

Roman Koczwański, Wacław Leśniański
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej

Określenie stopnia czystości technicznego chlorobenzenu

Streszczenie. Badano mieszaniny syntetycznego chlorobenzenu, czystego benzenu i przedstawiciela polichloroków na temperaturę zapłonu, ciężar gatunkowy i współczynnik załamania światła stwierdzając, że do norm technicznego chlorobenzenu obok zawartości benzenu i polichloroków należy jeszcze wstawić dodatkowo temperaturę zapłonu jako obowiązującą normę.

Techniczny chlorobenzen jako materiał otrzymywany praktycznie przez bezpośrednie działanie chloru na benzen, może zawierać zanieczyszczenia wynikające z metody produkcji, w postaci nie schlorowanego benzenu oraz jego wyższych pochodnych chlorowych. Jako zatem naturalne domieszki występują w nim wolny benzen i tzw. polichlororki, głównie dwuchlorobenzyny para i orto. W razie nie dość starannej rektyfikacji surowego produktu obecność tych zanieczyszczeń może dyskwalifikować go jako półprodukt, przeznaczony do dalszej przeróbki chemicznej. Metody analityczne zmierzające do ustalenia składu chemicznego opierają się zazwyczaj na określeniu cech fizycznych, zwłaszcza ciężaru gatunkowego, oraz na wynikach próbnej destylacji frakcjonowanej.

Poniżej zestawiono typowe cechy fizykochemiczne chlorobenzenu i jego ewentualnych zanieczyszczeń, na podstawie najbardziej prawdopodobnych danych bardzo obszernej literatury. Z zestawienia tego wynika, że przez określenie tych cech u badanego preparatu i porównania [1] ich z praktycznie czystym i przyjętym jako obowiązujący wzorzec chlorobenzenu jest możliwe zakwalifikowanie produktu, a nawet przy użyciu kilku upraszczających założeń będzie możliwa ilościowa ocena zawartości zanieczyszczeń.

W piśmiennictwie znajdujemy na ten temat metodyki analitycznej stosowanej do oceny chlorobenzenu kilka wzmianek. W. J. Jones [9] przeprowadza przybliżoną analizę po przemyciu próbki wodą od śladów katalizatora i po starannym osuszeniu, poddając ją frakcjonowanej destylacji i uważając frakcję poniżej 106° jako „nieskorygowany“ benzen, frakcję zaś 106 — 153° jako „nieskorygowany“ chlorobenzen, a pozostałość jako polichlorobenzyny.

N.G.S Coppin, F. Holt [10] dla oceny chlorobenzenu poddają frakcjonowanej destylacji z ustaloną szybkością 200 ml osuszonej próbki zbierając oddzielnie pierwsze 50 ml destylatu, a następnie dalsze 100 ml i zachowując do badań pozostałość destylacyjną. Skład badanej mieszaniny podają przez określenie w osobnej aparaturze granic wrzenia pierwszej frakcji, oraz oddzielnie granic wrzenia pozostałości tudzież za pomocą doświadczalnie sporządzonego wykresu dla sztucznych mieszanin chlorobenzenu ze zmiennymi ilościami benzenu i polichloroków.

Tablica 1

	Chloro- benzen	Benzen	Dwuchlorobenzeny		(8) para
			orto	meta	
Temperatura topnienia	- 45,1° (2)	+ 5,493° (2)	- 16,7°		+ 53,15
Temperatura wrzenia (760 mm Hg)	131,687° (3)	80,122° (3)	ok 186°	172°	174°
Ciężar właściwy					
$D_{15}^{15^\circ}$	1,11.5	0,88497 (2)		1,307	
$D_{20}^{20^\circ}$	1,10643 (4)	0,87843 (5)	1,3056	$D_{55}^{55^\circ}$	1,248
Współczynnik refrakcji $n_D^{20^\circ}$	1,5251 (6)	1,50139 (7)	1,5513		

P.F. Frankland, S.R. Carter, D. Webster [11] stosują podobnie destylację frakcyjną próbki 100 ml z kolby Englera, odbierając pierwszą frakcję do 122°, środkową do 142° oraz pozostałość powyżej 142°. Z objętości frakcyj i ich ciężaru określają za pomocą wykresu skład badanego produktu.

Dokładniejszą, lecz bardziej zawiłą metodę opracował F. Bourion [12], biorąc do destylacji 1500 do 1800 g produktu i odbierając co 10° frakcje od 80° do 130° przy użyciu kolumny Vigreux, a następnie zbierając główną frakcję w granicach od 130° do 131,5°. Pozostałość oraz poszczególne frakcje poddano znowu rektyfikacji z mniejszych kolbek, stosując również kolumnę Vigreux.

Na podstawie wyników takiej analizy destylacyjnej zestawia Bourion skład badanych mieszanin.

Dla oceny produktów handlowych najbardziej celową okazuje się metoda oparta o unormowaną laboratoryjną destylację frakcjonowaną z odebraniem wzorem Coppina i Holta [10], ćwierci objętości cieczy destylowanej, jako pierwszej frakcji, a następnie oddestylowaniem dwóch dal-

szych ćwierci jako frakcji głównej z pozostawieniem na koniec w kolbie destylacyjnej ostatniej ćwiartki jako reszty. Przez określenie ciężaru właściwego pierwszej frakcji, a następnie pozostałości oraz przez porównanie z tabelarycznie zestawionymi gęstościami mieszanin chlorobenzenu z benzenem tudzież mieszanin chlorobenzenu z polichlorkami uzyskuje się pogląd na procentową zawartość trzech składników głównych produktu handlowego. Taką metodę postępowania przyjęły dla analizy technicznego chlorobenzenu normy radzieckie [13].

Obok wymienionych metod analitycznych może wchodzić w grę porównawcze określenie cech fizycznych materiału technicznego wobec preparatu specjalnie oczyszczonego i przyjętego jako wzorzec chemicznie czysty. W szczególności dotyczy to oznaczenia ciężaru gatunkowego i współczynnika załamania światła nie tylko u preparatu pierwotnego, ale i także jego poszczególnych frakcji.

Rozpatrując zagadnienie oceny technicznego chlorobenzenu i stosując przy tym różne sposoby badania czystości preparatów handlowych, podjęliśmy próby mające na celu zastosowanie pomiaru temperatury zapłonu, jako cechy charakterystycznej, której określenie może skrócić czas szczegółowej analizy i ułatwić orientacyjną ocenę materiału.

Oznaczanie temperatury zapłonu jako jednej z cech cieczy organicznych datuje się od 1862 r. i znalazło zastosowanie przede wszystkim do oceny nafty świetlnej. Aparaty używane do określenia tej własności przeszły dłuższy okres rozwoju i pojawiły się w bardzo licznych odmianach. Najpowszechniej znany spośród nich jest standardowy aparat typu Abel-Pensky przyjęty w 1912 r. przez międzynarodową komisję dla nafty, a opisany także w Polskich Normach [14] i uznany za obowiązujący w naszym kraju.

Zważywszy, że temperatura zapłonu zależy nie tylko od natury danego związku, ale od jego lotności, ciepła właściwego i wielu innych czynników, jak np. warunków pomiaru, przede wszystkim zaś w bardzo znacznym stopniu od budowy stosowanego aparatu, użyliśmy do naszych badań aparatu rozpowszechnionego, łatwo dostępnego i przyjętego urzędowo w Polsce, produkcji Zakładów Przemysłu Precyzyjnego i Optycznego w Jeleniej Górze, o wymiarach i konstrukcji zgodnej z przepisami cytowanej normy. Pomiarzy prowadziliśmy według szczegółowych wskazówek tejże normy, aby o ile możliwości eliminować wpływ nieokreślonych ubocznych czynników i zapewnić należyłą reprodukcjonalność pomiarów. Aparat pomiarowy był zaopatrzony znormalizowanymi termometrami produkcji wytwórni „Termoareometr“ w Warszawie, które wymiarami i kształtem odpowiadały warunkom wymienionej normy.

Badanie temperatur zapłonu, jako cechy stwierdzającej (np. dla nafty) przydatność pewnych materiałów do określonych celów przemysłowych, było nadto wskazane dla celów analitycznych, tj. poznania składu mieszanin cieczy i roztworów ciał stałych w palnych cieczach organicznych. Pionierską w tym zakresie była publikacja P. N. Raikowa [15], który oznaczał w aparacie Abla temperatury zapłonu mieszanin alkoholowo-eterowych i stwierdził, że tym sposobem można wykryć domieszkę nawet 0,1% eteru w alkoholu. Z badań Raikowa wynika, że nie istnieje prosta proporcjonalność między temperaturą zapłonu a ilością dodanego składnika, lecz dla każdego rodzaju mieszaniny należy sporządzić empiryczny wykres zależności temperatury zapłonu od składu. Zauważył on, że obecność 1% benzenu obniża temperaturę zapłonu chlorobenzenu z 27,5° do 24 °C. Główne zainteresowanie Raikowa dotyczyło opracowania tabeli temperatur zapłonu mieszanin alkoholowo-wodnych od 12° dla absolutnego alkoholu do 68° dla mieszaniny 4% alkoholu i 96% wody; odpowiednia tabela może służyć do określenia zawartości alkoholu w różnych napojach, jak w winie itp. Podobnego tematu dotyczyła także praca S. Galleros i R. Sahli [16].

Z dalszych publikacji w tej dziedzinie można wymienić pracę J. T. Fopsona i J. R. Withrowa [17], której autorzy starali się oznaczyć skład mieszaniny gazołiny i ropy naftowej przez badanie temperatury zapłonu w otwartym aparacie Clevelanda. R. Wright [18] podaje sposób oznaczania ciężaru cząsteczkowego na podstawie podwyższenia temperatury zapłonu alkoholowych roztworów badanych substancji. F. D. Snell [19] oznaczał w zamkniętym aparacie Tagliabuego temperatury zapłonu mieszanin palnych rozpuszczalników z dodatkiem niepalnego czterochloru węgla, a mianowicie z jednej strony acetonu, z drugiej zaś toluenu, aby stwierdzić wpływ samoczynnego odparowania składników na zmianę palności takich mieszanin.

Dla rozpuszczalników używanych w przemyśle pokostów i lakierów zastosowali metodę określania temperatury zapłonu E. Rossmann i R. Haug [20], a wpływ dodatku chlorku metylenu, jako składnika niepalnego, na temperaturę zapłonu wielu rozpuszczalników badali K. Beyer i H. Baum [21], G. Zeidler i P. Meyer [22] oraz N. Weinberger i G. Kunert [23]. Zestawienie licznych cech, między innymi także temperatur zapłonu, dla kilkudziesięciu rozpuszczalników opublikował H. P. Quadland [24]. Materiały dotyczące temperatur zapłonu i innych własności około 400 palnych substancji zebrano w wydawnictwie Bostońskich Towarzystw wzajemnych ubezpieczeń od ognia [25].

W opisie różnych syntetycznych smarów i badaniu ich cech uwzględniano także temperaturę zapłonu i jej zależność od chemicznej budowy

w pracy E. M. Brieda, H. F. Kiddera, C. M. Murphye'go i W. A. Zismana [26]. Palność wyżej wrzących cieczy i ich mieszanin rozpatrywali M. V. Sullivan, J. K. Wolfe i W. A. Zisman [27]; określili oni ponadto temperaturę zapłonu benzenu, chlorobenzenu, p-dwuchlorobenzenu, 1, 2, 4-trójchlorobenzenu.

Uwagi godne są też uściślenia opracowania ogólnych wzorów dla obliczenia temperatury zapłonu rozmaitych ciał. Dla węglowodorów naftowych i smoły węglowej można stosować następującą empirycznie określoną zależność między początkową temperaturą wrzenia a temperaturą zapłonu, wyrażoną w stopniach Fahrenheita [25]:

Temperatura zapłonu (w zamkniętym tyglu) $^{\circ}\text{F} = 0,73 \times (\text{Temperatura wrzenia } ^{\circ}\text{F} - 122^{\circ})$ E. Mack, C. E. Boord i H. N. Barham [28] podali wzór na obliczenie temperatury zapłonu czystych związków organicznych, opierając się za przykładem M. J. Burgessa i R. W. Wheelera [29] oraz W. M. Thorntona [30] na teoretycznym zapotrzebowaniu tlenu do całkowitego spalania danej substancji i na zależności prężności jej par od temperatury. Tę metodę obliczeniową zastosowali autorzy także do mieszanin. A. W. Thiele [31] oznaczał temperatury zapłonu mieszanin różnych olejów smarowych i opracował metodę obliczenia tej temperatury na podstawie znajomości temperatur zapłonu poszczególnych składników, uzasadniając obraną metodę rozważaniami teoretycznymi na temat zależności prężności par olejów od temperatury. Podobnie E. Kadmer [32] opracował wzór dla obliczenia temperatury zapłonu mieszanin olejowych, E. L. Lederer [33] zaś obliczał temperatury zapłonu mieszanin olejów smarowych na podstawie temperatur zapłonu składników, ich ciężarów drobinowych, gęstości oraz procentowego udziału w mieszaninie.

Z przytoczonego przeglądu literatury wynika, że zastosowanie temperatury zapłonu do charakterystyki wielu substancji jest wcale szerokie i w wielu wypadkach znalazło użycie w laboratoriach badawczych i fabrycznych. W naszym wypadku postanowiliśmy zbadać, w jaki sposób wpływają domieszki benzenu i polichloroków na temperaturę zapłonu chlorobenzenu, aby stwierdzić, czy określenie tej cechy może dać wystarczającą wskazówkę o stopniu czystości technicznego chlorobenzenu.

Do badań użyto jako wzorca syntetycznego chlorobenzenu, otrzymanego z aniliny. W tym celu z oleju anilinowego, destylowanego z nadmiaru cynkowego, odebrano około 86% frakcji z całości wrzącej w granicach 180 do 180,5 $^{\circ}$ ($b = 750$ mm Hg).

Materiał ten przez dwuazowanie i reakcję Sandmayera przeprowadzono [34] w chlorobenzen. Oczyszczanie surowego preparatu osiągnięto przez destylację z parą wodną wobec 10%-owego ługu, suszenie nad chlor-

kiem wapnia i przez godzinne ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną ze sproszkowanym karbidek wapniowym, a w końcu przez dwukrotną rektyfikację przy użyciu kolumny Widmera, odbierając frakcję wrzącą w granicach 131° a $131,2^{\circ}$ ($b = 750$ mm Hg).

W ten sposób oczyszczony wzorek miał ciężar właściwy $D_4^{20^{\circ}} = 1,10647$, współczynnik załamania $n_D^{20^{\circ}} = 1,5244$ i zawartość chloru metodą Cariusa $31,32\%$ Cl (zamiast obliczonej $31,50\%$). Oprócz tego wzorca otrzymanego w ilości około 1200 g posługiwano się w dalszych próbach około 3400 g innego preparatu, oczyszczonego w tym samym stopniu, wykazującego te same wartości ciężaru właściwego i współczynnika refrakcji. Ten drugi materiał otrzymano przez staranne oczyszczenie większej partii technicznego chlorobenzenu, wykazującego przed oczyszczeniem $D_4^{20^{\circ}} = 1,10504$ i $n_D^{20^{\circ}} = 1,5242$. Po trzykrotnej rektyfikacji i odrzuceniu 13% frakcji otrzymano z tego materiału wyjściowego preparat o zupełnie identycznych cechach jak syntetyczny chlorobenzen i używano go oprócz wzorca syntetycznego do sporządzenia mieszanin o znanym składzie.

Jako wzorcowego benzenu użyto preparatu wyodrębnionego przez frakcjonowanie czystego benzenu technicznego, frakcji głównej w ilości 71% odbieranej w granicach $79,5$ do $80,0^{\circ}$ ($b = 744$ mmHg), a następne wymrożenie i odsączenie kryształów w ilości 85% oraz dalszą rektyfikację przy użyciu kolumny Widmera, odbierając 70% głównej frakcji.

W ten sposób wyodrębniony preparat stanowił około 42% pierwotnego surowca i wykazywał jako zasadnicze cechy $D_4^{20^{\circ}} = 0,87887$ i $n_D^{20^{\circ}} = 1,5015$. Jako reprezentanta polichloroków użyto w naszych doświadczeniach technicznego krystalicznego p-dwuchlorobenzenu, który oczyszczono przez destylację 1 kg materiału odbierając 72% frakcji wrzącej w 171° ($b = 751$ mm Hg) i otrzymując preparat o ostrej temperaturze topnienia 55°C . Otrzymane w ten sposób wzorcowe preparaty służyły do sporządzenia różnoprocentowych mieszanin dwuskładnikowych oraz trójskładnikowych. Podstawą mieszanek była z reguły porcja 200 ml chlorobenzenu wzorcowego, do której dodawano ściśle odważone dalsze składniki, tak by tworzyły mieszaninę o zamierzonym składzie. Temperaturę zapłonu poszczególnych mieszanin oznaczano w aparacie Abel-Pensky, dokonując każdorazowo trzech pomiarów w identycznych warunkach. Napełniono tygiel aparatu próbką oziębioną do 15° , a następnie wstawiano do kąpieli wodnej aparatu o temperaturze $54 \pm 1^{\circ}\text{C}$ i przykrywano czystą i suchą przykrywką, zaopatrzoną w mechanizm zapalający. Jedynie próbkę zawierającą dodatek 10% benzenu oziębiono przed napełnieniem do 10°C . Dla określenia temperatury zapłonu paradwuchlorobenzenu napełniono zbiornik aparatu stopionym materiałem, a temperaturę kąpieli nastawiono zgodnie z przepisem na $90 \pm 1^{\circ}\text{C}$. W ten sposób dla wzor-

owego chlorobenzenu określona temperatura zapłonu wynosiła 29,8 °C, a dla p-dwuchlorobenzenu 67,8 °C. Oprócz temperatur zapłonu dla poszczególnych mieszanin oznaczono ciężary właściwe (piknometrem) oraz współczynnik załamania światła, posługując się refraktometrem uniwersalnym wyrobu firmy „Optique et Precision, de Levallois“.

Wyniki przeprowadzonych pomiarów zestawiono w tablicach i na wykresach.

Tablica 2 podaje temperatury zapłonu, ciężary gatunkowe i współczynniki załamania światła mieszanin dwuskładnikowych, a więc a) mieszanin chlorobenzenu z benzenem oraz b) mieszanin chlorobenzenu z p-dwuchlorobenzenem. W tabeli uwzględniono tylko mieszaniny z zawartością od 1 do 10% dodatku zanieczyszczającego.

Tablica 2

Temperatury zapłonu, ciężary gatunkowe i współczynniki załamania światła mieszanin dwuskładnikowych

a) mieszaniny chlorobenzenu i benzenu

L. p	Zawartość benzenu %	Zawartość chlorobenzenu %	Średnia z trzech pomiarów	$D_{40}^{20^{\circ}}$	$n_D^{20^{\circ}}$
1	0	100	29,8 °C	1,10647	1,5244
2	0,15	99,85	29,3 °C	1,10601	1,5243
3	0,25	99,75	29,0 °C	1,10585	1,5243
4	0,5	99,5	28,5 °C	1,10518	1,5242
5	1	99	27,6 °C	1,10334	1,5241
6	2	98	25,6 °C	1,10078	1,5239
7	3	97	24,0 °C	1,09806	1,5237
8	5	95	21,3 °C	1,09234	1,5232
9	10	90	15,6 °C	1,07857	1,5221

b) mieszaniny chlorobenzenu i p-dwuchlorobenzenu

L. p.	Zawartość p-dwuchlorobenzenu %	Zawartość chlorobenzenu %	Średnia z trzech pomiarów	$D_{40}^{20^{\circ}}$	$n_D^{20^{\circ}}$
10	1	99	30,0 °C	1,10812	1,5246
11	2	98	30,3 °C	1,10937	1,5248
12	5	95	30,5 °C	1,11428	1,5256
13	10	90	31,0 °C	1,12221	1,5256

Tablica 3 podaje cechy fizyczne dla mieszanin trójskładnikowych, przy czym zawartość benzenu lub p-dwuchlorobenzenu w tych mieszaninach wahała się od 0,5 do 5% maksymalnie.

Wykres 1 ilustruje wpływ dodatku benzenu do mieszanin chlorobenzenu i p-dwuchlorobenzenu na temperaturę zapłonu. Wykres 2 przedstawia wpływ tego dodatku na ciężar gatunkowy, wykres 3 zaś na wielkość współczynnika refrakcji. Z wykresów tych wynika, że cechą najmniej

Tablica 3

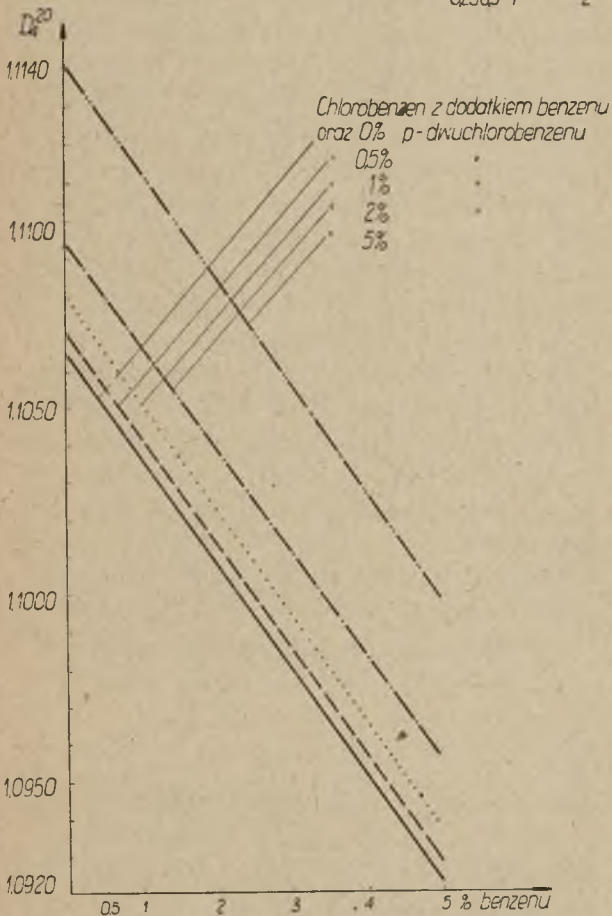
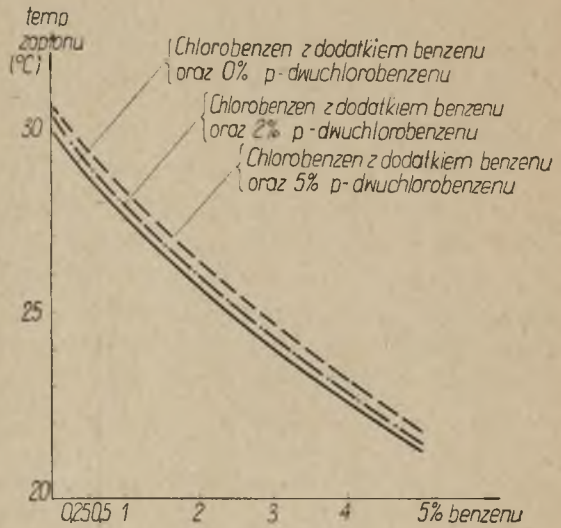
Temperatury zapłonu, ciężary gatunkowe i współczynniki załamania światła mieszanin trójskładnikowych chlorobenzenu, benzenu i p-dwuchlorobenzenu

L. p.	Zawartość benzenu %	Zawartość p-dwuchlorobenzenu %	Zawartość chlorobenzenu %	Temperatura zapłonu (średnia z trzech pomiarów)	D_{4}^{20}	n_D^{20}
1	0,5	0,5	99,0	29,0 °C	1,10551	1,5244
2	1	0,5	98,5	27,6 °C	1,10428	1,5243
3	1,5	0,5	98	26,6 °C	1,10265	1,5241
4	2	0,5	97,5	25,6 °C	1,10138	1,5239
5	5	0,5	94,5	21,6 °C	1,09289	1,5233
6	0,5	1	98,6	28,6 °C	1,10653	1,5246
7	1	1	98	27,8 °C	1,10522	1,5245
8	1,5	1	97,5	26,6 °C	1,10348	1,5242
9	2	1	97	25,8 °C	1,10203	1,5240
10	5	1	94	21,6 °C	1,09353	1,5234
11	0,5	2	97,5	29,0 °C	1,10820	1,5246
12	1	2	97	28,0 °C	1,10685	1,5245
13	1,5	2	96,5	27,1 °C	1,10518	1,5244
14	2	2	96	26,0 °C	1,10390	1,5243
15	5	2	93	21,5 °C	1,09536	1,5239
16	0,5	5	94,5	29,6 °C	1,11296	1,5255
17	1	5	94	28,5 °C	1,11123	1,5252
18	1,5	5	93,5	27,3 °C	1,10990	1,5250
19	2	5	93	26,5 °C	1,10848	1,5248
20	5	5	90	21,8 °C	1,09982	1,5241

wrażliwą na dodatek p-dwuchlorobenzenu jest temperatura zapłonu, najbardziej wrażliwy zaś na ten dodatek jest ciężar gatunkowy.

Innymi słowy, obniżenie temperatury zapłonu wskutek zanieczyszczenia benzenem może być tylko w słabym stopniu zamaskowane dodatkiem p-dwuchlorobenzenu, a zatem przez określenie temperatury zapłonu można łatwo stwierdzić obecność benzenu nawet w próbkach zawierających dwuchlorobenzen. Wykres 4 przedstawia wpływ zawartości p-dwuchloro-

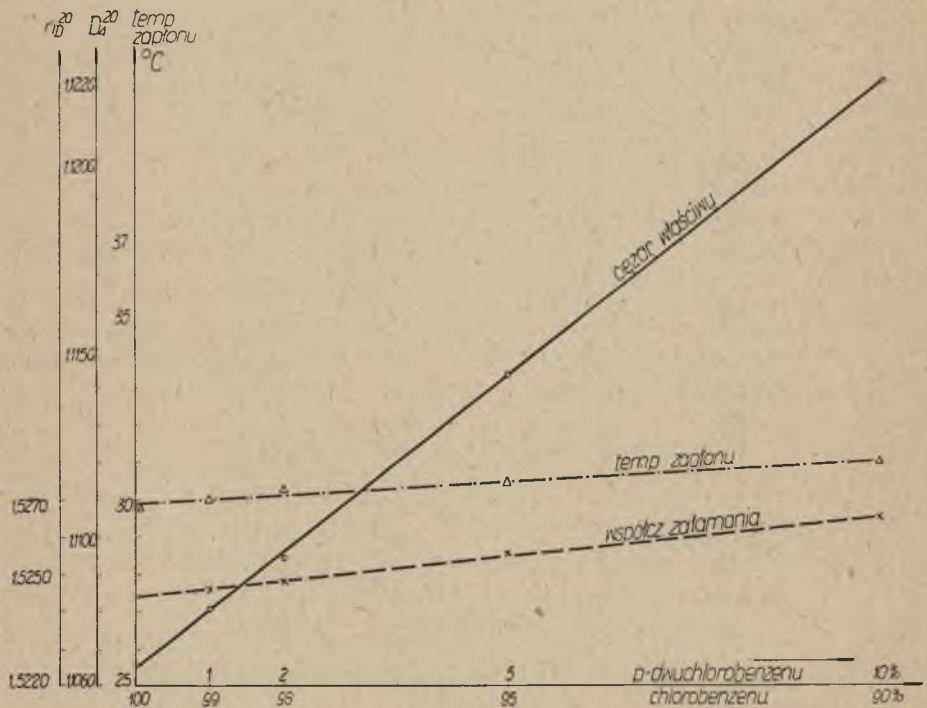
Wykres 1. Wpływ dodatku benzenu do mieszanin chlorobenzenu i p-dwuchlorobenzenu na temperaturę zapłonu



Wykres 2. Wpływ dodatku benzenu na ciężar gatunkowy



Wykres 3. Wpływ dodatku benzenu na wielkość współczynnika załamania światła



Wykres 4. Wpływ zawartości p-dwuchlorobenzenu na temperaturę zapłonu, ciężar gatunkowy i współczynnik załamania światła

benzenu w chlorobenzenu na temperaturę zapłonu, ciężar gatunkowy i refrakcję mieszanki. Użyte tu podziałki dobrano tak, by odpowiadały dokładności, z jaką można prowadzić praktyczny pomiar tych trzech wielkości w laboratorium fabrycznym. Okazuje się, że dwuchlorobenzen wpływa nieznacznie na podwyższenie temperatury zapłonu chlorobenzenu, a natomiast wywołuje duży wzrost ciężaru gatunkowego.

Z przytoczonych badań okazuje się, że oznaczenie temperatury zapłonu może pozwolić na szybszą ocenę stopnia czystości technicznego chlorobenzenu, umożliwiając wyraźne wykrycie w nim domieszki benzenu powyżej 0,25%. Przy równoczesnej zawartości polichlorków w ilości około 1%, daje się na tej drodze zauważyć zanieczyszczenie benzenem począwszy od 0,3% benzenu. W praktycznym wniosku będzie więc pożądane wstawić do norm technicznego chlorobenzenu nie tylko granice ciężaru właściwego oraz oznaczenie zawartości benzenu i polichlorków drogą destylacji (wg norm radzieckich), ale nadto przyjąć dodatkowo jako obowiązującą normę temperaturę zapłonu nie niższą od 29 °C, aby w ten sposób zmniejszyć ilość dopuszczalnych domieszek do maksymalnie 0,3% benzenu i 1,1% polichlorków, jak na to zezwalają normy radzieckie. Celem uzyskania nie budzących wątpliwości wyników pomiaru temperatury zapłonu należy posługiwać się aparatem Abel-Pensky i postępować zgodnie z przepisami normy polskiej dla produktów naftowych PN-C-04007. Wzorcowy chlorobenzen wolny od benzenu i polichlorków wykazał w naszych badaniach temperaturę zapłonu 29,8 °C i ciężar właściwy $D_{40}^{20} = 1,10647$. Natomiast oznaczenie współczynnika załamania światła nie daje wystarczającego poglądu na stopień czystości produktu technicznego.

W związku z przeprowadzonymi badaniami trzeba zaznaczyć, że dla jakościowego wykrycia w powietrzu par benzenu i chlorobenzenu była opracowana przez S. Z. Ginsburga [35] metoda chemiczna, drogą kolorymetrycznego badania produktów nitrowania w oparciu o barwne reakcje dwunitrobenzenu z ługiem w roztworze acetonowym [36] lub o reakcję między dwunitrochlorobenzenem a pirydyną. Przy rozpatrywaniu niniejszego problemu nasuwa się możliwość zastosowania zmodyfikowanej metody Ginsburga do ewentualnego wykrywania zanieczyszczeń w technicznym chlorobenzenu. Metoda ta nie rokuje jednak nadziei na korzystne uproszczenie metodyki badania w porównaniu z metodami fizycznymi.

Bibliografia

- [1] W. Świętosławski, „Przegląd Chemiczny” 5, 81 (1947), patrz zesz. „Ebuliometria”, Warszawa 1935, 41 i nast.
- [2] J. Timmermans, F. Martin, Journ. Phys. Chim. 23, 751 (1926), Ch. Abs. 21, 1039 (1927).

- [3] A. Zmaczyński, Roczn. Chem. **11**, 29 (1931).
- [4] E. Biron, Żurn. fiz. chem. obszcz. **42**, 135—166 (1910); Chem. Zentr. 1910, I, 1912.
- [5] Th. W. Richards, H. M. Chadwell, Journ. Am. Ch. Soc. **47**, 2287 (1925).
- [6] O. M. Morgulewa, Żurn. russk. fiz. chem. obszcz. **46**, 235—246 (1914); Chem. Zentr. 1914, I, 2137.
- [7] O. P. Smyth, W. N. Stoops, Jour. Am. Ch. Soc. **51**, 3314 (1929).
- [8] Beilsteins *Handbuch d. organ. Chemie* (Wyd. IV). Tom 5, 201—203 i tomy uzupełniające (Berlin, 1922—1943).
- [9] W. J. Jones, Journ. Soc. Dyers Colour, **35**, 45—47 (1919); Ch. Abs. **13**, 1196 (1919).
- [10] N. G. S. Coppin, F. Holt, „The Analyst”, **44**, 266—229 (1919); Ch. Abs. **14**, 162 (1920).
- [11] P. F. Frankland, S. R. Carter, D. Webster, Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, T. 153—155 (1919), Ch. Abs. **14**, 36 (1920).
- [12] F. Bourion, Compt. rend. **170**, 933—935 (1920); Ch. Abs. **14**, 2166.
- [13] ZSRR Państwowa Ogólnozwiązkowa Norma, GOST-646-41.
- [14] Polski Komitet Normalizacyjny, PN/C-04007 (1949).
- [15] P. N. Raikow, Chem. Ztg. **23**, 145—147, (1899); Journ. Chem. Soc. Abs. **76**, 347 (1899).
- [16] S. Galleros, R. Sahli, „Scientia” (Valparaiso), **12**, nr 3/4, 86—87 (1945); Ch. Abs. **39**, 3935 (1945).
- [17] J. T. Ropson, J. R. Withrow, „Oil, Paint & Drug Reporter”, 96 Nr 4. 30—31, Nr 5. 17—19 (1919); Chem. Met. Eng. **21**, 244—252 (1919). Chem. Abs. **13**, 2437 (1919).
- [18] R. Wright, Jour. Chem. Soc. **121**, 2247—2250 (1922).
- [19] F. D. Snell, Ind. & Eng. Chem. **22**, 893—894 (1930).
- [20] E. Rossmann, R. Haug, „Farbe u. Lack”, 1937, 571—573; Ch. Abs. **32**, 1494 (1938).
- [21] K. Beyer, H. Baum, Lack u. Farben Ztg. **1943**, 92—93; Ch. Abs. **38**, 3748 (1944).
- [22] G. Zeidler, P. Meyer, Farben Ztg. **46**, 464—465; Ch. Abs. **37**, 4944 (1943). paint & Varnish prod. Mgr. **27**, 267—273 (1947); Ch. Abs. **42**, 3194 (1948).
- [23] H. Weinberg, G. Kunert, „Fett u. Seifen”, **51**, 192—194 (1944); Ch. Abs. **42**, 9179 (1948).
- [24] H. P. Quadland, „India Rubber World”, **110**, 642—646 (1944), Ch. Abs. **38**, 6421 (1944).
- [25] Associated Factory Mutual Fire Insurance Co. *Preperaties of Flammable Liquid, Gas and Solids*, Boston 1933. Por. też Ind. & Eng. Chem. **32**, 880—884 (1940).
- [26] E. M. Bried, H. F. Kidder, C. M. Murphy, W. A. Zisman, Ind. & Eng. Chem. **39**, 484—491 (1947).
- [27] M. V. Sullivan, J. K. Wolfe, W. A. Zisman, Ind. & Eng. Chem. **39**, 489 (1947).
- [28] E. Mack, C. E. Boord, H. N. Barham, Ind. & Eng. Chem. **15**, 963—965 (1923).
- [29] M. J. Burgess, R. W. Wheeler, Journ. Chem. Soc. **99**, 2013—2030 (1911).
- [30] W. M. Thornton, Phil. Mag. **33**, 190—196 (1917); Journ. Chem. Soc. **112**. Abstr. II, 164 (1917).
- [31] A. W. Thiele, Ind. & Eng. Chem. **19**, 259—262 (1927).
- [32] E. Kadmer, Chem. Ztg. **54**, 871 (1930), Ch. Abs. **25**, 805 (1931).
- [33] E. L. Leeder, Chem. Weekbland, **43**, 338—345 (1947); Ch. Abs. **41**, 6395 (1947).
- [34] A. Vogel, *A. Textbook of practical Organic Chemistry*, N. York 1946, sr. 577.
- [35] S. Z. Ginsburg, *Chimiczeskaja promyszl.* **1947**, 55—56.
- [36] J. Janovsky, Ber. deutsch ch. Ges. **24**, 971—972 (1891); Journ. Chem. Soc. **60** Abstracts 685 (1891).

РЕЗЮМЕ

Определение степени чистоты технического хлорбензола

Произведено исследование температуры воспламенения, удельного веса и коэффициента преломления света смеси синтетического хлорбензола, чистого бензола и представителя полихлоридов. Доказано, что к техническим нормам хлорбензола следует причислить, наряду с содержанием бензола и полихлоридов, также и температуру воспламенения, как обязывающую норму.

SUMMARY

Purity determination of commercial chlorbenzene

The flash point, the specific gravity and the index of refraction of the mixtures of the synthetic chlorbenzene, pure benzene and one of the polichloroderivatives of benzene has been explored. The flash point should be used as a standart determination beside two mentioned above determinations, especially in presence of such impurities as benzene and its polichloroderivatives.