблицы имеют важное практическое значение. Мы сделаем из них ряд выводов.

а) Крепость уксусной кислоты имеет чрезвычайно важное значение для выходов хлорангидридов: при опытах с 80—$91^0/_0$ уксусной кислотой—выход хлорангидридов был совершенно ничтожен (см. 2 последние строки таблицы 7а), не смотря на то, что хлорирование продолжалось иногда по два с лишним месяца; при опытах же с крепкой кислотой (см. две по-

следние строки табл. 7б), выход сырых хлорангидридов достиг значительных размеров: отношение полученных при разгонке хлорангидридных фракций к взятой уксусной кислоте было в среднем от 0,8 до 2,2.

b) При слабой кислоте (табл. 7а) изменение отношения $C_2H_4O_2 : S$ при загрузке от 15,0 до 3,5 (см. вторую строку) почти не отражается на выходе хлорангидридных фракций (см. две последние строки).

Привес при хлорировании остается небольшим по сравнению с привесом для крепкой кислоты.

Фракционировка показала накопление фракций 1, 7, 8, 9, 10. (таблилйа 7а). Это указывает на то, что значительная часть $C_2H_4O_2$ остается неизменной (фр. 7), и что, вероятно, при водной $C_2H_4O_2$ образуется

Таблица 7а.

Число перегнанных порций.	1	1	1	2	1	1
Загрузка $\left(\frac{C_2H_4O_2}{S}\right)$	15,0	13,7	10,3	8,2	7,5	3,5
% $C_2H_4O_2$	80	91	91	80	80	80
Продолжительность хлорирования (дни).	63	8	8	24	66	60
В том числе приемник стоял первым в цепи	?	?	1	1	?	?
Привес после хлорирования (%%)	35	?	15	38	21	63
ФРАКЦИИ:						
1. Газы	23%	14%	32%	20%	35%	22%
2. 20°— 49°	1	5	15	4	8	3
3. 49°— 60°						
4. 60°— 75°	—	—	—	1	—	22
5. 75°— 90°	—	—	—	3	—	15
6. 90°—108°	—	—	14	—	—	8
7. 108°—128°	12	36		15	—	5
8. 128°—145°	27		18	10	—	—
9. 145°—175°	24	23	6	27	47	1
10. 175°—	13	22	15	20	10	24
Хлорангидриды / $C_2H_4O_2$	0	0	0,2	0,1	0,1	0,5
Хлорацетил / $C_2H_4O_2$	0	0	0,2	0,1	0,1	0,1

Таалица 7б.

Число перегнанных порций.		9	8	2	7	8
Загрузка: $\frac{C_2H_4O_2}{S}$		7,5	4,8	4,0	3,8	3,5
% $C_2H_4O_2$	от—до . .	97,0—99,2	98,2—99,2	99,0—99,1	98,5—99,3	97,4—99,3
	в среднем .	98,7	99,0	99,0	99,1	98,6
Продолжит. хлорирования в днях	от до . . .	7—27	15—27	16—18	17—26	17—30
	в среднем .	18	25	17	20	23
В том числе приемник стоял первым в цепи (дней)	от—до . .	2—8	1—7	0—2	1—6	1—7
	в среднем .	3	4	1	3	4
Привес после хлорирования (в %%)	от—до . .	6—94	88—128	122—138	78—130	47—140
	в среднем .	74%	111%	130%	122%	99%
ФРАКЦИИ:						
(в среднем)						
1. Газы		29%	22%	24%	16%	17%
2. 20°— 49°		33	46	18	61	12	61	7	52
3. 49°— 60°				43		49		45	
4. 60°— 75°		6%	6	7	12	20
5. 75°— 90°		—	7	3	3	4
6. 90°—108°		1	1	—	5	2
7. 108°—128°		11	6	—	—	—
8. 128°—145°		8	1	—	—	—
9. 145°—175°		3	3	—	—	—
10. 175—		9	8	5	3	4
$\frac{\text{Хлорангидриды}}{C_2H_4O_2}$	от—до . .	0,3—0,9	1,0—1,7	2,0—2,2	1,6—2,3	1,5—2,3
	в среднем .	0,8	1,5	2,1	2,2	1,9
$\frac{\text{Хлорацетил}}{C_2H_4O_2}$	от—до . .	0,3—0,9	1,0—1,7	1,8—1,8	1,3—2,1	0,8—1,7
	в среднем .	0,6	1,2	1,8	1,8	1,3

SO_2OHCl (т. к. 158°4). Накопление 10-ой фракции зависит скорее от образования H_2SO_4, чем от $CH_2ClCOOH$.

Все эти вопросы более подробному изучению, однако, не подвергались. Обсуждение таблицы 7а на этом и покончим, считая ее исполнившей свою роль. Перейдем к табл. 7б, к опытам с крепкой $C_2H_4O_2$, и рассмотрим ее по строчкам.

c) Первая строка здесь показывает, что количество опытов для каждой загрузки было достаточно велико, для того, чтобы считать наши дальнейшие выводы о выходах различных фракций прочно обоснованными и лишенными случайных погрешностей.

d) Вторая строка показывает, что при загрузке хлороприемников отношение веса уксусной кислоты к весу серы нами изменялось здесь в тех пределах, какие предусматривались теорией (см. табл. 4), т. е. от 3,75 до 7,5. В своих опытах я спустился даже несколько ниже первого предела, как показывает последняя вертикальная графа.

e) Средняя крепость $C_2H_4O_2$ была близка к 99%, как показывает 3-я строка.

f) Средняя продолжительность стояния каждого хлороприемника в аппарате была около 20 дней. При этом, как было объяснено выше, каждый свежезагруженный хлороприемник вставлялся сначала сзади всех, раньше вставленных, т. е. справа на фиг. 3. По мере того, как левые хлороприемники поспевали и вынимались из аппарата, вновь вставленные постепенно подвигались справа налево. Наконец, наступал день, когда вставленный нами хлороприемник становился первым слева. В этом положении он оставался несколько дней, пока не прекращалась прибавка в весе. Продолжительность стояния первым в цепи для хлороприемников *и показана в 5-ой строке. В среднем она равна приблизительно 3 дням.*

g) В шестой строке приводится привес после хлорирования. Теория показывает (Табл. 4), что при загрузке с отношением $C_2H_4O_2 : S = 3{,}75$ максимальный привес может колебаться от 93% до 140%, а при загрузке с отношением $C_2H_4O_2 : S = 7{,}5$ макс. привес должен быть 78%. Этим цифрам хорошо отвечают данные наших опытов. Из всех загрузок наибольший привес получается для загрузок с отношением $C_2H_4O_2 : S$ от 4,0 до 3,8 (130% и 122%). При дальнейшем увеличении количества S привес падает.

h) Первая разгонка сырого продукта хлорирования на фракции приводит к следующим выводам.

При загрузке с отношением $C_2H_4O_2 : S = 7{,}5$ мы ожидали бы согласно теории (табл. 1 и 4) получить при разгонке 3 фракции; газы, хлористый ацетил, и серную кислоту. Однако, как ясно из первого и второго вертикального столбцов 7б, при такой загрузке большое количество уксусной кислоты остается неизменным, чувствуется недостаток серы. Из этого следует, что реакция 3 таблицы 1 идет далеко не до конца.

При загрузке же с отношением $C_2H_4O_2 : S = 3{,}75$ теоретический состав продукта хлорирования (табл. 4) мы предусматривали такой (табл. 8):

Сравнивая эту теоретическую табличку с таблицей наших опытов (7б) видим, что последние три вертикальные графы ясно показывают, что процесс идет в действительности близко к тому, что предусматривается теорией: мы получали при опытах почти исключительно газы и хлорангидридные фракции. Промежуточные фракции 7, 8, 9 почти отсутствовали. Получалось некоторое количество последней фракции, т. е. H_2SO_4 и (вследствие несовершенств охлаждения) — $CH_2ClCOOH$.

Таблица 8.

	При обращении S в SO_2	При обращении S в SO_2Cl_2
1. Газы	47%	20%
2. $CH_3CO\,Cl$ . . .	53%	43%
3. SO_2Cl_2	—	37%

Этот вывод весьма важен, т. к. он говорит ясно, хотя еще и не категорически, за практичность избранного метода.

Однако, необходимо упомянуть, что при окончательной разгонке получаются сверх этих продуктов довольно большие количества $CH_2ClCO\,Cl$ (т. к. 105° — 106°). О нем ниже еще будет сказано. Как показывает табл. 7б, предварительная разгонка не обнаруживает достаточно ясно этой фракции, хотя некоторое количество дестиллата все же переходит между 90° и 108°.

i) Две последние строки дают нам отношение веса всех хлорангидридов или веса одного хлорацетила к весу взятой для опыта уксусной кислоты. Обе эти строки показывают возрастание выхода хлорангидридов при уменьшении отношения $C_2H_4O_2 : S$ от 7,5 до 3,8, т. е. при добавлении серы в этих пределах. При дальнейшем добавлении ее (до $C_2H_4O_2 : S = 3{,}5$)-выход хлорангидридов падает.

Как было уже упомянуто, еще далее идущая прибавка серы, понижающая $C_2H_4O_2 : S$ ниже 3,5, влечет за собою получение не сравнительно бледного нормального продукта, а наоборот, густо-краснобурого, пахнущего хлористой серой и не теряющего заметно своей окраски даже после трехкратной перегонки. Запах и цвет говорят за то, что здесь имеем дело с примесью хлорида серы, а упорная привязчивость его при дестилляции к нашим хлорангидридным фракциям с т. к. 50° — 70° показывает, что этот хлорид более богат хлором, чем S_2Cl_2 (т. к. 136° — 139°). Вероятно, он близок по составу к не вполне индивидуализированному соединению S_2Cl_4 (т. к. 64° и выше).

Падение выхода хлорангидридов и нежелательное образование S_2Cl_4 ясно указывает нам, что понижать отношение $C_2H_4O_2 : S$ за предел 3,5 для наших целей ни в каком случае не следует.

С убавлением серы при загрузке дело обстоит далеко не так ясно. С одной стороны с уменьшением количества S выход хлорангидридных фракций падает. С другой стороны разгонка этих фракций показала, что при меньших количествах серы хлорсульфурила получается очень мало и это ускоряет очистку $CH_3CO\,Cl$, уменьшая число необходимых перегонок, а значит, и величину потери.

Совершенно точно решить вопрос об экономически наивыгоднейшей загрузке, — мне не удалось. Можно лишь утверждать, что она находится в пределах от $C_2H_4O_2 : S = 7{,}5$ до $C_2H_4O_2 : S = 3{,}75$. Совокупность моих опытов заставляет меня считать коэффициент 3,75 наивыгоднейшим.

D. Производительность. При описанной здесь аппаратуре один рабочий разгоняет без труда в один день 4 кгр сырой смеси и дает 3 кгр. (точнее 76%) однажды перегнанной смеси $CH_3CO\,Cl$ и $SO_2\,Cl_2$.

E. Стоимость 1 кгр однажды перегнанной смеси продуктов производства материалами. Из двух последних вертикальных столбцов таблицы 7б видно, что выход суммы четырех фракций: 2, 3, 4 и 5, т. е. выход смеси $CH_3CO\,Cl$ и $SO_2\,Cl_2$ равен 76% после первой разгонки сырого продукта хлорирования. Из той же таблицы видно, что, кроме того, получается около $3\%\left(\frac{5+2}{2}\right)$ сырого монохлорацетилхлорида и 4% сырой монохлороуксусной кислоты. Руководствуясь этим, составляем таблицу 9.

Таблица 9.

ДЕБЕТ.				КРЕДИТ.			
	Количество	Цена Р.	Сумма Р.		Количество кгр.	Цена Р.	Сумма Р.
Поступает в разгонку сырой смеси	1 кгр.	3,27	3,27	Получается:			
Расходуется на перегонку при этом керосина	0,33 л.	0,16	0,06	Однажды перегнанной смеси $CH_3CO\,Cl$ и SO_2Cl_2	0,76	4,01	3,33
				Сырого монохлорацетилхлорида	0,03		
				Сырой монохлороуксусной кислоты	0,04		
Итого . . .			3,33	Итого . . .	0,83		3,33

К этой таблице такие примечания.

a) Цена 4,01 руб. за 1 кгр всех трех получаемых при этом процессе продуктов мною принята одинаковая, как для главного, так и для побочных продуктов. Она получена от деления итога дебета 3,33 р. на общее количество всех полученных продуктов 0,83 кгр.

b) Стоимость рабочей силы, амортизации и ремонта не принята во внимание при этом подсчете. Опускаем последние две статьи по причинам, указанным уже при описании других стадий процесса. Стоимость же рабочей силы, согласно данным о производительности, ляжет в этой стадии работ суммою в $\frac{10\text{ р.}}{4 \cdot 0{,}83} = 3{,}01$ р. на 1 кгр получаемых в этой стадии продуктов.

4. Разделение $CH_3CO\,Cl$ и $SO_2\,Cl_2$.

A. Теоретические основания. Методы разделения мыслимы химические и физические. Первые — это те, которые основаны на применении каких-либо химических реакций; вторые обходятся без таковых.

Простейшим физическим методом разделения двух жидкостей является дробная перегонка. Этим методом мы окончательно и пользовались

Однако, этот метод обладает в применении к нашей смеси двумя весьма важными недостатками.

Во-первых, вследствие сравнительно малой разницы температур кипения (51° и 70°) число необходимых для удовлетворительного разделения и очистки перегонок весьма велико (до 50), а потому разделение и очистка тянутся долго и требуют относительно большой затраты на оплату рабочих.

Во вторых, $CH_3CO\,Cl$ и $SO_2\,Cl_2$ при этих перегонках и вообще с течением времени вступают друг с другом и с влагой воздуха в реакции, точно мною не изученные, но дающие SO_2, HCl, $CH_2Cl\,COOH$, H_2SO_4, CH_3COOH. Схемы этих реакций, можно (и частью должно) представлять себе так

1. $2CH_3COCl + 2SO_2\,Cl = 2CH_2Cl\,CO\,Cl + 2HCl + 2SO_2$ [1]).
2. $2CH_3COCl + 2SO_2\,Cl_2 + 2H_2O = 2CH_2Cl\,COOH + 4HCl + 2SO_2$. [2])
3. $CH_3COCl + H_2O = CH_3\,COOH + HCl$.
4. $SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$.

Кроме этих реакций, идут без сомнения и другие, как например, реакция взаимодействия H_2SO_4 и $CH_2Cl\,COOH$, обусловливающая, повидимому, побурение и даже почернение жидкости в кипятильнике в конце перегонки. К этим реакциям можно добавить еще образование $CH_2Cl\,COOH$ из $CH_2CO\,Cl$ и CH_3COOH при кипячении. [3])

Все эти реакции обусловливают при дробной дестилляции большие потери, а, следовательно, и малый выход приготовляемых веществ.

В. Аппаратура. Изображена на фиг. 10.

Пояснения к фиг. 10. Источник тепла — керосиновая лампа «Primus».

Колба — кипятильник вставляется в низкое железное ведро, чтобы, во-первых, в случае, если колба лопнет, жидкость не заливала лампу и не могла бы воспламениться (это случалось); и чтобы, во-вторых, быстрее и равномернее прогревался кипятильник.

Пробки — резиновые.

Разделители (дефлегматоры) готовились по особому заказу фирмой бр. Орловых в Ленинграде. При конструировании я старался сочетать простоту изготовления с приближением к типу тарелочных дефлегматоров, как к одному из наиболее совершенных. [4]) Набивка состояла из стеклянных своеобразных стаканчиков (фиг. 11), приготовленных из трубки. У каждого такого стаканчика внизу два отверстия, к одному из коих припаяна коротенькая трубочка для стекания флегмы. Чрез отверстие же без трубочки поднимается пар. В других разделителях мы заменяли эти стаканчики самодельными (фиг. 12), получаемыми весьма просто посредством сдавливания пинцетом разогретого конца стеклянной трубки. Для избежания скопления жидкости, в нижней части разделителя стаканчик здесь заменен простым обрезком трубки без всякого дна, а тонкая трубка разделителя, входящая в горло колбы, снабжается особой дырочкой сбоку для прохода

---

[1]) Аналогичные хлорирующие действия $SO_2\,Cl_2$ известны: напр., Allihn получал так из ацетоуксусного эфира ацетмонохлоруксусный эфир (Ber. 11. 569).

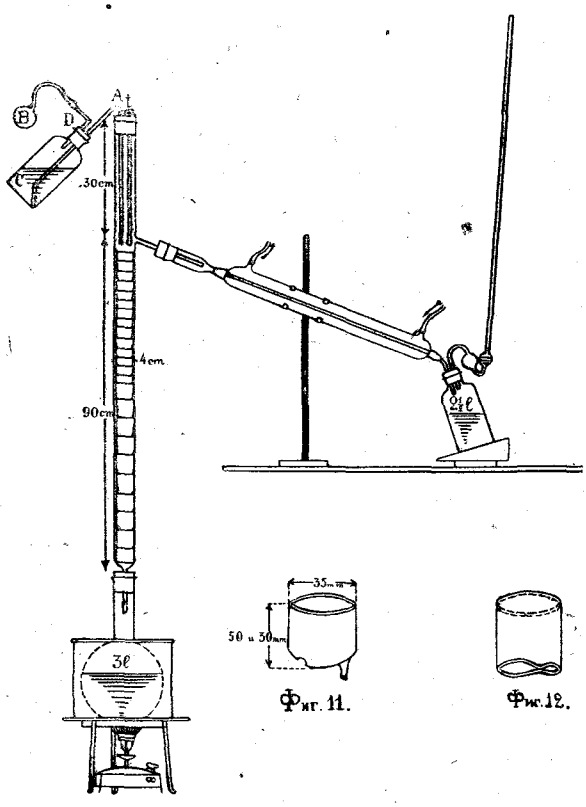
[2]) Реакция эта идет в 2 фазы: сначала по 1 уравн. образуется монохлорацетилхлорид, затем из последнего при действии влаги — монохлороуксус. кисл. (см. Кацнельсон l. c. стр. 95. Также см. эту статью стр. 124).

[3]) Этот процесс запатентован в Германии: DRP. 157816 (Кацнельсон. Стр. 97).

[4]) По методике дробной перегонки см. в особенности: S. Young. Fractional Distillation. London. 1903.

О дефлегматорах интересны статьи в ж. Р. Ф. Х. О., XLI. 1909, Гадаскин (стр. 66) и Тихвинского (стр. 81).

пара. Для возможного ослабления действия горячих паров на резиновую пробку верхняя часть разделителя от бокового отвода удлиняется, насколько лишь позволяет длина термометра, шарик коего должен быть чуть ниже отводного отверстия. Для той же цели мы пытались делать эту часть разделителя длиннее термометра, подвешивая последний на особом крючке, сделанном из стеклянной палочки и вставленном в пробку; кроме того мы вставляли между пробкой и отводом пыж из стеклянной ваты. Но эти приспособления были оставлены за непрактичностью.



Фиг. 10. Аппарат для дробной перегонки смеси CH_3COCl и SO_2Cl_2.

Фиг. 11.

Фиг. 12.

Фиг. 11 и 12. Стаканчики для надбивки дефлегматора фиг. 10.

Для переливания фракций при наименьшем соприкосновении с воздухом и при наименьшем распространении удушливых паров устроен сифон А и нагнетательный шар В. Во время перегонки стклянка С и шар В убраны, а левый изогнутый конец сифонной трубки А затыкается резиновой трубочкой и стеклянной палочкой. При переливании резиновая пробка D передвигается на надлежащее место по сифонной трубке, стклянка С с фракцией подводится под сифон и осторожно, чтобы его не изломать, плотно затыкается пробкой. Одевается шар В; несколькими сжиманиями этого шара жидкость загоняется в сифон, и начинается переливание. Тогда шар В убирается, пробка ослабляется и отодвигается вверх по трубке, а изогнутый левый конец сифона держится в самой глубокой точке стклянки С, чтобы вся жидкость была им взята.

Остальное в этом чертеже (10) не требует пояснений.

С. Теоретические и практические детали способа. Для получения хлорацетила и хлорсульфурила пускались в разгонку фракции: 2) 20° — 49°; 3) 49° — 60° 4) 60° — 75° (см. табл. 7а и б). Иногда добавлялась фракция 5) 75° — 90°, что не меняло существенно результатов.

Дестиллат разбивался на следующие 11 фракций: 1) 20° — 49°, 2) 49° — $50^1/_2$°, **3) $50^1/_2$° — $51^1/_2$°**, 4) $51^1/_2$ — 53°, 5) 53° — 55°, 6) 55° — 59°, 7) 59° — 65° — 8) 65° — 69°, **9) 69° — 71°**, 10) 71° — 75°, 11) 75° и выше. В третьей из этих фракций собирался хлорацетил, в девятой — хлорсульфурил.

В зависимости от взаимных количеств исходных материалов, т. е. от отношения $C_2H_4O_2$: S, получались разные результаты этой перегонки.

Именно, хлорсульфурил удавалось изолировать лишь для порций с отношением $C_2H_4O_2 : S \gtrless 3{,}8$. Для более высоких значений этого коэффициента (см. табл. 7*а* и *б*), как-то: 4.8; 6.0; 7.5—хлористый сульфурил не получался изолированным, но постепенно весь расходовался при последовательных перегонках на те вредные реакции, о которых упоминалось, и его составные части терялись в газах или в высококипящем остатке. При этом, конечно, терялось и соответствующее количество хлорацетила.

Следующая таблица 10 дает точные величины этих потерь для разных загрузок при нашей аппаратуре.

Таблица 10.

	Потери высококипящим остатком.				Потери газами.	Полная потеря.
	в %% от загруженного в кипятильник количества.					
Коэффициент загрузки: $\frac{C_2H_4O_2}{S}$	2,7	4,8	6,0	7,5	3,7	3,7
Количество жидкости, поступившей в разгонку.	19544 гр	5590 гр	6294 гр	3881 гр	6288 гр	6288 гр
Перегонка № 1 . . .	9%	6%	7%	10%	14%	24%
2 . . .	3	3	2	14	8	10
3 . . .	2	1	1	1	2	4
4 . . .	2	2	1	1	3	5
5 . . .	2	1	10	1	3	5
6 . . .	1	1	2	1	3	4
7 . . .	1	1	2	1	1	2
8 . . .	1	1	1	1	3	4
9 . . .	1	1	1	1	1	2
10 . . .	—	1	1	1	1	1
11 . . .	—	1	1	—	1	1
12 . . .	—	—	—	—	—	—
13 . . .	—	1	—	1	—	—
14 . . .	—	—	—	—	—	—
15 . . .	—	1	—	—	—	—
16 . . .	—	—	—	—	—	—
17 . . .	—	1	—	—	—	—
18 . . .	—	1	—	—	—	—
19 . . .	—	—	—	—	—	—
20 . . .	—	1	—	—	—	—
21 . . .	—	—	—	—	—	—
Всего за первые 20 перегонок . .	22%	24%	29%	23%	40%	62%

К этой таблице сделаем следующие пояснения:

a) Количества перегнанной жидкости достаточно велики для надежности выводов (4 кгр — 20 кгр).

b) Разделение хлорацетила и хлорсульфурила наступало лишь при перегонках с нисшим коэффициентом загрузки: 3,7 и менее. И при том разрыв фракций наступал после 8-ой — 11-ой перегонки.

c) Процент потери в общем убывал закономерно с каждой дестилляцией. Но иногда при последующей перегонке потеря была больше, чем

при предыдущей. Это подтверждает, что потери эти зависят от случайных обстоятельств: промежутка во времени между двумя соседними перегонками, условий переливания фракций в кипятильник, несовершенств аппарата и т. д.

d) Итоговые цифры показывают, что процент потери не зависит от коэффициента загрузки.

e) Мелкие потери были при всех перегонках, не только при первых; они лишь не достигали величины 1% от загруженного количества. В сумме же они должны дать некоторую величину. Поэтому окончательные итоговые цифры потерь должны быть несколько повышены, по сравнению с цифрами таблицы.

f) Полные величины потерь мы обсудим в гл. 5 («Очистка хлорангидридов»), приняв там во внимание все 40 — 50 перегонок, необходимых для полной очистки. Здесь же укажем лишь, что работая при коэффициенте загрузки 3,7, мы должны для разделения хлорацетила от хлорсульфурила произвести на нашем аппарате около 10 последовательных перегонок. При этом теряется 22% высококипящим остатком, 40% газами, а всего 62% от загруженного в кипятильник количества жидкости.

g) Такой процент потери весьма велик, чрезвычайно удорожает продукт и составляет самое слабое место изучаемого способа. Единственный путь для избежания этого, как нам представляется, это наивозможное сокращение процесса разделения обеих жидкостей, доведение этого процесса до одной перегонки вместо 10 и даже, как конечная цель, соединение этого процесса с предварительной разгонкой продукта хлорированая в одну единственную перегонку.

Для осуществления этого, или для приближения к этому необходима постановка более сильного разделителя, чем примененный мною. Он должен пропускать чрез себя хлорацетил (т. к. 51°) и должен не пропускать хлорсульфурила (т. к. 70°) даже при максимальном нагреве кипятильника примененным источником тепла. Мой же аппарат при максимальном усилении огня лампы не пропускал лишь уксусной кислоты (т. к. 128°) и, повидимому, хлорацетилхлорида (т. к. 105° — 106°), но хлорсульфурил чрез него перегонялся свободно.

Простейший способ усиления разделителя — увеличение его высоты. Другой способ — усовершенствование его конструкции.

h) Таким образом, достигнутый мною выход разделенных хлорангидридов $CH_3CO\,Cl$ и $SO_2\,Cl_2$ равен 38% от поступившего в перегонку количества однажды перегнанной смеси их. При этом эти 38% разбиваются так:

$$CH_3CO\,Cl — 25\% \qquad SO_2\,Cl — 13\%.$$

i) Необходимо, однако, заметить, что потери газами могут быть частью уловлены (см. фиг. 9), и что потери высококипящим остатком также не являются полностью потерями: они дают ряд побочных продуктов производства: $CH_2Cl\,CO\,Cl$, $CH_3\,COOH$ и особенно много $CH_2Cl\,OOH$.

l) Производительность. Наши работы показали, что при описанной аппаратуре один рабочий, работая одновременно на 2—3 аппаратах, подвергает разделению на каждом из них за 8-часовой день в среднем 0,5 кгр. сырой смеси. При этом выход суммы разделенных хлорангидридов ($CH_3\,CO\,Cl$ и $SO_2\,Cl_2$) при коэффициенте загрузки $C_2H_4O_2 : S = 3{,}7$ в среднем равен, как указано выше, 38%.

Таким образом, производительность одного аппарата равна $0{,}5 \times 0{,}38 = 0{,}19$ кгр. разделенных хлорангидридов в день. Производительность же одного рабочего равна $0{,}19 \times 3 = 0{,}57$ кгр. в день.

Е. Стоимость 1-го кгр. разделенных хлорангидридов $CH_3 CO Cl$ и $SO_2 Cl_2$ материалами.

Таблица 11.

ДЕБЕТ. КРЕДИТ.

	Количество	Цена Руб.	Сумма Руб.		Количество кгр.	Цена Руб.	Сумма Руб.
Поступает в разгонку однажды перегнанной смеси $CH_3 CO Cl$ и $SO_2 Cl_2$ . . .	1 кгр	4,01	4,01	Получается: Сырой хлористый ацетил	0,25		
Расходуется на разделение керосину	2,3 л.	0,16	0,37	Сырой хлористый сульфурил . . .	0,13		
Итого . . .			4,38	Итого . . .	0,38	11,53	4,38

Что касается платы рабочим, то, согласно сказанному о производительности и принимая поденную плату в 10 руб., она вычислится так: 10 : 0,57 = 17,55 р. на 1 кгр. получаемого здесь продукта. Упоминаем еще раз, что эти цифры расхода заработной платой приводятся лишь попутно. Они, так же как и цифры расхода амортизацией и ремонтом, слишком велики, вследствие ничтожных размеров производства и указывают лишь, что в таком малом виде производство экономически невозможно.

Ниже, по описании всего процесса, я подсчитаю стоимость 1 кгр окончательного продукта, принимая во внимание и плату рабочим.

5. Очистка хлорангидридов.

А. Теоретические основания. Выше было указано, что окончательно, как для разделения хлорангидридов, так и для их очистки я остановился на физическом методе, а именно на дробной перегонке.

При этом монохлорацетилхлорид собирался мною в пределах 2°: $104°{}^1/_2$—$106°{}^1/_2$, не подвергаясь на степень чистоты своей ни количественным, ни качественным испытаниям.

Сульфурилхлорид собирался в более узких пределах в $^1/_2°$: $69°{}^1/_2$—70°, иногда даже почти целиком при 70°, и также не подвергался испытаниям.

Ацетилхлорид, как главная цель моих работ, во-первых, собирался точно при 51°, во-вторых, перегонка его велась до отсутствия качественной реакции на SO_2, $SO_2 Cl_2$, H_2SO_4 и в-третьих, одна партия его, так полученная, была подвергнута количественному анализу.

О деталях всего этого упомяну ниже, теперь же остановлюсь на химических методах очистки.

Огромные потери вещества и времени при очистке дестилляцией заставили меня искать химических методов разделения и очистки. Эти поиски не увенчались успехом. Все же, для избежания повторений кем-либо уже испробованных мною путей, я упомяну здесь вкратце о всех этих попытках.

а) Прежде всего я попытался применить реакцию:

$$SO_2Cl_2 + 2\,CH_3COONa = 2\,CH_3COCl + Na_2SO_4\ ^1).$$

Можно было надеяться, что прибавляя к моей исходной смеси $CH_3COOH + S$ или к хлорацетилу, загрязненному хлорсульфурилом, некоторые количества обезвоженной уксуснонатровой соли, я буду связывать весь образующийся или примешанный SO_2Cl_2, получая чрез него новые количества CH_3COCl, и в конечном продукте можно было надеяться избегнуть вовсе присутствия хлористого сульфурила.

Были сделаны в этом направлении 3 опыта: один с получением CH_3COCl с помощью уксуснонатровой соли и два опыта с очисткой тем же реактивом уже полученного хлорацетила.

При первом опыте один из хлороприемников (фиг. 3) был заменен обыкновенной колбой, в которую было помещено:

CH_3COOH . . .	124 гр.
CH_3COONa . .	164 гр.
S . .	32 гр.
	316 гр.

Цифры эти отвечают формуле:

$$2\,CH_3COOH + 2\,CH_3COONa + S + 3\,Cl_2 = 4\,CH_3COCl + Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

При хлорировании загруженной кашеобразной массы появилось значительное количество желтой жидкости. По достижении максимального привеса (294 гр), колба была вынута из хлораппарата, вставлена в масляную баню, и содержимое ее подвергнуто фракционировке.

Заметим, что хлорирование велось в температуре соленого льда. Помешивания не производилось.

Результаты фракционировки получились такие (табл. 12):

Таблица 12.

	Фракции.	% % от поступившего в перегонку количества.
1	Газы	См. ниже.
2	20°— 49°	33%
3	49°— 60°	10
4	60°— 75°	2
5	75°— 90°	—
6	90°—108°	—
7	108°—128°	3
8	128°—145°	3
9	145°—175°	—
10	175°	См. ниже.
	Газы + тв. остаток (1+10).	49%
		100%

Как видно из этой таблицы, реакция идет не так просто, как написано выше. Кроме CH_3COCl образуются SO_2Cl_2, $(CH_3CO)_2O$ и др. вещества. Во всяком случае, полученный этим путем хлористый ацетил был

[1]) Moissan. Traité de chemie minérale. I. 405. (Здесь ссылка на Verein f. chem. Ind. Frankfurt. Patent-Blatt. № 63 593).

Кацнельсон. l. c. Стр. 69. (Здесь ссылка на DRP 151 864).

С содержанием этих патентов автору ознакомиться не пришлось.

так же загрязнен соединениями серы, как и полученный без уксуснонатриевой соли.

Условия опытов с очисткой уже готового хлорацетила уксуснонатриевой солью и результаты фракционировки полученных продуктов представлены в таблице 13.

Таблица 13.

	1-ый опыт.		2-ой опыт.	
Температура кипения сырого хлорацетила . . .	30°—60°		32°—63°	
Взятые количества				
$CH_3CO\,Cl$	67 гр		93 гр	
$CH_3CO\,ONa$	17 гр		12 гр	
Отношение $\frac{CH_3CO\,Cl}{CH_3CO\,ONa}$	4,0		7,8	
Условия опыта	Вливание при охлаждении льдом и селью. Через сутки—дестилляция на водяной и песчаной банях.		Вливание при температуре 40°. Потом медленное поднятие температуры до 65° и затем выше.	
Результаты фракционировки.	% % по отношению к взятому.		% % по отношению к взятому.	
Фракции.	CH_3COCl.	CH_3COONa.	CH_3COCl.	CH_3COONa.
1. Газы	19%		9%	
2. 35°— 60°	43		66	
3. 60°—120°	19		16	
4. 120°—185°	25		11	
5. Тверд. остаток		71%		92%
Всего . . .	106%		102%	

В обоих этих случаях собранный во фракцию 2 (от 35° до 60° хлорацетил оказался, как и исходный, тоже загрязненным соединениями серы. Это показало, что при условиях наших двух опытов реакция между SO_2Cl_2 и $CH_3CO\,ONa$ не идет, или во всяком случае идет не до полного истребления SO_2Cl_2. При этом заметим, что в обоих случаях уксуснонатриевая соль взята в значительном избытке: так, во втором опыте, где ее относительно меньше, чем в первом, взятое количество способно было бы связать в Na_2SO_4 весь SO_2Cl_2, если бы он составлял до $^1/_3$ всего взятого для очистки сырого хлорацетила.

В объяснение недействительности этого способа для очистки можно предполагать, что вышеприведенная реакция:

$$2CH_3CO\,ONa + SO_2Cl_2 = 2CH_3CO\,Cl + Na_2SO_4$$

идет лишь при действии чистого или значительно избыточного SO_2Cl_2. Когда же мы применяем, как в наших опытах, лишь слабый раствор SO_2Cl_2 в хлорацетиле, тогда эта реакция не идет; SO_2Cl_2 не может создавать новых количеств $CH_3CO\,Cl$ и без того присутствующего в огромном избытке. При условиях, описываемых сейчас опытов, хлорацетил реагирует с $CH_3CO\,ONa$, давая, как и при обыкновенной температуре, уксусный ангидрид, что видно из результатов фракционировки.

b) Далее я пытался очистить свой хлорацетил от загрязняющих его соединений серы осаждением их в виде $BaSO_3$ и $BaSO_4$. Для этого я применял близкие к насыщению растворы $BaCl_2$ и $Ba(C_2H_3O_2)_2$ в 99% уксусной кислоте.

Оказалось, что 100 гр $H_4C_2O_2$ растворяют при температуре 16°—18° С:

$BaCl_2$	0,09 гр,	что отвечает	0,06 гр Ba,
$Ba(C_2H_3O_2)_2$	28 гр,	» »	15 гр Ba.

Первый раствор, прибавленный к моему сырому хлорацетилу, давал в нем, правда, осадок $BaSO_4$, но весьма незначительный, и полнота осаждения далеко не достигалась. Это происходило вследствие слабой растворимости $BaCl_2$ в ледяной уксусной кислоте.

Второй раствор, напротив, давал весьма обильный осадок в сыром хлорацетиле. Но главная масса этого осадка состояла из $BaCl_2$:

$$\begin{matrix} CH_3CO\,Cl \\ CH_3OO\,Cl \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3CO\,O \\ CH_3CO\,O \end{matrix} > Ba = 2 \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O + BaCl_2.$$

Цель очищения хлорацетила этим путем не достигалась.

c) При очищении хлорацетила перегонками было замечено, что удается, сравнительно скоро, избавиться от реакции на H_2SO_4, но избавление от H_2SO_3 представляет весьма длительную операцию. Исходя из предположения, что H_2SO_3 находится в хлорацетиле в виде растворенного SO_2, получающегося при хлорировании $C_2H_4O_2$ и S (см. табл. 1), мы сделали попытки окислить сернистый газ, точнее—перевести его в SO_2Cl_2. Для этого к загрязненному хлорацетилу мы приливали раствор Cl в $C_2H_4O_2$ и выставляли все на солнце на несколько суток. Потом дестиллировали. Реакция на H_2SO_3 не исчезала.

d) Мною был испробован и тот способ очистки, который рекомендуется V. Auger и A. Behall в их работе, упомянутой в начале моей монографии. Этот способ заключается во взбалтывании загрязненного хлорацетила с порошком Cu и в последующей перегонке. В том виде, как я применял этот метод, он не дал благоприятных результатов: потери вещества были не меньше, чем при очистке дестилляциями, и при этом удавалось освободиться лишь от реакции на H_2SO_4, но не от реакции на H_2SO_3. Я брал мелко изрубленные медные стружки (быстро темнеющие в очищаемом хлорацетиле), менял их несколько раз, потом дестиллировал жидкость. Потери были около 50%. Возможно, впрочем, что разработка техники этого способа привела бы к лучшим результатам.

B. Аппаратура. Наш способ очистки являлся непосредственным продолжением разделения. Поэтому в этой стадии процесса мы пользовались тем же аппаратом, что и в предыдущей (фиг. 10).

C. Теоретические и практические детали способа. Для того, чтобы судить о степени чистоты продукта от SO_2Cl_2 мы разлагали пробу хлорацетила водой и прибавляли $BaCl_2$. Как упомянуто, сравнительно скоро, т. е. перегонок, через 20, включая сюда и потребные для разделения 10 перегонок—эта реакция исчезала.

Чтобы судить о степени чистоты от SO_2, мы поступали так. Разлагали в пробирке пробу водой, прибавляя спиртовый раствор J до окрашивания, приливали $BaCl_2$, нагревали, давали постоять.

Эта реакция очень долго давала осадок $BaSO_4$. Лишь после 50, примерно, перегонок на нашем аппарате мы получали качественно чистый продукт.

Еще более чувствительные результаты дает окисление (разрушение) крепкой HNO_3 пробы хлорацетила, разбавление водой, прилитие $BaCl_2$. Эту пробу мы также применяли.

Как говорил я выше, химических испытаний SO_2Cl_2 на чистоту его я не производил, довольствуясь узостью температурных пределов его кипения в $^1/_2{}^\circ$.

Хлористый же ацетил, кроме качественных проб каждой партии, был подвергнут количественному анализу. Проанализирована одна из приготовленных мною партий.

Проба в запаянной ампуле (фиг. 13) [1]), об изготовлении чего скажу ниже, разбивалась в стакане с водой и из этой пробы изготовлялся титрованный раствор. Раствор этот у меня по случайным обстоятельствам довольно долгое время стоял без употребления, тщательно закрытый. После этого в нем были непосредственно определены:

1) H_2SO_4 —осаждением посредством $BaCl_2$,
2) кислотность—титрованием посредством $Ba(OH)_2$,
3) SO_2 —титрованием раствором J,
4) Cl —осаждением посредством $AgNO_3$.

SO_2 не оказалось совершенно. (Долгое стояние).

Поэтому можно было считать, что мы имели для анализа водный раствор трех кислот: H_2SO_4, HCl и $H_4C_2O_2$.

Зная общую кислотность, т. е. количество замещаемого металлом водорода, и зная, сколько этого водорода принадлежало H_2SO_4 и HCl, я по остающемуся водороду вычислял количестве $H_4C_2O_2$.

Приведу здесь прежде всего данные непосредственных определений анализа:

SO_4 — 0,17%, Cl — 44,98%, H (замещаемого металлом) — 2,51%.

По этим данным вычислены количества кислот, полученные от разложения проб водою:

		теоретически:
H_2SO_4 . .	0,17%	—
HCl . .	46,25%	46,46%
$H_4C_2O_2$ . .	74,40%	76,48%
	120,82%	122,94%

По этим данным дальнейшие заключения о составе анализируемой пробы могут быть сделаны лишь косвенными, и при том различными путями. Путь моих вычислений был таков.

Предполагая, что H_2SO_4 и $H_4C_2O_2$ не перегоняются вовсе, как таковые из кипятильника, а образуются частью по пути в приемник и в самом приемнике за счет влажности и за счет перегоняющихся SO_2Cl_2 и CH_3COCl, большею же частью—при разложении пробы водою для анализа, — мы найдем по определенным нами количествам этих кислот следующие перегнавшиеся в окончательный запаянный продукт количества соответственных хлорангидридов:

CH_2COCl 97,27%
SO_2Cl_2 . . . . 0,24%.

Эти количества хлорангидридов при разложении пробы водой должны были дать, как показывают вычисления, 45,26% HCl. Остальные 46,25 — —45,26 = 0,99% HCl присутствуют в пробе, как HCl, с самого начала.

[1]) См. стр. 127.

Недостающие до 100% 1,50% представляют, согласно всей этой схеме рассуждений, ту влажность, которая уже поглощена препаратом при его изготовлении, и которая, конечно, разложила в нем соответственные количества SO_2Cl_2 и CH_3COCl:

$$97{,}27 + 0{,}24 + 0{,}99 + 1{,}50 = 100.$$

Предполагаем, наконец, наиболее невыгодный и наиболее вероятный случай, что вся поглощенная влага разлагает не SO_2Cl_2, а CH_3COCl. Тогда получаем такой состав нашего препарата:

CH_3COCl .	97,27%
SO_2Cl_2 . .	0,24%
HCl . . .	0,99%
H_2O . . .	1,50%
	100,00%

Если бы влага не была поглощена, к чему можно приблизиться, совершенствуя способы последней перегонки и запайки препарата, о чем ниже будет сказано подробнее,—тогда состав его был бы:

CH_3COCl .	98,76%
SO_2Cl_2 . .	0,24%
HCl . . .	1,00%
	100,00%.

Если же поглощенную воду мы свяжем с соответственным количеством хлорацетила, то получим действительный состав приготовленного нами продукта:

CH_3COCl . .	90,74%
CH_3COOH . .	5,00%
HCl	4,02%
SO_2Cl_2 . .	0,24%
	100,00%

Теперь нам предстоит выяснить вопрос о достигнутых нами выходах. Для этого приведем прежде всего следующую таблицу (14), сводящую результаты записей при перегонках первых 7 изготовленных нами партий хлорангидридов. Здесь дается выход чистых хлорангидридов в процентах от загруженного в кипятильник количества однажды перегнанной смеси их, Собственно то, что разумеется в препаративной химии под словом «выход», т. е. отношение получаемого окончательно количества препарата к теоретическому его количеству, вычисляемому из формул реакции, мы приведем для своих опытов ниже.

В табл. 14 мы не будем отделять тех первых перегонок, которые требуются для разделения CH_3COCl и SO_2Cl_2, хотя эти первые перегонки обсуждены уже в предыдущей гл. 4 (см. табл. 10). Не будем потому, что и разделение и очистка при нашем методе работы представляют один непрерывный процесс, а в особенности потому, что «разделение» происходит лишь при низших коэффициентах загрузки и отсутствует при высших (см. стр. 113).

К этой таблице следующие пояснения:

a) В кипятильник загружались только три фракции однажды перегнанной смеси: 2) 20° — 49°, 3) 49° — 60°, 4) 60° — 75°.

b) Приведенный выше количественный анализ произведен над пробой из второй партии.

Таблица 14.

Очищенные партии	Коэффициент загрузки: $\frac{C_2H_4O_2}{S}$	Число перегонок	Количество препарата				
			Загружено в кипятильник однажды перегнанной смеси хлорангидридов, гр.	Получено очищенных:			
				$CH_3CO\,Cl$ гр.	$SO_2\,Cl_2$ гр.	Всего	
						гр.	% от загруженного в кипятильник количества
1	?	17	1670	159	154	313	19%
2	3,9	28	4618	624	416	1040	23%
3	3,7	48	12451	1597	(800?)	(2400?)	(19%?)
4	7,5	36	3881	534	—	534	14%
5	4,8	55	5590	281	—	281	5%
6 и 7	6,0	51	6294	106	—	106	2%

c) Число перегонок обуславливалось качественными пробами. Как видно из таблицы, это число сильно колебалось. Вероятно, также колебалась и степень чистоты окончательного препарата.

d) Вопросы при цифрах 3-ей партии указывают, что цифры эти приблизительны, ибо количество $SO_2\,Cl_2$ в этом случае не было взвешено.

e) Обозначенные в последнем вертикальном столбце процентные количества окончательно полученных продуктов показывают, что в общем величина потерь всецело зависит от числа перегонок. Если исключить 1-ую партию, как ведшуюся на ином аппарате, чем остальные, 3-ью — как неточно записанную, и 6—7-ую, как проведенную рабочими без моего наблюдения, — мы получим такое соотношение между числом перегонок и процентным количеством очищенных хлорангидридов.

Таблица 15.

Партия	Число перегонок	Получено очищенных препаратов	Потеря на 1 перегонку
2	28	23%	3,3%
4	36	14%	1,1%
5	55	5%	0,5%

f) Таблицы 14 и 15, а также и цифры анализа, приведенные на стр. 120, показывают, что для получения примененным способом хлорацетила, содержащего не более 0,20% SO_2Cl_2, необходимо сделать не менее 30 перегонок, причем получается выход не более 20% от загруженного в кипятильник количества. (Я округляю цифры 2-ой партии).

g) Для того, чтобы выяснить соотношение между относительным количеством загружаемой серы и числом перегонок, необходимых для очистки хлорацетила от ее соединений,—следовало бы вести эту очистку для разных коэффициентов загрузки в точности до одной и той же степени, применяя количественный анализ. Этого мной не было сделано. Некоторые косвенные суждения по этому поводу все же возможно вывести из табл. 14.

Можно было бы ожидать, что при коэффициенте загрузки $C_2H_4O_2 : S = 7{,}5$, сера окисляется до H_2SO_4 (см. табл. 4), при коэффициенте 3,75—лишь до SO_2 и SO_2Cl_2, а при промежуточных коэффициентах—получается смесь всех этих продуктов. H_2SO_4 должна уходить из препарата при первой же перегонке. И мы ждали, что, чем больше коэффициент загрузки, тем быстрее будет очищение.

Цифры таблицы 14 этого не подтверждают. Хотя предел очистки устанавливался лишь качественными пробами, эта законность должна была бы сказаться, хотя приблизительно. Между тем некоторые цифры дают прямо противоположный результат. Так, число перегонок для коэффициента 3,8 (среднее из партий 2 и 3) равно 38; оно почти одинаково с числом 36 для коэффициента 7,5 и значительно меньше соответственных чисел для 4,8 и 6,0.

Для объяснения этого естественно предполагать, что окисление серы идет всякий раз чрез образование SO_2, что лишь по достижении известной концентрации SO_2 окисление идет дальше, и что поэтому в сыром продукте, приготовленном при любой загрузке, концентрация SO_2, трудно отделимого от хлорацетила, получается одна и та же. Это обусловливает и одинаковое число необходимых очистительных перегонок.

Эти данные и соображения весьма важны в том смысле, что они подтверждают, что наивыгоднейшим коэффициентом загрузки является $C_2H_4O_2 : S = 3{,}75$.

После этого мы можем приступить к вычислению выхода препарата в точном смысле этого термина, т. е. мы найдем отношение получавшегося нами в действительности количества чистых хлорангидридов к тому количеству, которое должно было бы получиться, судя по формулам.

Из основных формул 1 и 2 таблицы 1-ой находим теоретическое отношение количеств ожидаемого препарата к загрузке: $C_2H_4O_2 + S$ при коэффициенте $C_2H_4O_2 : S = 3{,}75$:

1) $S + 2CH_3COOH + 2Cl_2 = 2CH_3COCl + 2HCl + SO_2$,
$32 + 120 + 142 = 294 = 157 + 73 + 64$

1) $S + 2CH_3COOH + 3Cl_2 = 3CH_3COCl + 2HCl + SO_2Cl_2$
$32 + 120 + 213 = 365 = 157 + 73 + 135$

Таблица 16.

Формула	Отношения	
	Хлорацетил / сера + уксусн. кислота	Хлорацетил + хлорсульфурил / сера + уксусн. кислота
1.	1,03	1,03
2.	1,03	1,26
В среднем...	1,03	1,15

В то же время данные таблиц 7 и 14 для коэффициента $C_2H_4O_2 : S = 3{,}75$ дают такие отношения, полученные на опыте:

$$\frac{\text{сырая смесь после хлорирования}}{\text{загрузка}} = \frac{100+122}{100} = 2{,}22,$$

$$\frac{(\text{фракция } 20°-49°)+(\text{фр. } 49°-60°)+(\text{фр. } 60°-75°)}{\text{сырая смесь}} = \frac{12+49+12}{100} = 0{,}73,$$

$$\frac{\text{очищенный хлорацетил}}{(\text{фр. } 20°-49°)+(\text{фр. } 49°-60°)+(\text{фр. } 60°-75°)} = \frac{624}{4618} \text{ или } \frac{1597}{12451} = 0{,}13,$$

$$\frac{\text{очищ. хлорацетил + очищ. хлорсульфурил}}{(\text{фр. } 20°-49°)+(\text{фр. } 49°-60°)+(\text{фр. } 60°-75°)} = \frac{1040}{4618} = 0{,}23.$$

Отсюда находим полученные на опыте отношения:

$$\frac{\text{очищен. хлорацетил}}{\text{загрузка (сера + укс. кислота)}} = 0{,}13 \times 0.73 \times 2{,}22 = 0{,}21,$$

$$\frac{\text{очищ. хлорацетил + очищ. хлорсульфурил}}{\text{загрузка (сера + укс. кислота)}} = 0{,}23 \times 0{,}73 \times 2{,}22 = 0{,}37.$$

И окончательно получаем из двух последних отношений и из цифр таблицы 16 такие выходы очищенных препаратов по отношению к теоретическим:

для хлорацетила . . . $\frac{0{,}21}{1{,}03} 100\% = \mathbf{20\%}$

для суммы хлорацетила и хлорсульфурила: $\frac{0{,}37}{1{,}15} 100 = \mathbf{32\%}$.

В этом же месте нашей статьи следует упомянуть о побочных продуктах изучаемого производства.

Как уже упоминалось, удается выделить без всякого труда три такие продукта при повторной дробной перегонке фракций 5, 6, 7, 8, 9 и 10, кипящих от 75° до 175° и выше.

Таблица 17.

Препарат	Температура кипения	
	Истинная	Полученная нами
$CH_2Cl\,CO\,Cl$	105°—106°	104°—107°
$CH_3CO\,OH$	118°	115°—120°
$CH_2Cl\,CO\,OH$	185°—187°	184°—190°

Эти препараты не подвергались мною особенной очистке.

Уксусная кислота, отгоняемая от смеси хлорангидридов, получается здесь, разумеется, совершенно безводная, но сильно загрязненная SO_2, HCl и другими соединениями серы и хлора. Поэтому самое лучшее применение этой уксусной кислоты—это загрузка ее без особой очистки снова в хлор-аппарат.

Остатки, выливаемые из кипятильника при перегонках во второй половине процесса очистки, состоят в значительной степени из самих очищаемых препаратов: $CH_3CO\,Cl$ и SO_2Cl_2. По накоплении этих остатков, подвергая их перегонке, мы получали новые количества хлорангидридов. О количествах их дает представление сравнение значений таблиц 10 и 14. По 14-ой таблице количество получаемых окончательно хлорангидридов

равно 23%, (во 2 партии), следовательно потери—77%. По таблице же 10-ой потеря до разделения $CH_3CO\,Cl$ и $SO_2\,Cl_2$ составляет 62%. 15% таким образом теряются при очистке после разделения. Из них около половины можно класть на утерю газами, а другая половина есть остаток в кипятильнике. Эти 7% от загруженного в кипятильник количества состоят почти целиком из загрязненных хлорангидридов.

Точный учет получаемых при разделении и очистке количеств всех этих побочных продуктов мною не производился.

Поэтому, а также потому, что количества их, кроме $CH_2Cl\,COOH$, относительно невелики, двух других я не буду вводить далее в подсчет стоимости. Напомню, что сырой монохлорацетилхлорид, получаемый при предварительной разгонке продукта хлорирования, в подсчет стоимости введен (табл. 9). Надо лишь помнить, что опускаемые здесь побочные продукты должны будут понижать стоимости наших основных препаратов.

По отношению к монохлорацетилхлориду я упомяну здесь об одном факте. Налитый в количестве около 1 литра в стклянку с притертой пробкой и оставленный на несколько недель зимой в сенях, т. е. в холодном, влажном и темноватом помещении,—он дал осадок, объемом до $^1/_4$ литра, снежно-белых кристаллов монохлороуксусной кислоты [1]). Получаемая перегонкой эта кислота имела часто желтоватый оттенок.

Об этом последнем, наиболее важном побочном продукте, мы скажем здесь несколько подробней. Именно, приведем некоторые цифровые данные о получаемых количествах монохлороуксусной кислоты.

При всех наших перегонках, т. е. 1) при первой разгонке сырой смеси, 2) при разделении хлорангидридов и частью 3) при их очистке,—получается темнобурый остаток, кипящий выше 175°. По охлаждении он представляется в виде сиропообразной массы или же затвердевает полностью или отчасти в массу кристаллической, но грязной монохлороуксусной кислоты.

Этот остаток мы подвергали дальнейшей разгонке на масляной или песчаной бане в стеклянных ретортах, что очень не практично: реторты легко лопаются. Один из наших опытов показал, что, повидимому, можно применять железные (чугунные) реторты.

После отхода незначительных количеств жидкости, идет белая, иногда буроватая $CH_2Cl\,COOH$, затвердевающая в приемнике и даже в горле реторты, если огонь слаб, в кристаллы.

В реторте остается спекшаяся углистая масса. H_2SO_4 обычно мы при этом не получали в сколько-нибудь значительных количествах.

После второй перегонки препарат получается вполне белым, хотя все-же полученный нами из монохлорацетилхлорида был по внешнему виду наиболее удовлетворительным.

Можно приблизительно считать, что получаем 30% монохлороуксусной кислоты из всей массы высококипящего бурого остатка. Масса же эта такова. При первой разгонке сырой смеси попадает, согласно столбцам 5 и 6 табл. 7б, в 10-ую фракцию 3—4% от всего количества сырой смеси. Однако, этот продукт вошел уже в подсчет стоимости в табл. 9.

При разделении же «потеря» высококипящим остатком, согласно табл. 10, составляет приблизительно 23% от суммы фракций 2, 3 и 4 перерабатываемых нами на хлорангидриды.

---

[1]) Определена по точке плавления (приблизительно) и по точке кипения (более точно) по описанному мною методу: Ж. Р. Ф.-Х. О. XLVIII. 8—9. 1862. 1916 г.).

Остатки в кипятильнике при очистке мы не вводим в подсчет потому что они состоят больше из грязных хлорангидридов, чем из моно-хлороуксусной кислоты.

Итак, количество получаемой $CH_2Cl\,COOH$, которое здесь надо ввести в подсчет, можно принять равным $0{,}30 \times 23 = 7\%$ от загрузки в разделительный аппарат.

D. Производительность. Я буду здесь и производительность, и стоимость высчитывать не для «очистки» только, а для «разделения» и «очистки» вместе, захватывая таким образом и предыдущую, ранее описанную фазу процесса.

Наши записи, касающиеся производительности, таковы.

Таблица 18.

Партия	Загружено смеси, однажды перегнанной	Число перегонок	Получено хлорангидридов, очищенных на 1 аппарате	Истрачено рабочих дней	На 1 кгр изготовленного препарата приходится рабочих дней
	кгр		кгр		
2	4,618	28	1,040	50	48
3	12,451	48	2,400 (прибл.)	73	31
4	3,881	36	0,534	62	110
			В среднем . . .		63

При этом надо заметить, что при наших опытах работали солдаты, почти не оплачиваемые, и что мы не обращали особого внимания на сбережение времени, считая эту задачу задачей следующего порядка.

Поэтому записанная нами производительность значительно ниже той, какую можно развить в обстановке налаженного, нормального производства.

Имея это ввиду, мы вводим в свои вычисления из четырех чисел последней графы самое выгодное: 31, округляя его в 30.

Один рабочий у нас работал на 2—3 разделительно-очистительных аппаратах одновременно.

Из всего этого вытекают такие величины производительности:

1 аппарат в 1 день дает $\frac{1}{30} = 0{,}03$ кгр. очищенных хлорангидридов.

1 рабочий в 1 » » $3 \times \frac{1}{30} = 0{,}10$ кгр. очищ. хлорангидридов.

E. Стоимость — см. табл. 19. К ней следующие замечания.

a) Эта таблица дает стоимость очищенных препаратов лишь материалами.

b) Для всех трех препаратов стоимость принята мною равная. Она получена делением итога дебета на количества получаемых препаратов $5{,}29 : 0{,}30 = 17{,}63$ руб. за 1 кгр.

Таблица 19.

ДЕБЕТ.	Количество.	Цена Руб.	Сумма Руб.	КРЕДИТ.	Количество.	Цена Руб.	Сумма Руб.
Загружается в кипятильник сырой (однажды перегнанной) смеси хлорангидридов	1 кгр	4,01 [1])	4,01	Получается очищенных:			
				$CH_3CO\,Cl$ . .	0,13 [2])	—	—
На разделение и очистку затрачивается керосину .	8 л.	0,16	1,28	$SO_2\,Cl_2$	0,10 [2])	—	—
				$CH_2\,Cl\,COOH$ . .	0,07 [3])	—	—
Итого . . .	—	—	5,29	Итого . . .	0,30	17,63	5,29

с) Из цифр производительности находим стоимость заработной платой, считая ее равной 10 р. в день и принимая во внимание все оговорки, какие делались выше по этому поводу.

10 руб. : 0,1 кгр. = 100 руб. на 1 кгр. очищ. продукта.

Приведенная выше производительность относится собственно лишь к хлорацетилу. Для хлорсульфурила она выше, ибо требуется меньше перегонок. Для монохлороуксусной кислоты — еще выше. Для последнего препарата можно считать, что 1 рабочий изготовит без труда при $1^1/_2$ литровой реторте на 1 кгр. высококипящего остатка 0,30 кгр. чистой кислоты в два дня. Тогда стоимость этого продукта заработной платой будет:

10 руб. : 0,15 кгр = 67 руб. на 1 кгр.

Для избежания недоразумений повторяю, что столь высокие значения расходов заработной платой указывают лишь на экономическую невозможность вести производство в столь малом масштабе, в столь малых аппаратах, как это было у меня. Значения эти вовсе не могут служить доказательством экономической непригодности всего метода. Для суждения об этом гораздо более важное значение имеют цифры табл. 19.

6. Упаковка препаратов.

А. Теоретические основания. Быстрая разлагаемость приготовлявшихся мною хлорангидридов влажностью воздуха требует особых приспособлений при их последней перегонке и при их заделке.

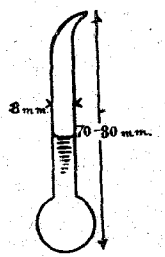
Произведенный мною количественный анализ (см. стр. 119—120) обнаружил присутствие в моем препарате значительных количеств HCl и $C_2H_4O_2$, что ясно указывает на несовершенство примененного мною метода изоляции хлорацетила от влаги воздуха.

В. Аппаратура.

Здесь, как и при всех других наших перегонках, мы избегали аллонжей у холодильников, предпочитая загибать выводящий конец его внутренней

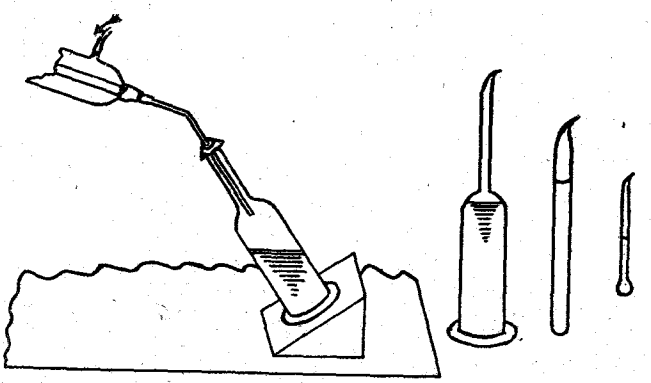
[1]) Стр. 110, табл. 9.
[2]) Стр. 123 вверху. (0.23—0.13=0.10).
[3]) Стр. 125.

трубки. Это делалось для возможного уменьшения числа пробок, входящих в соприкосновение с парами препарата. Для приготовления особо чистых препаратов необходимо, конечно, по крайней мере последнюю перегонку вести в сплошь стеклянном пришлифованном перегонном аппарате, чего мы не имели возможности испытать при своих опытах. Из-за этого иногда наш препарат обладал слабой буроватой окраской, которая, однако, исчезала при повторных перегонках в прочищенном аппарате. Если эта буроватая, зеленоватая или желтоватая окраска при этом все же не исчезала, то простейшим способом освободиться от нее было—выставить продукт в стклянке с притертой пробкой на несколько дней на яркий, лучше солнечный, свет.



Фиг. 13.

Фиг. 13.
Ампула с пробой хлорацетила для анализа.



Фиг. 14.

Последняя перегонка хлорангидридов и запаянные стеклянные ампулы с ними.

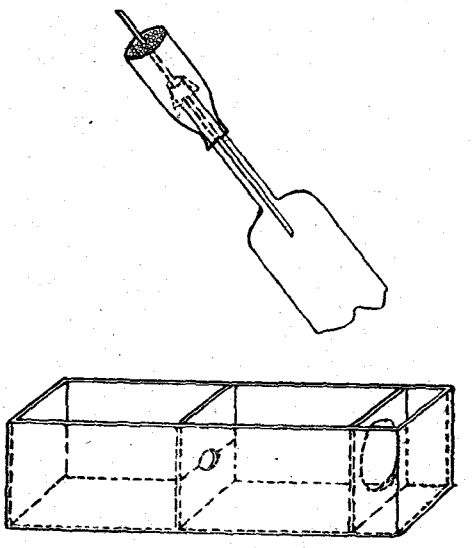
К выводящей трубке холодильника (фиг. 14) для последних перегонок припаяна тонкая трубочка, входящая свободно в шейку ампулы—приемника. Шейка эта сверху прикрыта обжатым кружком бумаги. Вследствие длинности и узости канала, сообщающего дестиллат с наружным воздухом, и вследствие непрерывного тока воздуха, и частью HCl, SO_2 и паров самого хлорацетила, можно было ожидать, что разложение препарата влагой воздуха будет незначительно. Анализ (см. стр. 120) показал, однако, что такой способ изоляции далеко недостаточен. Ввести какой-либо более совершенный, мне не пришлось за прекращением опытов.

Первоначально я окружал верхушку шейки ампулы бумажной воронкой, заполненной зернами хлористого кальция (фиг. 15). Однако, опасность попадания в приемник крупинок $CaCl_2$ заставила меня отказаться от этого способа в столь простом его виде.

Применявшиеся мною ампулы вмещали около 300 гр хлорацетила (уд. в. 1,14). Для запайки остатков препарата в кипятильнике, меньших 300 гр, применялись ампулы в 150, 100, 50 и 25 куб. сант., а также обыкновенные трубки (фиг. 14).

В начале, в конце и в середине перегонки каждой партии брались пробы в маленькие трубочки (фиг. 14), равные по диаметру шейке ампулы и вмещавшие приблизительно от 1 до 4 гр вещества. Трубочки эти раздувались предварительно в тонкостенный шарик, который при анализе разбивался под водой.

Для пересылки ампулы укладывались в особые деревянные ящики-футляры (фиг. 16) с разъемными пазами—подставками для туловища и шейки ампулы на подобие того, как это бывает в футлярах для оптических инструментов. Пустое пространство между ампулой и стенками ящика заполняется стружками, а сверху приколачивается гвоздями или прикрепляется шурупами крышка.



Фиг. 15 (*верхняя*). Бумажная муфта с $CaCl_2$ для предохранения хлорангидридов от влаги.
Фиг. 16 (*нижняя*). Деревянный футляр для пересылки ампул.

С. Теоретические и практические детали способа Они содержатся в только-что сделанном описании аппаратуры. Следует лишь добавить, что последнюю перегонку препарата в лабораторной практике лучше обособить от очистки и лучше вести с небольшим, легко моющимся разделителем (дефлегматором).

D. Производительность. Один рабочий за день на одном обычном лабораторном аппарате может перегнать и запаять без особого труда при нормальной работе до 2 литров хлорангидридов, т. е. приблизительно 2—3 кгр по весу. Работа эта одним рабочим может одновременно вестись на двух аппаратах, и его дневная производительность может достигать таким образом 6 кгр в день.

Производительность упаковщика зависит от системы упаковки, напр. от количества ампул, укладываемых в один ящик, от величины ампул и т. д. Можно полагать, что при наименее выгодной упаковке по одной ампуле в ящик, один упаковщик заделает в день до 50 ампул по 300 гр. в каждой, т. е. до 15 кгр. препарата.

Е. Стоимость. Сначала (в табл. 20) мы приведем стоимость упакованных препаратов лишь материалами, потом присчитаем заработную плату.

Таблица 20 представляет конечный результат подсчета стоимости наших препаратов материалами.

Теперь уместно будет свести в одно целое подсчеты стоимости как материалами, так и заработной платой. Амортизацию и ремонт мы по-прежнему оставляем в стороне по той причине, что главной целью наших подсчетов стоимости является—дать все добытые опытами материалы для составления сметы экономически правильного производства. Данные же по амортизации и ремонту нашей стеклянной, чисто опытной, аппаратуры, при малой опытности работающих у нас людей, не могут нам дать никаких указаний, кроме ошибочных, на истинные размеры этих статей расхода при правильно поставленном предприятии.

Впрочем, те же разсуждения применимы и для наших расходов заработной платой. Мы приводим эти расходы лишь попутно и помним,

Таблица 20.

ДЕБЕТ. КРЕДИТ.

	Количество.	Цена Руб.	Сумма Руб.		Количество кгр.	Цена Руб.	Сумма Руб.
Очищенный хлорацетил . .	0,30 гр	17,63	5,29	Получается запаянного хлорацетила . . .	0,30	20,97	6,29
Ампула	1	1,00	1,00				
Итого . . .	—	—	6,29	Итого . . .	—	—	6,29
Очищенный хлорсульфурил .	0,40 гр	17,63	7,06	Получается запаянного хлорсульфурила.	0,40	20,15	8,06
Ампула	1	1,00	1,00				
Итого . . .	—	—	8,06	Итого . . .	—	—	8,06
Очищенная монохлороуксусная кислота . .	0,30 гр	17,63	5,29	Получается упакованной монохлороуксусной кислоты .	0,30	18,97	5,69
Банка с притертой пробкой	1	0,40	0,40				
Итого . . .	—	—	5,69	Итого . . .	—	—	5,69

Примечания к табл. 20.

а) Ампулы, изображенного на фиг. 14 вида, разных размеров, стоили в Ленинграде в феврале 1917 года:

Емкость.	Цена.
200 куб. см.	1 р. 00 к.
120 » »	— 75 к.
20 » »	— 50 к.

В феврале 1918 г. нам пришлось платить за ампулы больше:

Емкость.	Цена.
250 куб. см.	2 р. 25 к.
100 » »	2 р. —
50 » »	1 р. 50 к.

b) Стоимость упаковки в ящики мы здесь не подсчитываем. Для приблизительных соображений упомянем, что при упаковке каждой стклянки в отдельный ящик и при стоимости каждого ящика для 300 граммовой стклянки в 30 коп.,—мы можем считать, что стоимость материалов при упаковке падет расходом в 1 рубль на 1 кгр

Таблица 21.

Препарат, очищенный и упакованный.	Стоимость 1 кгр материалами + заработной платой.
Хлористый ацетил . .	167 р.
Хлористый сульфурил.	166 р.
Монохлороуксусная кислота	130 р.

что их показания имеют главным образом отрицательный характер: постановка производства в столь малом масштабе—экономически невозможна.

Если подсчитать стоимость наших препаратов материалами и заработной платой пользуясь для этого последовательно таблицами 2, 5, 9, 19, 20 и соответствующими примечаниями к ним о заработной плате,—то получаются величины таблицы 21.

Эти цифры наглядно доказывают невозможность кустарного производства этих препаратов изучаемым методом. Но перейдем теперь к практическим выводам, где подобные вопросы обсудим подробнее.

V. Практические выводы и замечания.

1. Сравнение стоимостей.

Прежде всего сравним стоимости наших препаратов, нами достигнутые, со стоимостью их до войны на русском рынке.

Таблица 22.

Препарат.	Стоимость: Руб. за 1 кгр.			
	Рыночная до войны (каталоги 1914 г. фирмы «Штоль и Шмит»).	Утроенная рыночная.	При наших опытах для февраля 1917 г.	
			Материалами.	Материалами + заработной платой.
1. Ледяная уксусная кислота	4,25	12,75	6,6	16,5
2. Хлористый ацетил . . .	10,75	32,25	21,0	167,0
3. Хлористый сульфурил .	—	—	20,2	166,0
4. Монохлороуксусная кислота	—	—	19,0	130,0
5. Уксусный ангидрид . . .	6,00	18,00	(15,0)	

хлорангидрида. При упаковке по-многу стклянок в 1 ящик расход может быть понижен весьма значительно.

c) Стоимость последней перегонки мы не вводим и подсчет, полагая, что она включена в стоимость очистки.

d) Расход заработной платой легко находится из данных о производительности. Для последней перегонки и запайки:

$$\frac{10 \text{ р.}}{6 \text{ кгр.}} = 1{,}67 \text{ р. на } 1 \text{ кгр.}$$

Для упаковки в ящики:

$$\frac{10 \text{ р.}}{15 \text{ кгр.}} = 0{,}67 \text{ р. на } 1 \text{ кгр.}$$

Вместе:

$$1{,}67 + 0{,}67 = 2{,}34 \text{ р. на } 1 \text{ кгр.}$$

a) В этой таблице, кроме рыночных до-военных цен 1914 года, приведены в особой графе, утроенные те же цены для того, чтобы получить величины, сравнимые с нашими, относящимися к февралю 1917 года, когда все,—и материалы, и заработная плата,—вздорожало против 1914 г., приблизительно, в 3 раза.

b) Последняя графа этой таблицы 22-ой показывает, как сказано выше, что кустарное производство этих препаратов, производство в малом масштабе, описанным здесь способом—невозможно экономически.

c) Предпоследняя же графа говорит за то, что постановка производства нашим способом в большом масштабе, где заработная плата будет ложиться на стоимость продукта нормальным процентом,—такая постановка вполне возможна.

Действительно, сравнение цифр для хролацетила 32,25 р. и 21,0 р. показывает, что при нашем способе остается еще 32,25—21,00=11,25 р, на расход заработной платой, ремонтом, амортизацией и на прибыль. Это составляет 53% от расхода материалами. Если положить на прибыль 10%, на амортизацию 5%, на ремонт 8%, то на заработную плату останется еще 30% от расхода материалами. A priori—этого достаточно. Но совершенно понятно, что окончательное, точное решение вопроса требует составления детальной сметы.

2. Источники составления подробной сметы.

Для подробной сметы значения расходов материалами могут быть целиком найдены по данным нашей работы. В этом мы видим ее главное значение. Относительно небольшие расходы аммиака, серной кислоты (для затворов), реактивов для проб и т. под., конечно не так трудно учесть, хотя бы приблизительно.

Расходы заработной платой зависят от более или менее удачной окончательной конструкции аппаратов, от масштаба производства, от условий рынка труда. Эта статья расхода должна быть подвергнута особому расчету, и наши опыты служат лишь вспомогательным для этого средством. То же следует сказать о расходах на оборудование инвентарем, на амортизацию и ремонт последнего.

Здесь мы выскажем все-же несколько соображений по поводу всех этих неразработанных нами статей расхода. Эти соображения могут служить материалами для составления сметы. Они не претендуют ни на полноту, ни даже на безусловную осуществимость. Иные из них, быть-может, должны быть опущены даже при более тщательном лишь обсуждении. Они играют только роль отправных пунктов при конструировании.

3. Некоторые соображения о заводской аппаратуре.

A. Перегонка уксусной кислоты. Проектирование соответствующих устройств не требует особой изобретательности, т. к. этот вопрос техникой разрешен и описания соответствующих аппаратов в литературе имеются [1]).

B. Хлорирование. Хлоровыделителями могут служить баллоны с жидким хлором. При большом масштабе производства, вероятно, было бы выгоднее поставить свою добычу хлора, ибо отпадет упаковка его в баллоны, пересылка и др. расходы.

Хлороприемники должны остаться стеклянные для беспрепятственного доступа света. Ими могут служить стеклянные большие бутыли. Они

[1]) См. напр. Dammer. Handbuch. d. ch. Technologie. 1896. S. 220.

должны быть, по возможности, низкими для уменьшения напора и широкими для увеличения емкости.

Особые предосторожности должны быть приняты на случай повреждения хлороприемников, в особенности обогащенных уже хлорангидридами. Помимо удушья могут быть взрывы при соприкосновении с охлаждающей смесью, если у охлаждающего сосуда не сделать двойных стенок, так чтобы бутыль-хлороприемник стояла в сухом гнезде.

Хлор-подводящие трубы могут быть свинцовыми. Опыт должен решить, можно ли трубы между хлороприемниками ставить также свинцовые или оне должны быть глиняными. Что же касается трубок, погруженных в хлороприемники, то для них единственно пригодным материалом, повидимому, является стекло (в хлороприемниках присутствуют: H_2SO, HCl, $H_4C_2O_2$, SO_2, Cl, S, и производные).

Устройство кранов, довольно многочисленных в этом аппарате, представит значительные трудности. Опыт должен решить возможность применения металлических кранов. В крайнем случае можно отказаться от кранов между хлороприемниками. Пробки могут быть металлические (чугун, железо, свинец) или глиняные. Заделка пробок какой-либо замазкой не представит труда, вследствие низкой температуры процесса.

Соединение труб—припаивание, флянцы с герметическими прокладками, и (для стеклянных) та же замазка, что и для пробок.

C. Переливание сырой смеси из хлороприемника в кипятильник необходимо производить посредством особого нагнетательного жидкостного (серно-кислотного или уксуснокислотного) насоса простейшей конструкции, напр., в виде двух сообщающихся сосудов на разных уровнях.

D. Первая перегонка сырой смеси и разделение хлорангидридов. Как было указано выше, эти операции должны быть соединены, и необходимо сконструировать такой разделитель, где бы это разделение происходило при помощи одной перегонки.

Кипятильник должен быть железный, покрытый внутри кислотоупорной эмалью. Разделитель (дефлегматор) должен представлять собою возможно широкую и достаточно высокую трубу (или трубы), также железную, внутри эмалированную, или глиняную, внутри покрытую кислотоупорной глазурью, с тарелчатой набивкой подобного же материала. Эта труба, или эта совокупность труб, должна быть окружена герметическим кожухом, внутрь которого можно было бы пропускать гретый воздух или пар для поддержания любой температуры внутри разделителя. Необходимо опасаться и заранее сделать невозможным соприкосновение хлорангидридной смеси с водяным паром при повреждении кипятильника или разделителя.

Соединяющие трубы, вероятно, здесь можно ставить свинцовые, может-быть, железные, в крайнем случае—железные, эмалированные внутри. Стеклянные здесь, конечно, весьма опасны, а потому и нежелательны.

В этом разделяющем аппарате, как нам представляется, лучше всего отгонять лишь $CH_3CO\,Cl$ и $SO_2\,Cl_2$, т. е. нагревать его не выше 75°. За это—следующие соображения. Во-первых, для разгонки остальных продуктов нет никакой нужды в столь сложном разделителе. Во вторых, этот сложный разделитель мы не будем тогда подвергать значительным колебаниям температуры. В-третьих, остаток в кипятильнике после 75° будет еще совершенно жидким, и кипятильник этот легко будет опорожнить и вычистить.

E. Очистка хлорангидридов должна вестись в аппаратах совершенно подобных разделительному.

F. Разгонка побочных продуктов, наоборот, требует иных заданий для своего аппарата. Кипятильник его должен иметь широкое отверстие для очистки от твердого или вязкого остатка. (Для чистки-мытья его можно применять какие-либо щелочные отбросы).

Если бы оказалось возможным, этот аппарат следовало бы сконструировать для полной разгонки сразу всех продуктов, т. е. для температурного интервала 75°—190°. При таких широких пределах необходимо будет переключение среди перегонки, напр., около 140° кипятильника от разделителя к простой отводной трубе, т. е. превращение аппарата под конец в простую реторту.

Разделитель в этом аппарате может быть проще (короче), чем в том, на котором отгоняются хлорангидриды, но все же он должен сразу, хотя бы грубо, отделять друг от друга $CH_2Cl\,CO\,Cl$ (105°—106°), $CH_3\,COOH$ (118°), $(CH_3CO)_2O$ (138°) и $CH_2Cl\,COOH$ (185°—187°).

Очистка первых трех из этих продуктов может вестись на этом же аппарате при разделителе, а очистка монохлороуксусной кислоты—без разделителя или в особых чугунных (?) ретортах.

G. Устройство особых аппаратов для последней перегонки в ампулы мне не представляется необходимым. Некоторые приспособления к очистительным аппаратам будут для этого достаточны.

H. Устройство холодильников при всех этих перегонках не представит больших технических трудностей. Соединение выводящих трубок с приемниками можно осуществить посредством резиновых пробок, если не удается прямо получать столь чистый продукт, что его можно будет гнать непосредственно в ампулы.

4. Спрос на продукты изучаемого процесса.

A. Потребности учебных лабораторий. Приведенные выше подсчеты и рассуждения показывают, что постановка изучаемого производства возможна лишь в крупном масштабе, поэтому важное значение приобретает вопрос о том, на какой сбыт продуктов этого производства можно было бы надеяться.

Мы попытались собрать соответствующие данные. О поставленном нами пробном получении хлорацетила и других препаратов мы оповестили заинтересованные круги чрез издания химич. отд. Военно-промышленного комитета и Комитета военно-технической помощи и чрез выставление наших препаратов на химической выставке Военно-пром. комитета в январе 1917 г. в Ленинграде.

Кроме того, мы предприняли в свое время анкету среди лабораторий почти всех (до 30) высших учебных заведений СССР, где преподается химия. Около 15 опрошенных прислали нам свои ответы о ежегодной потребности. Полагая, что остальные не ответили вследствие почтовых неурядиц того времени, или вследствие других случайных причин, а не из-за отсутствия у них вообще потребления этих препаратов, мы вывели из полученных ответов среднюю годовую потребность, умножили ее на 30 и, таким образом, получили общий годовой спрос на наши препараты со стороны лабораторий всех наших высших учебных заведений.

Результаты таковы:

Таблица 23.

ПРЕПАРАТ	Потребность лабораторий кгр в год
$CH_3CO\,Cl$	100
$SO_2\,Cl_2$	14
$CH_2\,Cl\,COOH$ (технич.)	150
$(CH_3CO)_2O$	150
$CH_3\,COOH$ (ледяная)	700
$CH_2Cl\,CO\,Cl$	8

Между тем при наших опытах мы изготовили с помощью нашей аппаратуры за 1917 год:

$CH_3CO\,Cl$	4	кгр
$SO_2\,Cl_2$	$1^1/_3$	»
$CH_2Cl\,COOH$ (технич.) . . .	7	»
$CH_2Cl\,CO\,Cl$	1	»
Всего . . .	13,5	кгр.

Надо оговориться, что при этих опытах мы вырабатывали самый процесс приготовления, и что поэтому при уже выработаном шаблоне работы наши аппараты могли бы развить, конечно, большую производительность.

Если сложить соответствующие 4 значения табл. 23, то получим 272 кгр, в 20 раз больше приготовленного нами количества.

Таким образом можно считать, что для удовлетворения потребности лабораторий высших учебных заведений требуются установки с производительностью в 20 раз большей, чем это было при наших опытах.

Мы можем при этом ждать значительного понижения стоимости препаратов, хотя, конечно, не в точности, обратно пропорционального количеству выпускаемых фабрикатов. Лишь, как первое приближение, мы можем взять значения последней графы таблицы 22 и поделить их на 20 (кроме уксусной кислоты). Получим стоимости в 20—30 руб. за кгр, вполне сравнимые со значениями утроенной рыночной стоимости, приведенными в той же таблице 22.

Итак, повидимому, экономически возможно предприятие, работающее изучаемые здесь препараты лишь на учебные лаборатории нашей страны.

В. Некоторые данныя о потребностях русской техники. Но, кроме этого спроса, существует и другой. Нам были присланы три запроса, степень серьезности коих, правда, мы не могли проверить. Сумма этих трех запросов давала такие цифры:

$CH_3CO\,Cl$	600	кгр	в год.
$SO_2\,Cl_2$	3200	»	»
$(CH_3CO)_2O$	356	»	»

Авторов этих запросов, вероятно, хлорангидриды интересуют лишь, как средство получения уксусного ангидрида.

Упомянем здесь же, что третий существенный продукт изучаемого процесса,—монохлороуксусная кислота, применяется в больших количествах в технике при приготовлении индиго [1]).

С. Связь хлорангидридов с уксусным ангидридом и потребность в последнем. Хлористый ацетил, насколько мне известно, имеет ограниченное применение сам по себе. Кроме научного применения в качестве реактива, он в небольших количествах идет в фармацевтике (напр., для приготовления аспирина и героина [2]). Так же незначительно, пожалуй еще меньше, непосредственное применение SO_2Cl_2.

Однако, обоими этими хлорангидридами пользуются еще, как известно, для получения $(CH_3CO)_2O$ при действии их на обезвоженную уксусно-натровую соль.

$$CH_3COONa + CH_3COCl = (CH_3CO)_2O + NaCl.$$
$$4\,CH_3COONa + SO_2Cl_2 = 2\,(CH_3CO)_2O + Na_2SO_4 + 2\,NaCl.$$

Уксусный же ангидрид имеет более обширное применение.

Прежде всего в фармацевтическом производстве (фенацетин, аспирин) [3]). Затем он является необходимым при приготовлении ацетил-целлулозы, вещества, аналогичного по своим техническим свойствам нитро-целлулозе, но отличающегося от последней меньшей горючестью, а потому применяющегося для выделки малогорючих лаков, в особенности пригодных в аэропланном деле, и для выделки пластических электро-изолирующих масс (изоляция проволок полевых телефонов и проч.).

Потребность лабораторий в уксусном ангидриде, как в реактиве, освещена выше (табл. 23). Она несколько выше соответствующей потребности в хлористом ацетиле. Можно ожидать, что русская фармацевтическая промышленность обеспечит сбыт значительных количеств уксусного ангидрида. Те запросы, какие нами были получены, и обильные устные сведения об этом во время войны не оставляют в этом никаких сомнений.

5. Опыты Н. К. Лапшина над получением $(CH_3CO)_2O$ при помощи нашей смеси хлорангидридов.

Обеспеченный сбыт больших количеств уксусного ангидрида и состав нашего продукта хлорирования, дающего при перегонке 73% смеси CH_3COCl и SO_2Cl_2, из коих каждый дает $(CH_3CO)_2O$ при действии на уксусно-натровую соль,—эти обстоятельства делали естественной мысль о том, что крупное производство хлорангидридов по изучаемому здесь способу выгодно соединить с производством уксусного ангидрида.

Н. К. Лапшин в нашей лаборатории предпринял опыты в этом направлении. Исходя из технической уксусно-кальциевой соли (уксусного порошка), и сернокислого натрия, он получал уксусно-натриевую соль, которую обрабатывал нашей «однажды перегнанной смесью» или 3—4 раза перегнанной смесью хлорангидридов, отгоняя уксусный ангидрид.

Его опыты дали хорошие выходы и предварительные подсчеты давали благоприятные экономические результаты [4]).

---

[1]) Lassar—Cohn. Arbeitsmethoden für org. chem Lab. 1901. S. 328. Также: Holleman. Учебник органической химии. 1908. Стр. 415.

[2]) Кацнельсон l. c. Стр. 269 и 337.

[3]) Там же. Стр. 254, 269.

[4]) На русском языке для интересующихся уксусным ангидридом следует упомянуть статью В. Р. «Получение уксусного ангидрида» (Вестн. прикл. хим. и химич. технол. № 3, 15 марта 1916 г., Москва), представляющую перевод статьи S. T. Hewitt and C. H. Lumsden: «Acetic Anhydride». J. of the Soc. of chem. Ind. 1916). Здесь собраны почти все известные способы получения этого вещества.

VI. Заключение.

Мне, вероятно, не придется более вернуться к затронутым здесь вопросам. Я довел до конца опыты над получением хлорангидридов хотя и в довольно широком, но все же в лабораторном масштабе. Поставить правильное промышленное производство мне не пришлось. Публикуя этот отчет о своих работах, я имею в виду следующие цели:

1) Предохранение всякого, кто задался бы задачами, подобными моим, от затраты времени на то, что мною уже проделано.

2) Предостережение его от повторения тех ошибок, какие мною делались и были обнаружены.

3) Передача в руки интересующихся этими вопросами лиц всего, довольно обильного цифрового и иного материала, полученного при многомесячных опытах.

4) Представление этого материала в виде, наиболее удобном для использования его при составлении детального проекта и детальной сметы соответственного промышленного предприятия.

Насаждение на пустом месте совершенно новых технико-промышленных предприятий не может, конечно, совершаться по мановению волшебного жезла. Это есть дело длительное, требующее ряда подготовительных упорных работ. В особенности это относится к таким периодам времени, когда, как в эту войну, одни страны оказываются совершенно изолированными от других, и никакой обмен между ними ни материалами, ни опытом, ни людьми, ни даже книгами—не является возможным. В таких случаях, подготовительные работы, составляющие переход от научного эксперимента к техническому предприятию, являются совершенно неизбежными. На этот отчет и следует смотреть, как на результат одной из таких подготовительных работ.

[16 (3) апреля 1918 года].

Zusammenfassung.

Zur Herstellung dieser drei Substanzen [1]) wurde es die Chlorierung des Gemisches von 99%-Essigsäure und Schwefel benutzt. Der Chlorierungsprocess ging hier bei der Kältung mit Eis und Salz und am Lichte glechzeitig nach folgender drei Reactionen:

1) $S+2\,CH_3\,COOH+2\,Cl_2=2\,CH_3CO\,Cl+2\,HCl+SO_2$;

2) $S+2\,CH_3\,COOH+3\,Cl_2=2\,CH_3\,CO\,Cl+2\,HCl+SO_2\,Cl_2$;

3) $CH_3\,COOH+Cl_2=CH_2Cl\,COOH+HCl$.

Der ganze Vorgang zerfällt in folgende Operationen:

1) Herstellung des Eisessigs (Fig. 1);

2) Chlorierung des Gemisches $C_2H_4O_2$ und S (Fig. 3) mit dem Empfang der Nebenprodukte (Fig. 5 oder 6). Der Gang des Chlorierungsprocess ist an der Fig. 8 dargestellt;

3) Vorläufige fraktionierte Destillation der Chlorierungsprodukte (Fig. 9);

4) Zerteilung der $CH_3CO\,Cl$ und $SO_2\,Cl_2$ (Fig. 10, 11, 12);

[1]) S. Seite 91.

5) Reinigung der Chloranhydride durch fraktionierte Destillation in demselben Apparat (Fig. 10). Reinigung des Acetylchlorids von den Schwefelverbindungen durch einige chemische Reaktionen erwies sich als unwirksam;

6) Verpackung der Präparate (Fig. 14, 15, 16).

Nach den zahlreichen Versuchen erwies sich das Verhältniss $C_2H_4O_2 : S = 3{,}75$ beim Ausgansgemisch als die günstigste für Ausbeute der beiden Anhydride. Es wurde beim solchen Verhältnisse die Ausbeute 20% der teoretischen für Acetylchlorid und 32%—für Sulfurylchlorid erreicht. Die Zusammensetzung des so aufbereiteten Acetylclorids war: $CH_3CO\,Cl$—90,74%, CH_3COOH—5,00%, HCl—4,02%, SO_2Cl_2—0,24%. Die bedeutende Menge der Essig-und Salzsäuren erklärt sich durch ungenügende Isolierung des Präparats von der Luftfeuchtigkeit bei letzterer Destillation.

Siedepunkte von endgultigen Haupt-und Nebenprodukte waren solche:

	Teoretisch.	Praktisch.
$CH_3CO\,Cl$	51°	51°
SO_2Cl_2	70°	69,5—70°
$CH_2Cl\,COCl$	105°—106°	104°—107°
$CH_3\,COOH$	118°	115°—120°
$CH_2Cl\,COOH$	185°—187°	184°—190°

(16/IV 1918).