

28 czerwca 1924 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

CO 16 11/06

No 68.

Kl. 12i6.

12. 6. 11/06

E. Merck, Chemische Fabrik,
Darmstadt (Niemcy).

Metoda otrzymywania zasadowego podchlorynu magnezu w stanie stałym.

Zgłoszono: 24 grudnia 1919 r.

Udzielono: 7 maja 1924 r.

Pierwszeństwo: 19 kwietnia 1919 r. (Węgry).

Zasadowy podchloryn magnezu otrzymywano dotąd przez reakcję między kwasem podchlorawym lub jego alkaliczną solą a magnezją, ponieważ próby otrzymania związku, o którym mowa, przez wprowadzenie chloru do zawiesiny tlenku magnezu spęzły na niczem.

W opisie, dotyczącym otrzymywania zasadowego podchlorynu magnezu według węgierskiego patentu Nr. 72479, odpowiadającego niemieckiemu patentowi Nr. 305419 (porówn. trzeci ustęp „Jeżeli natomiast” i t. d.), Merck twierdzi, że odnośne próby Lunge’go (Chem. Ind. 1885 str. 337 — 346) nie miały powodzenia, wskutek tego, że alkaliczność magnezji nie wystarcza, aby pożądaną reakcję wywołać.

Nasze doświadczenia wykazały, iż zaopatrywanie Merck’a jest błędne. Wydaje się mianowicie, że Merck używał za dużo chloru. Jeżeli bowiem wprowadza się chlor do zawiesiny magnezji w takim stosunku, że na jedną cząsteczkę utworzonego podchlorynu magnezu przypadają dwie cząsteczki tlenku magnezu, to cały rezultat reakcji jest w wodzie rozpuszczalny.

W takich warunkach nie otrzymuje się zatem faktycznie tego zasadowego podchlorynu magnezu *w stanie stałym*, do którego Merck zmierzał.

Jeżeli natomiast wprowadza się chlor do zawiesiny tlenku magnezu w tym stosunku, że na jedną cząsteczkę utworzonego normalnego podchlorynu magnezu

przypadają trzy cząsteczki tlenku magnezu, to powstaje właśnie stały zasadowy podchloryn magnezu, do którego weszło około 14% wprowadzonego chloru jako „czynny“ chlor. Reszta chloru znajduje się wciąż jeszcze w roztworze tak, że osad zawiera tylko nieznaczną część chloru.

Przy dalszych doświadczeniach okazało się, że wyzyskanie chloru jest lepsze, jeżeli zwiększy się w dalszym ciągu ilość tlenku magnezowego w stosunku do utworzonego podchlorynu magnezu, a mianowicie aż do pięciu cząsteczek, najlepiej do $5\frac{1}{2}$ cząsteczek tlenku magnezowego, w którym to wypadku około 75% wprowadzonego chloru przechodzi do osadu jako czynny chlor.

Dla podniesienia wydajności ważnemi są inne jeszcze warunki, sprzeczne z dotychczasowymi spostrzeżeniami. Na wydajność ma mianowicie wpływ ujemny tworzenie się chloranu równocześnie z podchlorynem. Lunge proponuje dla uniknięcia tworzenia się chloranu (Chem. Ind. 1885 str. 337—346) wprowadzać chlor przy możliwie niskich temperaturach—około 0°. W przeciwieństwie do tego stwierdziliśmy, że przy zachowaniu powyższych stosunków podczas wprowadzania chloru temperatura może być znacznie wyższą od 0°—nawet wyżej 15°, bez obawy tworzenia się chloranu. Przeciwnie, okazuje się fakt niespodziewany, że wprowadzenie chloru przy wyższej temperaturze, około 20—22° sprzyja wiązaniu chloru przez osad, czego dowodzi porównanie przytoczonego poniżej przykładu 2-go i 3-go.

Jak już wspomniano, przy zachowaniu najkorzystniejszych stosunków ilościowych i temperatury przy wprowadzaniu chloru, można tylko około 75% tegoż jako czynny chlor zatrzymać w osadzie.

Stwierdziliśmy jednakże, iż praktycznie można całkowitą ilość chloru przeprowadzić do osadu, jeśli utworzoną po

reakcji mieszaninę pozostawi się w spokoju przez czas dłuższy—w przybliżeniu tydzień. Po upływie tego czasu, roztwór znajdujący się ponad osadem prawie nie zawierał „czynnego“ chloru, podczas gdy zawartość „czynnego“ chloru w osadzie odpowiednio wzrosła. Ilość utworzonego w tym czasie chloranu jest całkiem nieznaczną, jeżeli mieszanina po reakcji stała w tym czasie w ciemności.

Uderzającym i zadziwiającym jest fakt, że przebieg ostatniej reakcji, mianowicie przejście „czynnego“ chloru z roztworu do osadu, można przez ogrzanie nadzwyczajnie przyspieszyć—bez obawy utworzenia się jakiej znaczniejszej ilości chloranu, wystarcza np. mieszaninę po reakcji, gdy dopływ chloru przerwano, ogrzewać powoli w ciągu 6—8 godzin do 80°, aby prawie wszystkich chlor przeprowadzić do osadu.

Należy zaznaczyć, że przy wszystkich naszych doświadczeniach ilość powstającego chloranu była oznaczana, okazała się jednak przy zachowaniu podanych warunków tak małą, że praktycznie nie wchodzi w rachubę.

Według tej nowej metody wyzyskuje się materiały użyte prawie z teoretyczną dokładnością, przyczem nie potrzeba ani chłodzenia lodem, ani zastosowania elektrochemicznych urządzeń.

Przykłady:

1. Do 780 g. tlenku magnezu jako zawiesiny w 10 l. wody przy temperaturze od 10—16° wprowadzono przy ciągłym mieszaniu 710 g. chloru w ciągu 17 godzin. Mieszanie prowadzono po przerwaniu dopływu chloru aż do zniknięcia zapachu chloru. Stosunek ilościowy odpowiada 2 cząsteczkom tlenku magnezu na 1 cząsteczkę utworzonego podchlorynu magnezu.

Po wprowadzeniu chloru prawie wszystka magnezja rozpuściła się. Zawartość „czynnego“ chloru w przesączu wynosiła 4.38%. Ilość chloranu była minimalna.

2. Do zawiesiny 4200 g. tlenku magnezu w 20 l. wody wprowadzono przy temperaturze 5—10° 2000 g. chloru przy ciągłym mieszaniu w ciągu 17 godzin — a mieszanie prowadzono do zniknięcia zapachu chloru.

Przy miareczkowaniu okazało się, że 21% „czynnego“ chloru znajduje się w osadzie, a 79% w roztworze. Stały zasadowy podchloryn magnezu powstał zatem w małej tylko ilości. Chloran wcale się nie wytworzył.

3. Trzecią próbę wykonano z ilościami podanymi pod 2, ale z tą różnicą, że chlor wprowadzono przy 20°. „Czynny“ chlor masy reagującej — zarówno roztworu jak i osadu wynosił 7.6%, przesączu natomiast 2.2% — tak, że 71% wszystkiego chloru przeszło jako zasadowy podchloryn do osadu.
4. Według próby 3, uzyskana mieszanina reakcyjna to znaczy osad wraz z roztworem była po odprowadzeniu chloru i mieszaniu do zniknięcia zapachu chloru ogrzewana powoli w ciągu 8 godzin do 80°. W 100 cm³ przesączu znajdowało się tylko 0.23 g. „czynnego“ chloru jako podchloryn, a 0.24 g. jako podchloryn i chloran tak, że na chloran przypadało w całości 0.01 g. „czynnego“ chloru. Osad wykazał po wysuszeniu 34.2% „czynnego“ chloru.

Po przerwaniu dopływu chloru względnie po ogrzaniu otrzymany stały zasadowy podchloryn magnezu odsącza się gorącą wodą, przemywa i suszy. Jakość produktu zależy od suszenia, które musi być prowadzone ostrożnie bez dostępu kwasu węglowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Metoda otrzymywania stałego, zasadowego podchlorynu magnezu, tem znamienna, że chlor wprowadza się do zawiesiny tlenku magnezu tak, aby na 1 cząsteczkę utworzonego podchlorynu magnezu przypadało więcej niż 2 cząsteczki tlenku magnezu.

2. Metoda według zastrz. 1, tem znamienna, że ilość chloru w stosunku do tlenku magnezu tak się obiera, aby na 1 cząsteczkę utworzonego podchlorynu przypadało 5 — 6 cząsteczek tlenku magnezu.

3. Metoda według zastrz. 1 albo 2, tem znamienna, że wprowadzenie chloru odbywa się przy temperaturze wyżej 15°.

4. Metoda według zastrz. 1 albo 2, tem znamienna, że po ukończeniu doprowadzania chloru mieszaninę reakcyjną przed oddzieleniem osadu z roztworem pozostawia się w ciągu dłuższego czasu w spokoju — aż „czynny“ chlor zawarty w roztworze przejdzie w znaczniejszej części do osadu.

5. Metoda według zastrz. 1 albo 2, względnie 3, tem znamienna, że mieszaninę poreakcyjną po ukończeniu doprowadzania chloru, przed oddzieleniem osadu od płynu ogrzewa się przez kilka godzin, aby „czynny“ chlor znajdujący się w roztworze przeprowadzić w osad.