



PATENTNI SPIS BR. 5345

Dr. Wilhelm Bachmann, hemičar, Seelze kod Hannovera, Nemačka.

Postupak za izradu rastvorljivih organskih metalnih jedinjenja.

Prijava od 18. decembra 1926.

Važi od 1. juna 1927.

Traženo pravo prvenstva od 18. decembra 1925. (Austrija).

Pronalazak se odnosi na izradu rastvorljivih organskih metalnih jedinjenja. U glavnom sastoji se u tome, što se organske materije prevode u nerastvorno jedinjenje, koje se zatim zamenjuje fluoridima. Pri tom se najbolje postupa na taj način, što se iz zamene fluorida taloži nerastvoran metalan fluorid.

Za izvođenje postupka može se uzeti ma koji fluorid, napr. soli fluorovodonične kiseline ili kompleksne fluorovodonične kiseline.

Svejedno je, u kakvom se obliku nalaze organske materije. One mogu predstavljati već metalna jedinjenja ili mogu biti esteri ili tome sl. Prema poznatim metodama iz ovih se dobija nerastvorno metalno jedinjenje, ako takvo ne stoji neposredno na raspoloženju. Nerastvorno jedinjenje pretvara se zatim pomoću fluorida u rastvorno organsko jedinjenje. Ovaj postupak zgodno se udešava kao kružni proces, pri čem se iz taloženog metalnog fluorida obrazuje fluorid, uvek potreban za proizvođenje rastvornog organskog jedinjenja. Ovo se može na taj način izvesti, što se iz metalnog fluorida obrazuje kompleksni fluorid i ovaj zagrevanjem cepa u metalni fluorid i fluorid kompleksnog elementa. Na primer zamenjuje se taloženi metalni fluorid sa fluoridom elementa, koji obrazuje komplekse, u prisustvu soli, koja sadrži bazu, koja spaja organska jedinjenja. Pri tom se najbolje radi sa kiselinom kao kontaktnom

materijom. Obrazovani kompleksni fluorid cepa se potom zagrevanjem i daje takav metalni fluorid koji sa nerastvornim organskim metalnim jedinjenjem obrazuje rastvorno organsko jedinjenje. Pri toplotnom rastavljanju kompleksnog fluorida obnavlja se fluorid kompleksnog elementa, da bi se upotrebio za ponovno obrazovanje kompleksnih soli fluorovodonične kiseline.

Takav ciklus može se predstaviti sledećim formulama:

1. $2 R \cdot COOH + Me(OH)_2 =$
 $= Me(RCOO)_2 + 2H_2O$
2. $Me(RCOO)_2 + 2NaF = R \cdot COO$
 $Na + MeF_2$
3. $MeF_2 + SiF_4 + NaCl$ (kiselina) =
 $= Na_2SiF_6 + MeCl_2$ (kiselina)
4. $Na_2SiF_6 + toplota = 2NaF + SiF_4$

Po novom postupku mogu se na primer izrađivati sapuni. Glicerini ili slobodne masne kiseline prevode se u krečni, magnezijumov, olovni, cinkov sapun itd. Pomoću alkalnih fluorida mogu se iz ovih spraviti rastvorni sapuni. Pri spravljanju nerastvornih sapuna odvaja se na uobičajen način glicerini, ako se polazi od glicerina, dakle destilacijom ili ekstrakcijom.

Pri zamenjivanju sa fluoridom, kao i pri zamenama, koje služe za obnavljanje potrebnog fluorida, radi se na tome, da se omogućiti, ako je moguće, odvajanje reakcionih proizvoda filtriranjem i ispiranjem ili tome sl., kao rastvorno sredstvo uzimaju se takve tečnosti, koje neposredno vode

jednom čvrstom i jednom rastvornom reakcionom proizvodu.

Prema novom postupku ponovo se dobijaju ne samo fluoridi, već i metalno jedinjenje potrebno za obrazovanje nerastvornog organskog jedinjenja. Takav tok rada može se predstaviti primera radi sledećim formulama.

1. $2R.COOH + CaCo_3 = Ca(R.COO)_2 + CO_2 + H_2O$
2. $Ca(R.COO)_2 + NaF = 2R.COO Na + CaF_2$
3. $CaF_2 + SiF_4 + 2NaCe \text{ (kiselina)} = Na_2SiF_6 + CaCl_2 \text{ (kiselina)}$
4. $Na_2SiF_6 + \text{toplota} = 2NaF + SiF_4$
5. $CaCl_2 + CO_2 + 2NH_3 + H_2O = CaCO_3 + 2NH_4Cl$

Alkalni fluorid po formuli 2 ponovo se dobija dakle preko kompleksnog alkalnog fluorida iz kalcium fluorida, koji se taloži po formuli 2, i koji pri obrazovanju kompleksnog fluorida pretvara taloženi kalcium-hlorid u kalcium karbonat i amonijum-hlorid. Sa kalcium-karbonatom može se zatim dobiti nerastvorno organsko jedinjenje, npr. krečni sapun.

Ako se želi imati na raspoloženju slobodna organska kiselina, odn. organsko jedinjenje sa kiselom karakteristikom za dalje prerađivanje, onda se može ista obrazovati u samom postupku, ako se organska izlazna materija tretira sa jednom fluorovodoničnom kiselinom. Napred navedeni ciklusi mogu se i u ovom slučaju sačuvati. Oni se u nekoliko proširuju, ako se udese za obrazovanje slobodnih fluorovodoničnih kiselina, prostih fluorovodoničnih kiselina ili kompleksnih fluorovodoničnih kiselina. Kompleksne fluorovodonične kiseline mogu se pri tom upotrebiti u obrazovanom stanju ili u obliku njihovih elemenata ili njihovih hemiskih sastojaka. Prema sledećem primeru formule omogućava se dobijanje slobodnih organskih kiselina ili jedinjenja sa kiselom oznakom:

1. $NaSiF_6 + \text{toplota} = 2NaF + SiF_4$
2. $2NaF + CaCN_2 + 3H_2O = Na_2CO_3 + 2NH_3 + CaF_2$
3. $CaF_2 + SiF_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2SiF_6$
4. $Me(R.COO)_2 + H_2SiF_6 = MeSiF_6 + R.COOH$

Po jednačini 4 dobija se dakle ponovo kompleksan fluorid koji se može pretvoriti u kompleksan izlazan fluorid, po primeru u natrium-siliko-fluorid. Ako to nije moguće prostom zamenom, rastavlja se zagrevanjem i dobija se iz zaostalog fluorida, iz fluorida kompleksnog elemenata, koji se oslobađa pri zagrevanju i jedne soli, koja sadrži bazu, koja spaja fluorovodoničnu kiselinu, željeni kompleksni fluorid.

Prema formuli taloži se iz zamene po jednačini 2 soda i amonijak. Amonijak se može upotrebiti sa kalcium-hloridom i ugljenom kiselinom za dobijanje kalcium-karbonata, koji se može upotrebiti za spravljanje nerastvornog organskog jedinjenja. Ciklus se dakle harmonično prilagođava drugom ciklusu, tako da se prema prilikama izvode jedno pored drugog dva kružna toka i na taj način može se iskoristiti taloženi sporredan produkt kao reagens u drugom ciklusu. Kao što je pomenuto, na mesto kompleksnih fluorovodoničnih kiselina može se raditi i sa njihovim elementima, dakle sa fluorovodoničnom kiselinom i fluoridom kompleksnog elementa. Ako se tiče ponovnog obrazovanja kompleksnog fluorida, onda to nije moguće samo sa njegovim oksidom. Na pr. može se siliko-fluorid dobiti iz taloženog metalnog fluorida, siliciumove kiseline, jedne soli i kiseline, koja rastavlja.

Na mesto oksida elemenata koji obrazuju komplekse, mogu se tretirati i druga pogodna jedinjenja kompleksnih elemenata. Za spravljanje siliko-fluorida može se uzeti na pr. jedan silikat, te je prema prilikama suvišna primena naročite materije, koja stvara bazu, primena slobodne baze ili soli ili tome sl.

Kao primer za rad sa drugim kompleksnim fluoridima osim dosada pomenutih siliko-fluorida, navodimo borna, filanova cirkonova itd. jedinjenja fluorovodonične kiseline.

Za sprovođenje pojedinih zamena preporučuje se prema prilikama rad pri povećanoj temperaturi, u danom slučaju i primena nadpritiska. Rastvorna sredstva primenjuju se zgodno u malim količinama, koja nisu dovoljna za rastvaranje, ponekad mogu se raditi i bez rastvornog sredstva. Dalje se preporučuje, da reakcione materije, koje se nalaze u čvrstom obliku, reagiraju u nerastvorenom stanju. Uvek se mogu metalni fluoridi dobiti u obliku, koji se lako pere i filtrira.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu rastvorljivih organskih metalnih jedinjenja, naznačen time, što se obrazuju nerastvorna jedinjenja pomenutih organskih materija, a ove zamenjuje sa fluoridima.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se najpre dobija nerastvorno organsko jedinjenje takve baze, koja može da obrazuje nerastvoran fluorid.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se nerastvoran metalan fluorid, koji se taloži pri obrazovanju rastvornog organskog jedinjenja, sa jednim fluoridom

kompleksnog elementa i materijom, koja daje bazu, uzima u prisustvu kiseline kao kontaktna materija za stvaranje kompleksnih fluorida, koji zagrijavanjem daje metalni fluorid, i fluorid kompleksnog elementa, koji se oba vraćaju u proces.

4. Postupak po zahtevu 1 do 3, naznačen time, što se iz organskih izlaznih materija zamenom sa fluorovodoničnim kiselinama u obrazovanom stanju ili u obliku njenih elemenata, odn. hemiskih sastojaka, najpre spravljaju organska jedinjenja sa kiselim obeležjem, koja se prevode u nerastvorna metalna jedinjenja, koja se potom zamenjuju fluoridom, i iz taloženog fluorida posle njegove upotrebljivosti za izradu metalnih jedinjenja ponovo obrazuje napred potrebna fluorovodonična kiselina.

5. Postupak po zahtevu 1 do 4, naznačen time, što se pri radu sa kompleksnim fluorovodoničnim kiselinama, odn. njihovim solima, njihovo spajanje vrši zamenom taloženog metalnog fluorida sa jednim oksidom kompleksnog elementa i kiseline a uz to pri izradi kompleksnog fluorida dolazi još materija, koja daje bazu za spajanje kompleksnih fluorovodoničnih kiselina.

6. Postupak po zahtevu 1 do 5, naznačen time, što se metalno jedinjenje, potrebno za obrazovanje nerastvornog organskog jedinjenja, ponovo dobija u ciklusu, sa istovremenom izradom drugih metalnih jedinjenja.

7. Postupak po zahtevu 1—6, naznačen time, što se kompleksni fluoridi neposredno uzimaju za zamene.

Société Anonyme Le Pétrole Synthétique, Paris.

Postupak za neprekidno preobračanje metana — u gasnom stanju — u etilenske ugljovodoničke kao i druge više kondenzovane, sa oslobađanjem aktivnog vodonika.

Prijava od 1 februara 1927.

Valj od 1. juna 1927.

Traženo pravo prvinstva od 1 februara 1926. (Francuska).

U god. 1898 god. pokazao je Marnellia Bertolati, da metan (CH_4) podložni brzom parcalesnom crv. razlaganju pri neprekidnom usiljanju, uslovljava obrazovanje etilena (C_2H_4) kao i homologih kondenzovanih karbitra, kao što je propilen. U isto vreme je utvrđeno, u proizvodima reakcije, nastajanje male količine acetilena (C_2H_2) i etilena (C_2H_4).

Ovo se rezultate ograničeno mogućnosti obrnutih reakcija, koje odgovaraju istu ravnotežu sa etilenskim jedinjenjima, bez ikakve promene pritiska, temperature i t.d.

Zatim je, obnoviv prethodni utvrđeno da se u gorepomenim okolnostima ne može izbeći obrazovanje naltalina i drugih pirogenih karbitra.

Umetljano eksperimentalno proučavanje rezultata kao funkcije vremena, brzine reakcije, pritiska, omogućilo je, da se u istom sistemu ravnoteže i najzad dođe do postojanja, koji je predmet ovog pronalaska.

Ovaj se postupak sastoji u neprekidnom preobračanju gasnog metana u etilenske karbitre, gasne kao i druge bogatije ugljenikom, sa najvećom ekonomičnošću određenog proizvoda, s obzirom na njegovu industrijsku primenu, kao i oslobađanje aktivnog ugljenika u prisustvu naltalina i drugih pirogenih ugljovodoničkih.

Između sedanih industrijskih prištava, važno — pored usilnog — pomenuti silnički za dobijanje alkohola pomoću etilena, iz etilenske tečnih ugljovodoničkih, koji su slični

petrolima, i to bilo katalizom bilo svakim drugim postupkom.

Ovaj postupak odlikuje se sa sledećim tri glavna uslova, koje valja izvršiti istovremeno:

1. Progresivno i homogeno zagrevanje, koje može doći do 750° gasnog metana u vrlo malo tankog sloja, obično nekoliko milimetara premetalicno prečasnog, pri čem debilina sloja može doći do 1 cm. Sloj sistema kralj sa određenom brzinom lako se dovodi do istog stepena zagrevanja, do potrebne temperature.

2. Neprekidno stanje proizvedenih gasova u sistemu, pri čem se održava pritisak od 20 do 30 atm. živinog stuba.

3. Naglo i potpuno hlađenje izlaznih gasova, do iste temperature.

Umetljano je pokazano, da se u zagrevanju neprekidno, u ovom sistemu kao i drugi uslovi, gasnog sloja, koji prolazi kroz tu cev, nastaje od centra ka obimu i nečisto je da je isto sedište raznih reakcija, koje na običnom pritisku ili pod slabim pritiskom, ne mogu osloboditi obrazovanje naltalina, katalina i pirogenih karbitra.

Podpritisak održavan u sistemu, iskazuje mogućnost obrnutih reakcija, na pritisak, koji sleduje iz povećanja pritiska istovremenom obrazovanjem vodonika i karbitra koji se bogatiji ugljenikom mogu u potpunosti gasiti.

Naglo hlađenje proizvedenih gasova rezultira svako dalje preobračanje.

Na ovaj se način etil metan stvarno do-

