

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM INSTYTUTU BADAŃ NAUKOWYCH I TECHNICZNYCH „METAN“ WE LWOWIE

NR. 3.

LWÓW, MARZEC 1920.

ROCZNIK IV.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ: Nr. 3: Dr. W. Leśniański: O nowej fabryce tlenu, str. 33. — Adam Stanisław Koss: O katalitycznej redukcji tłuszczów nienasyconych, str. 39. — Nekrolog Zygmunta Jakubowskiego, str. 48.

DR. W. LEŚNIAŃSKI.

O NOWEJ FABRYCE TLENU.

W ubiegłym roku zawiązała się pod nazwą „Polski Przemysł Chemiczny“ spółka z kapitałem półtora miliona koron dla rozwinięcia fabrycznej produkcji chemicznej. W tym celu nabyto w Szczakowej teren fabryczny położony korzystnie w sąsiedztwie toru kolejowego i nad rzeką. Rozwój nowej instytucji rozpoczął się budową fabryki tlenu, do której przystąpiono w maju zeszłego roku, a uruchomiono 6 marca b. r.

Wprawdzie wyrób tlenu, jako dział produkcji chemicznej, nie ma wybitnego znaczenia, jednakże w naszym, mało uprzemysłowionym kraju, powstanie takiej wytwórni trzeba powitać z uznaniem tem większem, że brak tlenu dawał się obecnie odczuwać bardzo dotkliwie zwłaszcza we wszystkich warsztatach naprawczych, jak kolejowych, kopalnianych i t. p., gdzie jest znaczne zapotrzebowanie tego gazu do celów samorodnego cięcia i spajania metali. Produkcja tlenu w Polsce jest nieznaczną, bo prócz fabryki Tow. Akc. „Perun“ w Warszawie, istnieje zaledwie jedna, chwilowo nieczynna, wytwórnia w Bydgoszczy, nie biorąc na razie pod uwagę przemysłu górnośląskiego.

W posiadaniu rysunków i objaśnień udzielonych przez kierownictwo nowej fabryki, podaję opis nowej placówki w tej myśli, że nietylko zainte-

resuje on czytelników, lecz może będzie podjętą dla stwarzania innych zakładów przemysłowych, których brak nam na każdym prawie polu produkcji chemicznej. Na wstępie, dla uzupełnienia, przytoczę parę dat z historii rozwoju przemysłu gazów sprężonych.

Z pomiędzy technicznych metod otrzymywania tlenu najważniejszymi są te, które używają powietrza, jako materiału wyjściowego. Z pośród nich najodpowiedniejszą okazała się metoda fizyczna, polegająca na skraplaniu i frakcyjnej destylacji powietrza.

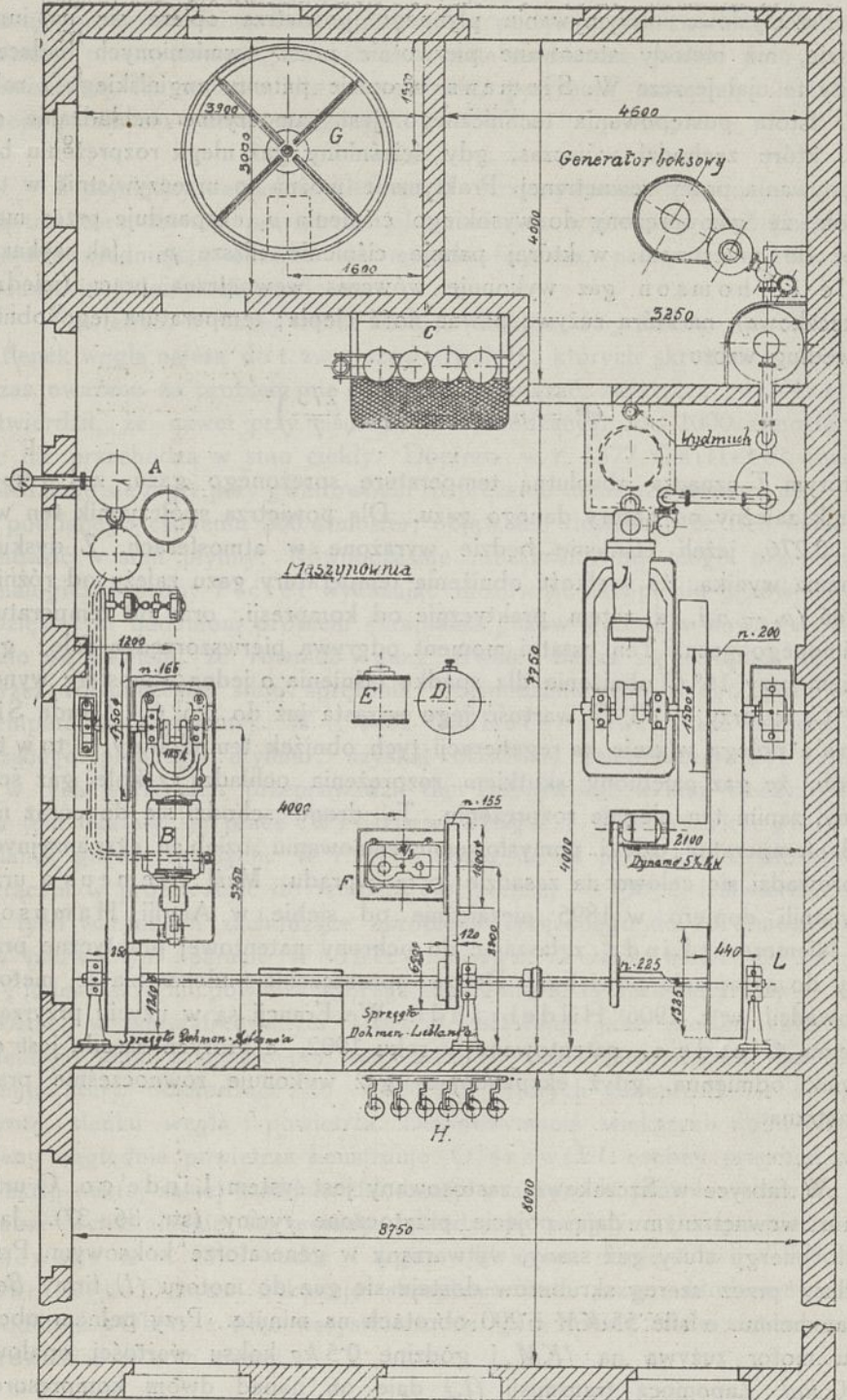
Powietrze, a raczej tlen i azot, a dalej wodór, metan, tlenek azotowy i tlenek węgla należą do t. zw. gazów trwałych, których skroplenie przez długi czas uważano za problem nie dający się rozwiązać, zwłaszcza gdy Natterer stwierdził, że nawet przy ciśnieniach dochodzących do 1000 atmosfer gazy te nie przechodzą w stan ciekły. Dopiero w r. 1877 Cailletet stwierdził tworzenie się mgły przy gwałtownym rozprężaniu tlenu oziębionego do $-30^{\circ}C$ i poddanego ciśnieniu 300 atmosfer; objaw ten dowodził, że tlen może przechodzić w stan płynny. Równocześnie niezależnie od niego przeprowadził analogiczne próby Pictet wykazując możliwość skroplenia gazów trwałych. Dzięki tym badaniom problem skraplania gazów wszedł w nową fazę; okazało się bowiem, że również i gazy „trwałe“ dadzą się skroplić, ale tylko przez równoczesne silne sprężenie i ochłodzenie sprężonego gazu poniżej temperatury krytycznej. W r. 1882 Cailletet używszy jako ośrodka chłodzącego płynnego etylenu, uzyskał obniżenie temperatury do $-102^{\circ}C$ i w tych warunkach przeprowadził tlen rzeczywiście w stan cieczy. W ślad za tem ukazały się prace Wróblewskiego i Olszewskiego o skraplaniu gazów trwałych. W r. 1883 udało się im przez chłodzenie etylenem wrzącym w próżni zejść do temperatury poniżej $-130^{\circ}C$ i stwierdzić łatwo w tych warunkach zachodzące skroplenie sprężonego do 20 atmosfer tlenu. W pierwotnym aparacie Wróblewskiego i Olszewskiego nie udało się jednak skroplić powietrza, którego temperatura krytyczna leży przy $-140^{\circ}C$. Później w zmodyfikowanym aparacie, używając jako środka chłodzącego ciekłego tlenu wrzącego pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskał Wróblewski temperatury dochodzące do -200° , w których przeprowadził skroplenie azotu, tlenu węgla i powietrza. Dla otrzymania większych ilości płynnego tlenu względnie powietrza konstruuje Olszewski osobny przyrząd oparty zresztą na tej samej zasadzie chłodzenia wrzącym w próżni etylenem. Przez dalsze wykształcenie tej metody (chłodzenie wrzącym tlenem) skrapla Olszewski w r. 1895 wodór i argon. W końcu dopiero w r. 1908 Kammerlingh Onnes dokonuje skroplenia helu przez chłodzenie wrzącym wodorem. Obecnie więc wszystkie t. zw. gazy trwałe udało się nauce przeprowadzać w stan cieczy.

Przemysłowe otrzymywanie płynnego powietrza opiera się na innej zasadzie, niż metody stosowane pierwotnie przez wymienionych badaczy. Zasady te ujął jeszcze W. Siemens w opisie patentu angielskiego z roku 1857. Istotą postępowania technicznego jest samoczynne ochładzanie się gazu, które zachodzi wówczas, gdy ściśniony gaz ulega rozprężeniu bez wykonywania pracy zewnętrznej. Praktycznie można to urzeczywistnić w ten sposób, że gaz sprężony do wysokiego ciśnienia p_2 ekspanduje przez mały otwór do przestrzeni, w której panuje ciśnienie niższe p_1 . Jak wykazali Joule i Thomson gaz wykonuje wówczas wewnętrzną pracę (międzycząsteczkową), na którą zużywa pewną ilość ciepła; temperatura jego obniża się według wzoru:

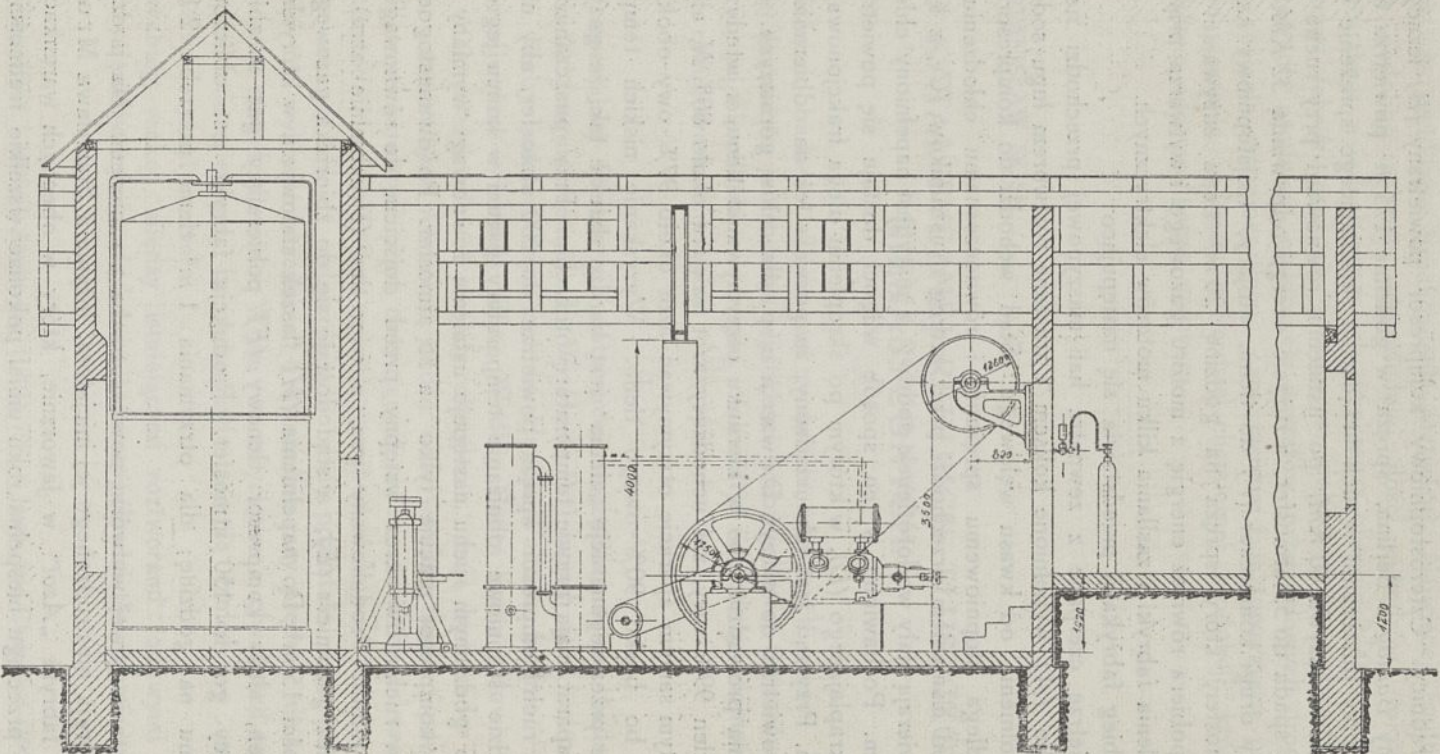
$$\Theta^0 = n \cdot (p_2 - p_1) \cdot \left(\frac{273}{T}\right)^2$$

w którym T oznacza absolutną temperaturę sprężonego gazu, zaś n współczynnik zależny od natury danego gazu. Dla powietrza współczynnik ten wynosi 0.276, jeżeli ciśnienie będzie wyrażone w atmosferach. Z dyskusji równania wynika, że wielkość obniżenia temperatury gazu zależy od różnicy ciśnień ($p_2 - p_1$), a zatem praktycznie od kompresji, oraz od temperatury ściśnionego gazu. Ten ostatni moment odgrywa pierwszorzędną rolę; gdy bowiem przy $16^0 C$ obniżenie dla spadku ciśnienia o jedną atmosferę wynosi $0.25^0 C$, to przy $-63^0 C$ wartość jego wzrasta już do $0.5^0 C$. Zasada Siemens'a polega właśnie na regeneracji tych obniżek temperatury, a to w ten sposób, że gaz oziębiony skutkiem rozprężenia ochładza z kolei gaz ściśniony, zanim ten ulegnie rozprężeniu. Tą drogą schodzi się do coraz niższych temperatur dzięki pomysłowemu sumowaniu oziębień ekspanzyjnych, co prowadzi się celowo na zasadzie przeciwprądu. Myśl Siemens'a urzeczywistnili dopiero w 1895 niezależnie od siebie w Anglii Hampson, a w Niemczech Linde zgłaszając do ochrony patentowej praktyczne przyrządy do skraplania powietrza. Dalsze uproszczenia i ulepszenia tej metody wprowadził w r. 1906 Hildebrandt. We Francji są w użyciu przyrządy systemu Claude'a, patentowane w roku 1902, a których zasada jest cołkowiek odmienna, gdyż ekspandujący gaz wykonuje równocześnie pracę zewnętrzną.

W fabryce w Szczakowej zastosowany jest system Linde'go. O urządzeniu wewnętrznym dają pojęcie przytoczone ryciny (str. 36, 37). Jako źródło energii służy gaz ssany, wytwarzany w generatorze koksowym. Przeszedłszy przez szereg skrubarów dostaje się gaz do motoru (I) firmy Benz z Mannheimu, o sile 55 KM i 200 obrotach na minutę. Przy pełnym obciążeniu motor zużywa na 1KM i godzinę 0.5 kg koksu wartości opałowej 6.500 kal. Zapomocą transmisji (L) daje on napęd dwóm kompresorom



Rycina 1.



Rycina 2.

i małej prądnicy. Czterostopniowy kompresor powietrzny (*B*) leżący, budowy firmy *Bamag* z Berlina, spręża w godzinie $175 m^3$ powietrza do 200 atmosfer; przy puszczeniu w ruch urządzenia skraplającego sprężenie wynosi 200 atmosfer i zużywa $40 KM$, po ustaleniu równowagi przy ruchu stałym kompresja spada do 55 atmosfer, a zużycie energii odpowiada $32 KM$. Prócz tego mamy drugi kompresor (*F*) do tlenu, stojący, trójstopniowy na 5, 30 i 150 atmosfer, który spręża na godzinę $20 m^3$ tlenu zużywając $8 KM$. Prądnica pobiera również energię z motoru gazowego i wytwarza prąd stały do oświetlenia fabryki i zasilania kilku motorów elektrycznych.

Przebieg fabrykacji przedstawia się następująco:

Powietrze czerpane z zewnątrz hali maszynowej przechodzi najpierw przez wieże (*A*) wypełnione koksem i zraszane roztworem ługu sodowego celem uwolnienia od kwasu węłowego. Stąd wchodzi do kompresora (*B*), gdzie podlega stopniowemu sprężaniu i równoczesnemu chłodzeniu. Następnie pod ciśnieniem przechodzi przez szereg osuszalników (*C*), z których cztery zawierają stały wodorotlenek sodowy, a piąty jest napełniony chlorkiem wapniowym. Pozbawione w ten sposób wilgoci dostaje się powietrze do aparatu skraplającego (*D*), w którym po skropleniu ulega frakcjonowaniu na azot i tlen. Przyrząd jest tak urządzony, że pozwala też na odbieranie skroplonego powietrza do naczyń Dewar'a n. p. dla celów górniczych. Fabrykację można prowadzić albo w kierunku otrzymywania tlenu, a wtedy otrzymuje się tlen 99%-owy, zaś uchodzący azot zawiera około 80% *N*, albo też można w tym samym aparacie otrzymywać azot około 97%-owy obok mniej czystego, bo blisko 90%-owego tlenu. Wyzyskanie niskich temperatur w aparacie przez regenerację „zimna“ jest bardzo dalekie tak, że gazy opuszczające aparat mają prawie temperaturę otoczenia. Przy puszczeniu urządzenia w ruch kompresor spręża powietrze do 200 atmosfer, aby uzyskać w przyrządzie stopniowe obniżanie temperatury gazu i w końcu jego skraplanie; po godzinnym ruchu następuje ustalenie równowagi wymiany ciepła i wówczas kompresor pracuje tylko na 55 atmosfer. Po dwunastogodzinnej przerwie w ruchu ów okres wstępny przed dojściem do równowagi trwa tylko 30 minut. Produkowany gaz, a więc tlen (ewentualnie azot) przechodzi przez gazomierz (*E*), a stąd dostaje się do zbiornika gazowego (*G*) o pojemności $15 m^3$. Do napełniania (*H*) flaszek stalowych, w których przesyła się tlen, służy kompresor tlenowy (*F*) pobierający gaz ze zbiornika i sprężający go do 150 atmosfer. Produkcja fabryki jest obliczona na $20 m^3$ tlenu na godzinę; dla otrzymania $1 m^3$ tlenu potrzeba $2.13 KM$ i godzin.

Powstanie nowej wytwórni powitać trzeba z uznaniem. Na podziw zasługuje energja niestrudzonego jej inicjatora, inżyniera Stanisława Mrówca, dyrektora fabryki „Azot“ w Jaworznie, który w obecnych warunkach wojennych w przeciągu niespełna roku umiał pokonać wszelkie trudności i do-

prowadzić do szybkiego uruchomienia wytwórni. Najwięcej trudności nastręczało podobno nabycie odpowiedniej ilości cylindrów stalowych do transportu tlenu, a jednak zapas ich przekracza obecnie 2.000 sztuk.

Zarząd fabryki nosi się z zamiarem dobudowania następnie dużych warsztatów dla produkcji niektórych aparatów przemysłowych drogą samodzielnego spajania za pomocą tlenu. Zamierzeniom tym towarzyszą plany dalszego rozszerzenia w kierunku bardziej chemicznej produkcji, której brak tak dotkliwie odczuwa nasze państwo.

ADAM STANISŁAW KOSS.

O KATALITYCZNEJ REDUKCJI TŁUSZCZÓW NIENASYCONYCH.

Niniejsze badanie składa się z dwóch odrębnych części. W części pierwszej poruszona jest kwestja wysokości liczby jodowej tłuszczów zależnie od metody jej określenia, w drugiej — kwestja względnej zdolności katalitycznego redukowania się tychże tłuszczów.

I.

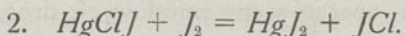
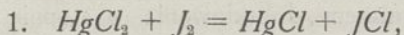
W specjalnej literaturze, dotyczącej tłuszczów, dzięki badaniom A. Marshalla ¹⁾, Jungclaussena ²⁾, F. W. Hunta ³⁾ i innych utarł się pogląd, że najniższe liczby jodowe daje metoda Huebla-Wallera, średnie — metoda Hanuša i najwyższe — metoda Wijsa. Według Hunta liczby jodowe tłuszczów poniżej 100, niezależnie od metody określenia, mają być nader do siebie zbliżone, a znaczniejsze różnice są jakoby obserwowane dopiero powyżej 100.

Z licznych nowszych prac, dotyczących określenia liczby jodowej, jasnym jest, że metoda Huebla-Wallera zaczyna przechodzić do przeszłości, a o pierwszeństwo walczą dziś już wyłącznie tylko dwie pozostałe. I słusznie: wszak pozwalają one wykonać określenie o dwanaście razy prędzej, niż tamto. Co się zaś tyczy metod Hanuša i Wijsa, to zwycięsko z rywalizacji tej wyjdzie prawdopodobnie pierwsza, bo przemawia za nią taniać — czynnik tak ważny w życiu praktycznym.

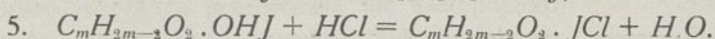
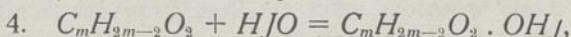
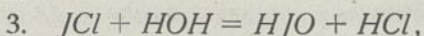
Przebieg reakcji między istniejącymi roztworami jodowymi z jednej strony, a nienasyconymi związkami — w szczególności tłuszczami — z drugiej

¹⁾ Cbl. (1900), I, 1039. ²⁾ Apoth.-Ztg. (1901), 798. ³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. (1902), 21, 454.

strony, do dziś dnia nie jest ostatecznie wysświetlony. Wiadomo tylko, że jest on nader skomplikowany i według Huebla-Wallera tak się przypuszczalnie przedstawia:



Powstający chlorek jodu wobec wody podlega natychmiastowej dalszej przemianie:



Z roztworami Hanuša i Wijsa reakcja odrazu zaczyna się od równania 3, a według Marshalla następuje w danym razie nawet bezpośrednio przyłączenie JBr i JCl do traktowanej masy. Tem się po części tłumaczy olbrzymia, w stosunku do roztworu Huebla-Wallera, szybkość działania tych roztworów.

W pracach Marshalla, Jungclaussena i Hunta, nacechowanych znaczną skądinąd skrupulatnością, dostrzegliśmy jednakże szereg niedomówień i niejasności; to ostatecznie skłoniło nas do ponownego określenia liczb jodowych, najważniejszych lub najmniej w tym kierunku zbadanych tłuszczów: piętnastu roślinnych i dwóch zwierzęcych. Większość ich otrzymaliśmy własnoręcznie w pracowni, pozostałe — specjalnie do tego badania — sprowadziliśmy od Kahlbauma. Te ostatnie były zaopatrzone w etykietę, gwarantującą ich bezwzględną czystość. Wszystkie tłuszcze, za wyjątkiem zwierzęcych, otrzymane były metodą ekstrakcyjną (ługowaniem nasion lekką benzyną na gorąco), a po wylugowaniu poddano je samorzutnemu klarowaniu się w ciepłej ciemni, wreszcie oględnej chemicznej rafinacji stężonym kwasem siarkowym.

Rzecz prosta, że podczas całego badania staraliśmy się o zachowanie w poszczególnych wypadkach możliwie identycznych warunków doświadczenia. W rezultacie otrzymaliśmy szereg danych, nieco rozbieżnych w porównaniu z danymi innych autorów; przytaczamy je na końcu niniejszego rozdziału, a obecnie podajemy w krótkości warunki naszych doświadczeń, jako szczegół kardynalnej wagi.

Przepisy przyrządzenia roztworów jodu:

Roztwór Huebla-Wallera: 20 gr sublimowanego jodu i 30 gr sublimatu roztworzono oddzielnie w dwóch porcjach 95% - go alkoholu po 500 cm^3 każda. Następnie oba roztwory przesączono, przesącze zlano razem, wreszcie do mieszaniny ich dodano 50 cm^3 kwasu solnego o ciężarze wł. 1, 19.

Roztwór Hanuša: 13,2 gr sublimowanego jodu roztworzono w 1 L czystego bezwodnego kwasu octowego i roztworu dodano 3 cm^3 bromu.

Roztwór Wijsa: 9,35 gr trójchlorku jodu i 7,13 gr sublimowanego jodu roztworzono oddzielnie w dwóch porcjach ciepłego bezwodnego kwasu

octowego po 150 cm^3 każda. Następnie obadwa roztwory zlano razem i dopełniono je do 1 L takimiż kwasem octowym.

Wszystkie te roztwory przez cały czas doświadczeń przechowywane były w ciemni; do określeń mogły być użyte nie wcześniej, jak po upływie pięciu dni od chwili ich przyrządzenia, bo dopiero wtedy nastąpiło ustalenie się ich miana. Przeto za zupełnie fałszywy uważać należy utarty pogląd, że roztwór Huebla-Wallera może być użyty do określeń „dopiero po upływie doby od chwili jego przyrządzenia“; to samo dotyczy, jak stwierdziliśmy, roztworów Hanuša i Wijsa.

Koniec reakcji według metody Huebla-Wallera następował dopiero po upływie 18—24 godzin, według Hanuša i Wijsa — po upływie $1\frac{1}{2}$ —2 godz.

Porcja tłuszczu do określenia liczby jodowej wynosiła 0,12—0,18 gr niezależnie od jego własności schnących.

W charakterze rozpuszczalnika używano stale czystego chloroformu. Roztworu jodu dodawano po 25 cm^3 do porcji tłuszczów nieschnących i nawpółschnących, po 30 cm^3 — do tłuszczów schnących.

Określenie wykonywano w grubościennych szklanych fiolkach na 750 cm^3 z idealnie przytartymi korkami. Próby stale wytrzymywano w ciemni. Po skończonej reakcji przyłączenia jodu dodawano po 20 cm^3 10% -go wodnego roztworu jodku potasu i 100 cm^3 wody. Nadmiar jodu mianowano odwrotnie ustalonym wodnym roztworem tiosiarczynu sodu mocy:

24 gr $Na_2S_2O_3$ na 1 L wody ¹⁾.

Wskaźnikiem przy tych określeniach służył świeży wodny roztwór 1:100 rozpuszczalnego krochmalu.

Wyniki naszych określeń podajemy w załączonej tabeli I.

T a b e l a I.

NN. kolejne	Nazwa oleju lub tłuszczu	Własności i pochodzenie	Liczba jodowa według:		
			Huebla-Wallera	Hanuša	Wijsa
1.	lniany rosyjski	} roślinne } schnące	182,22	192,47	184,85
2.	„ zagran.*		159,92	163,38	165,14
3.	makowy		131,77	134,17	134,07
4.	słonecznikowy		127,85	129,58	129,95
5.	wawrzynowy*		83,21	87,02	85,38
6.	bawełniany	} roślinne } nawpół-schnące	106,12	109,81	107,85
7.	krotonowy*		101,79	108,80	103,71
8.	sezamowy*		104,10	104,98	105,23
9.	rzepakowy		99,27	103,71	103,71

¹⁾ Ustalenie miana tego roztworu nastąpiło dopiero po upływie 10 dni.

NN. kolejne	Nazwa oleju lub tłuszczu	Własności i pochodzenie	Liczba jodowa według:		
			Huebla- Wallera	Hanuša	Wijsa
10.	winogradowy	} roślinne nieschnące	126,42	129,18	127,90
11.	migdałowy		99,34	103,30	109,10
12.	cedrowy		84,68	93,37	86,38
13.	oliwa prowencka*		79,91	89,85	86,13
14.	rycynowy		81,77	86,14	80,30
15.	piścajowy*		85,63	85,45	86,35
16.	tłuszcz kostny	} zwierzęce	70,80	76,13	72,86
17.	„ wielorybi*		30,95	33,16	33,28

U w a g a. Oleje i tłuszcze, oznaczone gwiazdkami, pochodziły od Kahlbauma, pozostałe otrzymane były bezpośrednio w pracowni.

Olej 10. — z pestek dońskiego winogrodu — poraz pierwszy przez nas otrzymany i zbadany, własnościami swymi znacznie różni się od analogicznych olejów zagranicznych¹⁾.

Z tabeli I, ułożonej według spadku liczby jodowej Hanuša, można wysnuć następujące wnioski:

- 1) Najniższe liczby jodowe daje metoda Huebla-Wallera — fakt ustalony oddawna.
- 2) Metoda Hanuša wbrew temu, co o niej mówią różni autorzy, naogół daje wyższe liczby jodowe od metody Wijsa: na siedemnaście określeń otrzymaliśmy w dziewięciu wypadkach (1, 5, 6, 7, 10, 12, 13, 14 i 16) wyższe liczby jodowe przy pomocy metody pierwszej, niż przy pomocy drugiej; tylko w dwóch wypadkach (2 i 11) spotykamy zjawisko odwrotne. W sześciu wypadkach (3, 4, 8, 9, 15 i 17) obie te metody dały wyniki mniej więcej zgodne.
- 3) Różnice pomiędzy liczbami jodowymi tłuszczów, określonymi według wszystkich trzech metod, już poniżej 100 naogół osiągają znaczne wartości: w naszych określeniach w sześciu wypadkach (5, 12, 13, 14, 16 i 17) z pośród siedmiu.
- 4) Metody Hanuša i Wijsa dają bardziej zgodne między sobą wyniki, niż metoda Huebla-Wallera w porównaniu z którąś z poprzednich dwóch.

¹⁾ Szczegółowy nasz artykuł o nim patrz: „Więstnik Masłobojn. Diela i Žirowoj Promyszlenosti“, Petrograd (1915), a także „Izwiestja Donskoho Politechniczeskowo Instituta (1916).

II.

Wszelką katalityczną reakcję, a więc i katalityczną redukcję charakteryzują dwie znamienne cechy:

- 1) brak stechiometrycznej zależności między ilością katalizatora, a ilością pochłoniętego przez redukowaną masę wodoru,
- 2) podległość prawu logarytmicznej krzywej, wyrażonemu równaniem:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (1);$$

w którym:

- k — jest stałą równania,
- t — okresem czasu między dwiema kolejnymi obserwacjami,
- a — początkową ilością redukowanej masy,
- x — ilością zredukowanej masy w okresie t ,
- $(a - x)$ ilością niezmienionej masy w okresie t .

Z równania (1) wynika, że wszelkie reakcje katalityczne są jednorodnino-owe. Istotnie według prawa Wilhelmy'ego mamy wszak dla takich przemian następujące równanie:

$$dx = k(a-x) dt,$$

skąd
$$\frac{dx}{a-x} = k dt,$$

po scałkowaniu:
$$-\ln(a-x) = kt + C \dots (2)$$

przy $t = 0$ i $x = 0$ $C = -\ln a \dots (3)$

Podstawiając wartość C z (3) w (2) otrzymamy:

$$-\ln(a-x) = kt - \ln a,$$

albo
$$kt = \ln a - \ln(a-x),$$

t. j.
$$kt = \ln \frac{a}{a-x}$$

i wreszcie:

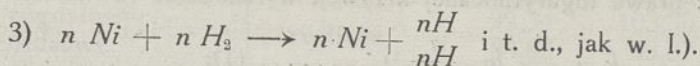
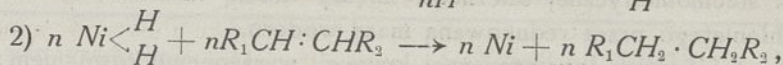
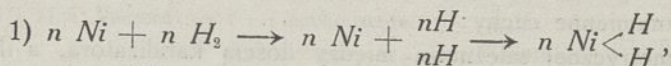
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \cdot 2,303 \cdot \log \frac{a}{a-x} \quad ?)$$

Zewnętrznie biorąc, tem się katalityczna redukcja różni od zwykłej, że wymaga, prócz redukujących ciał, obecności jeszcze tak zwanego „katalizatora“, t. j. ciała, które tylko pozornie nie uczestniczy w reakcji, w istocie jednak tworzy z wodorem przejściowy nietrwały związek typu ogólnego: $n Me \cdot m H_2$. Ten ostatni w chwili rozkładu na skutek wpływów ubocznych uwalnia atomowy wodór („in statu nascendi“) w odmianie specjalnie „zagęszczonej“, a więc obdarzony spotęgowaną energią czynną.

¹⁾ Ż. R. Ch. O. (1907), 307; (1908), 276.

²⁾ $\ln = \log \cdot 2,303$.

Przebieg katalitycznej redukcji z chemicznego punktu widzenia da się wyrazić następującymi chemicznymi wzorami, gdy za katalizator weźmiemy np. nikiel:



Takie nietrwałe związki tworzą z wodorem prawie wyłącznie następujące platynowce, umieszczone tutaj zgodnie z danymi prof. S. Fokina ¹⁾ w porządku spadku ich własności katalityczno-redukującej:

pallad (<i>Pd</i>),	rod (<i>Ro</i>),	nikiel (<i>Ni</i>),
platyna (<i>Pt</i>),	iryd (<i>Ir</i>),	kobalt (<i>Co</i>),
ruten (<i>Ru</i>),	osm (<i>Os</i>),	

Z nieplatynowców podobnymi własnościami, w bardzo zresztą słabym stopniu, obdarzona jest jedynie miedź (*Cu*).

Największe zastosowanie i w technice i w naukowej pracowni znalazły dotychczas jedynie: pallad, platyna i nikiel.

Pozostałe metale z przytoczonego szeregu ze względu na słabe działanie, zwłaszcza w porównaniu z dwoma pierwszymi, praktycznie biorąc, na uwagę nie zasługują.

Jakkolwiek w niniejszym artykule nie zamierzamy zaprzętać uwagi czytelnika oceną wartości katalitycznej redukcji w zastosowaniu do teorii i do praktyki, to jednak trudno nie zauważyć, że jest ona, t. j. redukcja, jedną z największych zdobyczy kulturalnych naszego wieku bez względu na to, co nam jeszcze przynieść może długi jego żywot. Zwłaszcza wybitna jest rola tej redukcji w zastosowaniu do tłuszczów, dając możliwość przekształcenia ciekłych w coraz więcej na rynku pożądane — tłuszcze stałe ²⁾.

Ale użyte w stanie wolnym (tak w odmianie krystalicznej, jak również kolloidalnej) pallad, platyna i nikiel stosunkowo łatwo tracą swą katalityczną zdolność wskutek tego, że wstępują w trwałe połączenia z pewnymi domieszkami wodoru, lub zredukowanej masy. Zwłaszcza stosuje się to do tłuszczów, zawierających nieusuwalne żadną rafinacją związki siarkowe i siłkowe: jedne i drugie „zatruwają“ katalizator. Z tego też względu za nader ważne poczytywać należy odkrycie Bedforda-Erdmana, polegające na tem, że do redukcji tłuszczów można drogą wyjątku użyć w postaci katalizatora tlenków niklu, jako związków absolutnie obojętnych na działanie wszelkich środków „zatruwających“ ³⁾.

¹⁾ Ż. R. Ch. O. patrz wyżej.

²⁾ Patrz nasz artykuł „Przegląd Techniczny“ (1916): „Wodór, jego masowa fabrykacja i zastosowanie“.

³⁾ Ż. R. Ch. O. (1913), 166.

W celu przyrządzenia swego katalizatora wynalazcy wychodzą, jak utrzymują, z azotanu niklu; ostatni, prażony w bliżej nigdzie nie podany sposób, daje podobno nadmiernie porowatą odmianę związku Ni_2O_3 o olbrzymiej powierzchni czynnej. Rzecz charakterystyczna, że swoje własności redukująco-katalityczne ujawnia tlenek niklowy jedynie wobec tłuszczów, a wobec wszystkich innych ciał zachowuje się zupełnie obojętnie.

Redukcję według B.-E. próbowano powtórzyć już w kilku pracowniach, lecz do tej pory zawsze z ujemnym, lub w najlepszym razie z bardzo słabym wynikiem. Ponieważ szczegółów nieudanych doświadczeń autorzy wcale nie podają, ograniczając się jedynie i to czasami tylko do najkrótszej wzmianki, przeto uważaliśmy dalsze poszukiwania w tym kierunku za niepozabawione podstaw, t. j. mogące oświetlić nie jedno zjawisko w omawianej redukcji, a może i dorzucić cośkolwiek do ogólnych wiadomości.

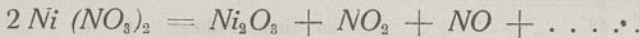
W tym celu próbowaliśmy przede wszystkim spreparować katalitycznie czynny tlenek niklowy, by następnie wobec niego poddać redukcji te wszystkie oleje i tłuszcze, o których była mowa w I-ym rozdziale niniejszego artykułu.

Przygotowanie katalizatora.

W celu przygotowania katalitycznego tlenku niklowego prażono azotan niklu w porcelanowej parownicy przy następujących warunkach:

- 1) jedną porcję na siatce asbestowej aż do chwili zupełnego przeistoczenia go w tlenek niklowy,
- 2) drugą porcję — na glicerynowej kąpieli przy temperaturze 115–120° C aż do utrzymania związku, jak w I-ym wypadku.

Za wskaźnik końca przemiany:



służył zupełny zanik brunatnej pary tlenków azotu, na początku wydzielającej się bardzo obficie.

Prócz tych dwóch sposobów przyrządzenia katalitycznie czynnego Ni_2O_3 wypróbowaliśmy jeszcze cały szereg innych z przeróżnemi modyfikacjami temperatur, czasu, warunków odparowywania i prażenia i t. p.; nigdy jednak nie mogliśmy otrzymać tak pulchnej odmiany Ni_2O_3 , ażeby, jak utrzymuje B.-E. „7 gr jego potrząsanych w ciągu 30 sekund, zajęły w miarowym cylindrze objętość 100 cm^{34} “. Wobec tego wstrzymujemy się narazie od przytaczania szczegółów, dotyczących sposobów preparowania odmian Ni_2O_3 .

Ze względu na rolę, przypisywaną dziś katalitycznej redukcji olbrzymim powierzchniom, próbowaliśmy także osadzić tlenek niklowy na ziemi okrzemkowej i ziemi Fullera. W tym celu wodny roztwór $Ni (NO_3)_2$ skłócailiśmy z jedną lub drugą obojętną masą, a następnie mieszaninę odparowywaliśmy i prażyliśmy raz na glicerynowej kąpieli, a drugi raz — na siatce, jak wyżej. Stosunek Ni_2O_3 do obojętnej masy wynosił ostatecznie w suchej

mieszanie 1:1. Tą drogą otrzymaliśmy 4 próbki, osadzonego tlenku niklowego. Podczas odparowywania przyrządzany katalizator był mieszany nader energicznie, a szczególnie w wypadkach, gdy chodziło o równomierne osadzenie go na ziemi krzemkowej i Fullera. Prócz własnoręcznie przyrządzonego tlenku niklowego użyliśmy, jako katalizatorów, także umyślnie w tym celu sprowadzonych od Kahlbauma Ni_2O_3 i NiO , wolnych od kobaltu.

Handlowy Ni_2O_3 był zastosowany do redukcji w trojkiej odmianie: w stanie pierwotnym, jako słabo wyprażony (przy 115° — 120° C) i jako silnie wyprażony.

Co się zaś tyczy NiO , to takowy w stanie tylko pierwotnym bywał nieraz dodawany do Ni_2O_3 , jako „zbawiennic” według B.-E. wpływający na przebieg redukcji. O takim dodatku zawsze odnośnie robimy adnotację w tekście.

Na przyszłość w celu skrócenia tekstu różnym modyfikacjom katalitycznych tlenków niklu nadamy symbolistykę, zawartą w tabeli II.

T a b e l a II.

Związek	Pochodzenie	Operacja	S y m b o l
1. tlenek niklowy	własna przeróbka	słabo prażony	Ni_2O_3 wł. słb. prz.
2. „ „	„ „	silnie „	Ni_2O_3 wł. sln. prz.
3. „ „	„ „	na ziemi krzemkowej słabo prażony	Ni_2O_3 wł. okrz. słb. prz.
4. „ „	„ „	jak 3 silnie prażony	Ni_2O_3 wł. okrz. sln. prz.
5. „ „	„ „	na ziemi Fullera słabo prażony	Ni_2O_3 wł. Ful. słb. prz.
6. „ „	„ „	jak 5 silnie prażony	Ni_2O_3 wł. Ful. sln. prz.
7. „ „	od Kahlbauma	nie prażony	Ni_2O_3 , K. n. prz.
8. „ „	„ „	słabo prażony	Ni_2O_3 , K. słb. prz.
9. „ „	„ „	silnie prażony	Ni_2O_3 , K. sln. prz.
10. „ niklawy	„ „	nie prażony	NiO , K. n. prz.

Wszystkie tu podane odmiany katalizatorów, ogółem 10, były przechowywane w szczelnie zamkniętych szklanych naczyniach. Prócz nich mieliśmy jeszcze w swym posiadaniu:

Ni_2O_3 , K. słb. i sln. prz. ful.

i Ni_2O_3 , K. słb. i sln. prz. okrz.,

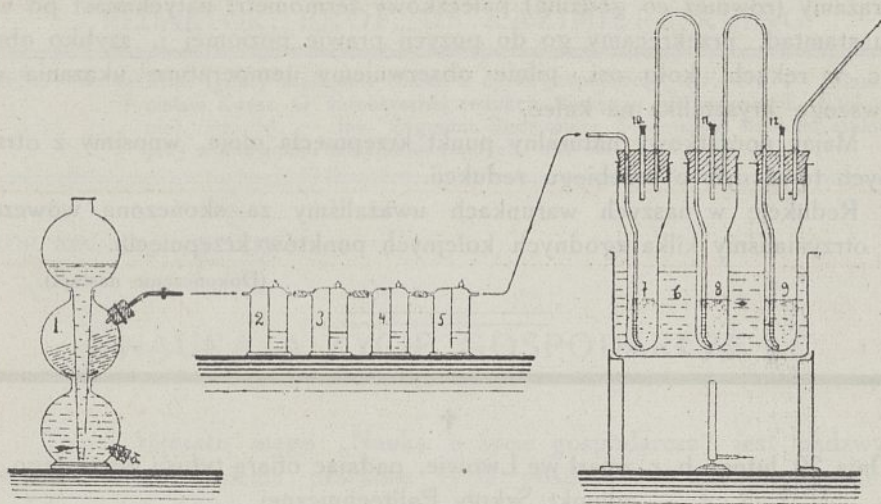
czyli — znowu 4 katalizatory. Ze względu jednak na pewną dorywczość

przeprowadzonych z nimi doświadczeń wstrzymujemy się narazie od komunikowania osiągniętych za ich sprawą wyników.

Zastosowana przez nas do redukcji aparatura widoczna jest z ryc. 1.

Aparaturę tę stanowią:

- 1 — Kipp do wodoru,
- 2—3 — płóczki z mieszaniną chromową,
- 4 — płóczka z roztworem nadmanganianu potasu,
- 5 — płóczka ze stężonym kwasem siarkowym,
- 6 — olejna łaźnia z 3-ma rezerwoarami: 7, 8, 9 do redukowania badanych olejów.



Rycina 1.

Według B.-E. płukanie wodoru w tym razie jest zbyt czyste, bo pewna w nim domieszka siarkowodoru pozostaje bez wpływu na katalityczną zdolność Ni_2O_3 . Zdaniem naszym taka ostrożność nie zaszkodzi, a może jedynie dodanie wpłynąć na przebieg redukcji.

Porcję zredukowanego oleju (względnie tłuszczu) wynosiły zawsze 25 cm^3 .

Rurki, prowadzące wodór do rezerwoaru 7, 8 i 9 dochodziły prawie do dna. Strumień wodoru musiał być stale bardzo silny, w przeciwnym razie katalizator, jako gatunkowo cięższy, osiadał na dnie rezerwoaru, i redukcja, pomimo pozostałych przyjaznych warunków, słabła względnie zanikała całkowicie. Czarna barwa absolutnie jednostajnej mieszaniny bez żadnego osadu na dnie służyła probiezom doskonałości skłócania.

Puściwszy strumień wodoru, jednocześnie zaczynamy ogrzewać olejną łaźnię; po osiągnięciu przez nią temperatury 180°C otwieramy kolejno tkwiące

w otworach 10, 11, 12 korki, wsypanym katalizator, podnosimy temperaturę do 255—260° C i przy niej prowadzimy już całą redukcję.

O przebiegu redukcji olejów sądzimy na podstawie zmiany punktów ich krzepnięcia. Ponieważ większość olejów roślinnych zastyga znacznie niżej od 0, więc najprzód do określenia krzepnięcia musieliśmy użyć próbkówki o podwójnych ściankach, pogrążonej w mieszaninę ziębiącą, a potem dopiero wyłączamy termometru. Próby odbierano co godzina. Wyjmując co chwila próbkówkę z ziębiącej mieszaniny, obserwujemy na termometrze punkt krzepnięcia oleju. Gdy już redukcja zajdzie tak daleko, że olej zaczyna krzepnąć przy pokojowej temperaturze, przechodzimy do termometru. Operacja z nim polega na tem, że w redukowane oleje przez otwory 10, 11 i 12 pogrążamy (również co godzina) pałeczkowy termometr; natychmiast po wyjęciu stamtąd, przekręcamy go do pozycji prawie poziomej i, szybko obracając w rękach, koło osi, pilnie obserwujemy temperaturę ukazania się pierwszego kryształika na kulce.

Mając początkowy naturalny punkt krzepnięcia oleju, wnosimy z otrzymanych teraz cyfr o przebiegu redukcji.

Redukcję w naszych warunkach uważaliśmy za skończoną wówczas, gdy otrzymaliśmy kilka zgodnych kolejnych punktów krzepnięcia.

(Dokończenie nastąpi).



Dnia 29. lutego b. r. zmarł w Lwowie, padając ofiarą tyfusu plamistego,
adjunkt Szkoły Politechnicznej

Dr. ZYGMUNT JAKUBOWSKI.

Urodził się w 1882 w Kierlikówce w Galicji. Wydział Chemiczny Szkoły Politechnicznej ukończył w roku 1905 we Lwowie, a w trzy lata później na podstawie pracy naukowej p. t.: „O kwasach 8—8-dwuchinoilu“ uzyskał tytuł i godność doktora nauk technicznych. Jako asystent Szkoły Politechnicznej dzięki uzyskanym stypendjum wyjeżdża w r. 1909 do Szwajcarii. Pracuje tam w Bernie pod kierownictwem prof. Kostaneckiego, a następnie bawi czas jakiś w Zurichu. Celem pogłębienia swej wiedzy w kierunku technicznym obejmuje w 1911 r. posadę w farbiarni N. M. Połuszyna w Iwanowo-Wozniesieńsku, poczem w 1916 r. przenosi się do fabryki Braci Razorenowych w Wiczudze w charakterze pierwszego pomocnika dyrektora. Prowadząc czynne życie fabryczne pracuje pozatem twórczo w zakresie farbiarstwa i ogłasza dwie prace z tego zakresu. W grudniu 1918 r. wraca do kraju, gdzie od kwietnia 1919 r. pełni funkcję adjunkta w Szkole Politechnicznej we Lwowie zastępując równocześnie profesora katedry technologii chemicznej. Bezpośrednio po ukończeniu pracy naukowej nad mangostyną, która miała mu służyć za temat habilitacyjny, nabawił się tyfusu plamistego, padając jego ofiarą.

Polski Świat naukowy traci w Ś. p. Dr. Jakubowskim młodego pracownika wysokiej wartości, rokującego wielkie nadzieje na przyszłość.

Cześć Jego Pamięci!

Dr. E. S.