

A. 1255 II

Politechnika Wroclawska
Biblioteka Wydziału Chemicznego
Wybrzeże St. Wyspińskiego 27
50-370 Wrocław
Tel. (071) 320-35-15

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOWARZYSZENIA
„CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ I POLSKIEGO TOWA-
RZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINI-
STERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

POD REDAKCJĄ

PROF. DRA KAZIMIERZA KLINGA

ROCZNIK X

ZA ROK 1926

LWÓW 1926

NAKŁADEM „CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO“
W WARSZAWIE, ŻOLIBORZ, UL. ŁĄCZNOŚCI ○○○○○○○○○○○○○○○○

Treść

za całe ubiegłe dziesięciolecie dodamy do zeszytu „Przemysłu Chemicznego“ za miesiąc luty 1927.

Redakcja.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOW. „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE, I POL. TOW. CHEMICZNEGO W WARSZAWIE ORAZ Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

NR. 1—2.

LWÓW, STYCZEŃ — LUTY 1926.

ROCZNIK X.

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ Nr. 1—2: Józef Hawliczek: Nowe metody utleniania żelazocjanków na żelazicjanki, str. 1. — W. Kączkowski: Nowe możliwości udziału celulozy w procesach uszlachetniania włókna, str. 18. — Inż. Stefan Pawlikowski: O możliwości stosowania elektrycznego odpylania przy destylacji ropy naftowej, str. 25. — Inż. Józef Hawliczek: Naukowa organizacja pracy w przemyśle chemicznym, str. 28. — Ze spraw organizacyjnych, gospodarczych i handlowych, str. 30. — Członkowie Stowarzyszenia „Chemiczny Instytut Badawczy“, str. 32. — Nekrolog, str. 32.

JÓZEF HAWLICZEK.

NOWE METODY UTLENIANIA ŻELAZOCJANKÓW NA ŻELAZICJANKI.

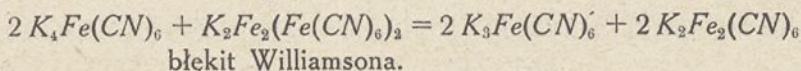
Mając sposobność w mej praktyce fabrycznej pracować nad urządzeniem instalacji dla otrzymywania żelazocjanku potasowego, poznałem dokładnie trudności, jakie nastęrcza fabrykacja tego produktu. Główną przyczyną tych trudności jest nietrwałość $K_3Fe(CN)_6$ w roztworach wodnych zwłaszcza w wyższej temperaturze, przyczem jako produkty rozkładu występują NH_3 , $HCOOH$, Fe_2O_3 , zaś część żelazicjanku ulega redukcji na żelazocjanek¹⁾; w miarę zanieczyszczenia się roztworu temi produktami rośnie szybkość rozkładu. Odbija się to bardzo ujemnie na następnej krystalizacji, gdyż kryształy żelazocjanku potasowego są bardzo wrażliwe na zanieczyszczenie ługów macierzystych. Wszystkie powyższe objawy występują zwłaszcza silnie wtedy, gdy oprócz $K_3Fe(CN)_6$ znajduje się w roztworze uboczny produkt utlenienia, który trzeba od żelazicjanku oddzielić. W metodzie chlorowej oraz metodzie Kuczyńskiego produktem tym jest chlorek potasowy, w metodzie Schönbeina i Kasnera węgiel potasowy, w metodzie elektrolitycznej wodorotlenek potasowy²⁾.

¹⁾ Grube, Die elektrolytische Darstellung d. Ferrieyankaliums 1913.

²⁾ Wszystkie metody otrzymywania żelazicjanków stosują tlen w różnych postaciach, (z wyjątkiem elektrolitycznej), lecz zasadnicza reakcja jest zawsze ta sama: $2Fe(CN)_6''' + O = +H_2O \longrightarrow 2Fe(CN)_6'' + 2OH$; grupa hydroksylowa tworzy z uwolnionym atomem potasu

Podczas gdy obecność KCl jest uciążliwa głównie wskutek dość małej różnicy rozpuszczalności między obu ciałami, która pozwala na uzyskanie tylko około 50% żelazicianku potasowego w formie pierwszego kryształu, gdyż produkt dalszych krystalizacji trzeba oczyszczać przez przekrystalizowanie, zaś znaczny procent w ługach końcowych musi iść do przeróbki na błękit Turnbulla, daje się KOH i K_2CO_3 łatwiej oddzielać dzięki większej rozpuszczalności, lecz oba te ciała znacznie przyspieszają i zwiększają rozkład oraz redukcję $K_3Fe(CN)_6$. Konieczność przekrystalizowywania pociąga za sobą zwiększenie ilości cieczy, a co zatem idzie przedłużenie czasu parowania i przez to zwiększenie strat. O zupełnym wyzyskaniu żelazicianku niema oczywiście mowy przy żadnej z tych metod. Dlatego już oddawna czyniono wysiłki celem znalezienia metody, pozwalającej na otrzymanie przy utlenianiu żelazocianku ługów, zawierających wyłącznie $K_3Fe(CN)_6$, co by pozwoliło na zupełne wyzyskanie produktu oraz dało kryształ duży i ładny, poszukiwany w handlu¹⁾.

Najdawniejszą metodą, która pozwalała na otrzymanie czystych ługów żelazicianku potasowego była metoda Williamsona²⁾. Utleniał on $K_4Fe(CN)_6$ za pośrednictwem soli żelazowej w ten sposób, że strącał t. zw. błękit Williamsonowski przez dodanie do roztworu soli żelazowej nadmiaru $K_4Fe(CN)_6$, przemyczał go ostrożnie, gdyż jest rozpuszczalny we wodzie i dodawał do roztworu $K_4Fe(CN)_6$ w małym nadmiarze, przez co utleniał go na żelazicianek. Reakcja ta przebiega następująco:



Płyn odfiltruje się od osadu, który łatwo utlenia się zpowrotem na błękit Williamsona. Metoda ta bardzo interesująca w założeniu, w praktyce jednak się nieprzyjęła z powodu wielkich trudności, związanych z filtrowaniem koloidalnych osadów, oraz konieczności parowania wskutek tego wielkich ilości popłóczek. Pozatem według Smee³⁾ wydajność tej metody jest ograniczona odwracalnością reakcji.

Dalszym wysiłkiem w tym kierunku jest metoda Kassnera, która jest udoskonaleniem metody Schönbeina i Lungego (p. w.) z nadtlenkiem ołowiu, względnie ołowianem wapnia. Kassner prowadzi równorzędnie z utlenianiem

wodorotlenek, względnie w roztworach kwaśnych przechodzi w wodę. W metodzie chlorowej tlen aktywny występuje w postaci kwasu podchlorawego, tworzącego się przy wpuszczaniu chloru do roztworu wodnego. W metodzie Kuczyńskiego jest to tlen z powietrza, aktywowany przez tlenki azotu, w metodzie Schönbeina i Kassnera tlen z PbO_2 wzgl. Ca_2Pb_4 . W metodzie elektrolitycznej przejście $Fe(CN)_6^{''''}$ w $Fe(CN)_6^{''''}$ odbywa się wprost przez zmianę ładunku, przyczem powstaje wolny potas, który z w. d. daje KOH i wodór (Grube p. w.).

¹⁾ Obecność chlorku potasowego w ługu krystalicznym zmienia budowę kryształów K_3FeCN_6 z rombowej na graniastosłupową (igły).

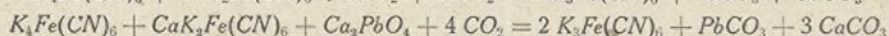
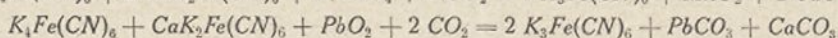
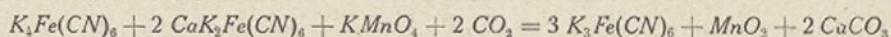
²⁾ Journ. Pharm. 57. 231.

³⁾ Jahresber. 17. 193.

$K_4Fe(CN)_6$ utlenianie $Ca_2Fe(CN)_6$ tą samą metodą i po skończonym procesie miesza oba roztwory w odpowiednim stosunku, przyczem węglan potasowy znajdujący się w roztworze obok żelazicjanku przeprowadza żelazicjanek wapniowy w potasowy z wydzieleniem $CaCO_3$. Niewiem czy ta metoda jest gdzie stosowana w praktyce i z jakim wynikiem, uważam jednak, że ma także swe ujemne strony a mianowicie utlenianie żelazocjanku wapniowego. Z doświadczenia własnego wiem, że żelazocjanek wapniowy jest daleko mniej trwały od potasowego, tak że otrzymywanie go jest połączone z dużymi stratami zwłaszcza gdy się musi pracować w temperaturze wrzenia jak to ma miejsce w metodzie Kassnera. Pozatem mała nawet ilość Ca w roztworze obok $K_3Fe(CN)_6$ znacznie przyspiesza jego rozkład; koniecznem jest więc zupełne usunięcie wapnia, co jest możliwe tylko przy użyciu nadmiaru węglanu potasowego, a więc wprowadzeniu obcego ciała do roztworu.

Tak więc wprawdzie wykazuje ta metoda postęp na drodze technicznego otrzymywania żelazicjanku potasowego, jednak zupełnie czystych ługów, pracując nią, otrzymać się nie da.

Deutsche Gold u. Silber-Scheidenanstalt stosuje w swej metodzie¹⁾ także sole wapniowe dla otrzymania czystych ługów lecz w przeciwieństwie do Kassnera dodaje je wprost do utlenianego roztworu $K_4Fe(CN)_6$ bądź to w postaci $Ca_2Fe(CN)_6$ bądź też jako nierozpuszczalną sól podwójną $CaK_2Fe(CN)_6$. Nie obiera żadnego specjalnego sposobu utleniania, lecz poleca dodatek tych soli przy wszystkich metodach, także i przy chlorowej, przyczem korzyścią ma być znaczna rozpuszczalność chlorku wapnia tworzącego się zamiast części chlorku potasowego. Z wyżej przytoczonych powodów jest to oczywiście nonsensem. Dodatek $CaK_2Fe(CN)_6$ przy metodach alkalicznych przedstawia się następująco:



Widzimy więc, że wprawdzie ługi żelazicjankowe dostaje się przytem postępowaniu czyste, jednak wydzielający się węglan wapnia zanieczyszcza substancję służącą do utleniania (np. $PbCO_3$), przez co czyni jej regenerację nierentowną. Przy utlenianiu elektrolitycznem może mieć metoda D. Gold-u. Silber-Scheideanstalt największe zastosowanie, pominąwszy tą niedogodność, że przy każdym dodawaniu $CaK_2Fe(CN)_6$ trzeba roztwór znacznie rozcieńczyć celem uniknięcia strat wskutek wykrystalizowywania żelazicjanku w osadzie $CaCO_3$, względnie trzeba osad płókać wodą, co zmusza również do parowania nadmiaru cieczy.

Jak z powyższego widać niema dotychczas metody, któraby zupełnie bez zarzutu rozwiązywała tę kwestję. Zastanawiając się nad tem zagadnieniem

¹⁾ D. R. P. 69. 014.

doszedłem do wniosku, że aby osiągnąć ten cel należy obrać drogę przez sole amonowe kwasu żelazocjanowodorowego. Znaną jest bowiem wysoka prężność amonjaku nad jego solami stałymi i w roztworze, prowadząca w wielu połączeń do rozpadu na amonjak gazowy i ciało o niższej zawartości NH_3 . Było więc prawdopodobnem, że sole żelazocjanowodorowe amonjaku, same, względnie zmieszane w odpowiednim stosunku z analogicznymi solami potasowców dadzą się przy zastosowaniu odpowiednich warunków utleniania (wyższa temperatura) przeprowadzić w żelazicjanki wolne od zanieczyszczeń. Należało więc znaleźć te warunki i zbadać o ile nadają się one do praktycznego zastosowania. Postanowiłem więc zbadać następujące punkty:

1. Zachowanie się żelazocjanku amonowego $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ tak stałego, jak w roztworze wodnym wobec temperatury i środków utleniających;

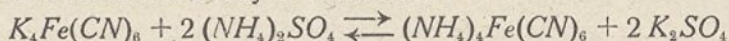
2. Czy przez utlenienie żelazocjanków amonowo-potasowych o wzorze $NH_4K_3Fe(CN)_6$ względnie $(NH_4)_2K_2Fe(CN)_6$ da się otrzymać czyste roztwory żelazicjanku. W związku z tem pozostaje kwestja opracowania sposobu otrzymywania tych połączeń wyjściowych w technice¹⁾.

Część eksperymentalna.

1. Żelazocjanek amonowy.

W literaturze mało jest danych co do własności żelazocjanku amonowego. Istnieją tylko wzmianki o tem, że występuje on jako produkt pośredni przy oczyszczaniu gazu świetlnego na drodze mokrej, poatem, że w wyższej temperaturze tak stała sól jak i roztwór wodny rozkłada się z wydzieleniem cjanku amonowego. Ponieważ wzmianki o tym rozkładzie niezawierały żadnych ścisłych danych i wyglądały na to (co się zresztą w literaturze naukowej często zdarza), że fakt ten został przez jednego z dawniejszych autorów bardzo niedokładnie stwierdzony, a inni powtarzali w swych publikacjach to spostrzeżenie bez sprawdzenia jego ścisłości, ponieważ poatem nie znalazłem nigdzie wzmianki, jakoby wolne kwasy żelazo- i żelazicjanowodorowy ulegały w temperaturze 100° rozkładowi²⁾, uważałem za wskazane pójść obraną drogą.

Potrzebny do doświadczeń żelazocjanek amonowy otrzymałem częściowo przez rozkład błękitu paryskiego amonjakiem w temp. 80° , częściowo zaś przez podwójną wymianę między żelazocjankiem potasowym i siarczanem amonowym w skoncentrowanych roztworach:



¹⁾ Literatura do żelazo- i żelazicjanków oprócz cytowanych prac umieszczonych w czasopiśmie: Książki Feuerbacha i Grubego (p. w.), następnie Köhlera: Die Industrie d. Cyanverbindungen; Muehlerta: Technologie d. Ammoniak u. Cyanverbindungen II.

²⁾ Z nowszych prac zajmują się tem zagadnieniem V. Cuttica, Gaz. chim. ital. 52. I. 20-25. i G. Denigès, Bull. Soc. Chim. de France (4) 19. 79-90.

przyczem wydzielal się trudno rozpuszczalny siarczan potasowy. W obu wypadkach wytrącałem następnie żelazocjanek amonowy alkoholem, rozpuszczałem we wodzie, drugi raz wytrącałem alkoholem i osuszałem nad chlorkiem wapniowym. Tak otrzymany produkt miał wygląd żółtego proszku o zawartości $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ 82.8% przy produkcji z błękitu, zaś 78.1% przy produkcji z podwójnej wymiany. Resztę stanowiła wilgoć i zanieczyszczenia występujące w błękitie fabrycznym, względnie w drugim wypadku siarczan potasowy¹⁾. Pod względem chemicznym oba produkty zupełnie się od siebie nieróżniły. Przy leżeniu na świetle i powietrzu traci żelazocjanek amonowy powoli amonjak, musi być więc przechowywany w szczelnych słojach z ciemnego szkła.

Przy następnym zestawieniu doświadczeń będę podawał wyniki, celem łatwiejszej orientacji wprost w procentach pierwotnie użytej ilości żelazocjanek amonowego z odliczeniem zanieczyszczeń, stanowiących tylko balast. Z tym żelazocjanek amonowym wykonałem parę prób celem zorientowania się, czy reakcja wogóle pójdzie w pożądanym kierunku, aby w razie potwierdzenia się mych teoretycznych rozważań przystąpić do systematycznego badania. Próby te dały wyniki bardzo pomyślne a mianowicie: I. Trzygramową próbkę ogrzewano w naczynku wagowym w suszarce najpierw przy 50° przez godzinę, następnie stopniowo podwyższono temperaturę aż do 100°, obserwując co jakiś czas substancję. W 100° ogrzewano przez 15 minut i zauważono wydzielanie się amonjaku oraz zmianę barwy na zieloną. Analiza wykazała 48.5% żelazocjanek amonowego²⁾. II. Drugą próbkę ogrzewano przez dwie godziny w suszarce w temp. 100°. Znaleziono 81.2% $(NH_4)_4Fe(CN)_6$. III. Trzecią próbkę ogrzewano przez godzinę w temp. 150°. Oprócz amonjaku czuć było cjanowodor. Substancja przybrała barwę ciemno-niebieską. Po rozpuszczeniu we wodzie okazało się, że zawierała dużo błękitu, czyli że znaczna część cjanowodoru uszła, gdyż błękit zawiera daleko więcej grup żelaza w stosunku do cjanowodoru aniżeli żelazocjanek. Błękit oznaczono oddzielnie. Skład substancji jest następujący: 23.43% $(NH_4)_3Fe(CN)_6$
3.34% $(NH_4)_4Fe(CN)_6$
22.48% $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ w formie błękitu.

Straty rzeczywistej nie można było obliczyć, ponieważ wziętem substancję bez poprzedniego odważenia. Dalszych badań w tej temperaturze już nie przeprowadzałem, ponieważ kwestja rozpadu kompleksu żelazocjanowodorowego nie wchodzi w zakres mego zagadnienia.

¹⁾ Oznaczenie $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ składało się z oznaczenia żelazocjanek nadmanganianem i amonjaku przez destylację z $NaOH$ i absorbowanie w $\frac{N}{2} H_2SO_4$.

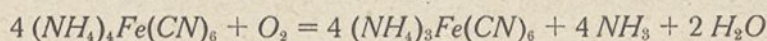
²⁾ Żelazocjanek oznaczono przez miareczkowanie $\frac{N}{10}$ roztworem siarczanu hydrazyny w obecności $NaOH$. (Patrz dr. T. Kuczyński: O oznaczeniu żelazocjanek i hydrazyny).

IV. Czwarta próba: Odważono dwie porcje żelazocjanku amonowego i ogrzewano w temp. 110–120°, pierwszą przez jedną godzinę, drugą przez dwie godziny. W próbce ogrzewanej jedną godzinę przeszło na żelazicianek 92.3% w formie błękitu było 3.21% $(NH_4)_4Fe(CN)_6$. W próbce po dwóch godzinach było 80.31% utlenione na żelazicianek, 9.87% w błękitcie, strata żelazocjanku wynosiła 8.84%. V. W piątej próbie ogrzewano większą ilość żelazocjanku amonowego przez 5 godzin w temp. 100°. Okazało się, że po upływie godziny następują już bardzo małe zmiany w składzie substancji. Jak więc z tych pobieżnych prób widzimy reakcja utleniania idzie rzeczywiście w przewidzianym kierunku i optimum temperatury leży w okolicy 110°. Wzrost temperatury przyspiesza wprawdzie reakcję, z drugiej jednak strony powoduje po pewnym czasie dalszy rozpad żelazocjanku, połączony z tworzeniem się błękitu. W pobliżu temperatury 100° prężność amonjaku nad żelazocjankiem amonowym przybiera prawdopodobnie znaczną wartość, równocześnie zaś tlen z powietrza działa aktywnie, utleniając żelazocjanek o wzorze prawdopodobnym $(NH_4)_5HFe(CN)_6$ na żelazicianek. Należało tylko zbadać, czy wydzielanie amonjaku przez żelazocjanek nie zależy od atmosfery otaczającej (czyli, że w tym wypadku możnaby otrzymać wolny $H_4Fe(CN)_6$ przez przepuszczanie nad żelazocjankiem amonowym w temp. 100° gazu obojętnego), czy też właśnie tlen powietrza, usuwając z równowagi (przez utlenienie na żelazicianek) żelazocjanek z jedną wolną grupą wodorową, powoduje tem samym dalsze wywiązywanie się amonjaku. Wiele przemawia za drugą ewentualnością.

Pozatem postanowiłem zbadać do jakiej granicy da się posunąć wydzielanie amonjaku, oraz jakie znaczenie ma koncentracja tlenu, oraz obecność pary wodnej w powietrzu. Badanie systematyczne przeprowadzałem w następujący sposób: W szklanej U-rurce z doszlifowanymi kurkami odważałem około dwa gramy substancji. W czasie doświadczenia była ta U-rurka zanurzona w termostacie, wypełnionym zgęszczonym roztworem chlorku wapniowego. Powietrze, względnie inny gaz doprowadzałem przez płóczkę z zgęszczonym H_2SO_4 , następnie przez dużą U-rurkę wypełnioną kawałkami $CaCl_2$ i przez spiralę szklaną w tym samym termostacie. Z U-rurki szedł gaz do jednej z dwóch płóczek zawierających odmierzoną ilość $\frac{N}{2} H_2SO_4$, gdzie amonjak ulegał absorpcji. Co pewien stały okres czasu wyłączano jedną płóczkę a załączano drugą i oznaczano ilość zużytych na amonjak $cm^3 \frac{N}{2} H_2SO_4$. Wyłączanie i załączanie płóczek uskutecziano przy pomocy szklanego urządzenia rozdzielczego (widelki). Okazało się w ciągu pomiarów, że do zupełnego zaabsorbowania amonjaku wystarczy zupełnie jedna płóczka, gdyż włączona za obu płóczkami trzecia, mająca za zadanie chwycić niezaabsorbowane resztki amonjaku, wykazywała po ukończeniu doświadczenia zaledwie ślady NH_3 .

Szybkość przepływu gazu ustalałem przy pomocy wycechowanej dyszy szklanej, połączonej z manometrem różnicowym. Dysza ta włączona była w przewód gazowy przed wejściem do płóczki ze stężonym H_2SO_4 . Przy doświadczeniach z dodatkiem pary wodnej do powietrza, prowadziłem powietrze nie przez urządzenie osuszające, lecz przez dużą płóczkę szklaną, zawierającą wodę nagrzewaną do potrzebnej temperatury. Powietrze doprowadzałem z przewodu fabrycznego, wodór względnie bezwodnik węglowy z aparatu Kippa, tlen wywiązywałem wprost przez ogrzewanie $KMnO_4$ w kolbce szklanej.

Po ukończeniu doświadczenia zatrzymywałem przepływ gazu, zamykałem U-rurkę, obmywałem ją szybko zimną wodą, obcierałem, wstawiałem na parę godzin do eksikatora i ważyłem, przez co otrzymywałem ubytek wagi substancji. Następnie substancję rozcierałem w moździerzu agatowym i odważałem dwie próbki po *ca* 0.3 gr. W jednej oznaczałem żelazocjanek nadmanganianem, w drugiej żelazocjanek hydrazyną; o ile w substancji występował błękit, to oddzielałem go poprzednio przez rozpuszczenie odważonych substancji zamiast w wodzie w stężonym roztworze chlorku potasowego, przez co błękit stawał się nierozpuszczalny i łatwy do sączenia; na sączku przemywałem go roztworem KCl , rozkładałem ługiem sodowym i potem w przesączu oznaczałem żelazocjanek. W ten sposób dowiadywałem się jaka ilość żelazocjanku znajduje się pod postacią błękitu. Przed rozpoczęciem doświadczeń należało się zorientować, jaka ilość powietrza jest teoretycznie potrzebna do utleniania tej ilości żelazocjanku.



Ciężar cząsteczkowy $(NH_4)_4Fe(CN)_6 = 284$,

czyli na 284 gr trzeba 8 gr tlenu = 5.6 l ($0^{\circ},760$),

na 2 gr $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ trzeba więc 0.056 gr tlenu = $39.4 \text{ cm}^3 O_2$ ($0^{\circ},760$),

czyli 188 cm^3 powietrza. Są to więc bardzo małe ilości. Przy doświadczeniach mych posługiwałem się znacznym nadmiarem powietrza, co jak się okazało było bardzo ważne.

Doświadczenie nr. 1.

Ilość $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ w użytej substancji: 1.51 gr.

Temperatura pomiaru: $103-104^{\circ}$.

Rodzaj gazu przepuszczanego nad substancją: powietrze.

Szybkość przepływu gazu: 80 l na godzinę.

Czas trwania doświadczenia: 3^{15} godz.

Oznaczenie co 30 minut zawartości płóczek wykazało zużycie po upływie:

0^{30} , 1 , 1^{30} , 2 , 2^{30} , 3 , 3^{15} godzin

2.0, 3.6, 2.4, 1.8, 1.9, 1.6, 0.8 $\text{cm}^3 \frac{N}{2} H_2SO_4$.

Razem uległo zużyciu $14.1 \text{ cm}^3 \frac{N}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4$ czyli $0.1269 \text{ gr NH}_4 = 33.15\%$ całkowitej zawartości amonjaku w użytej substancji.

Wygląd i analiza otrzymanego produktu:

Barwa ciemno-zielona; we wodzie rozpuszcza się na roztwór intensywnie zielony, co pochodzi ze śladów błękitu. Hydrazyne wyszło w przeliczeniu na całą użytą substancję $53.1 \text{ cm}^3 \frac{N}{10}$, co odpowiada $1.41 \text{ gr } (\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, czyli wydatek jest teoretyczny i straty niema¹⁾.

Doświadczenie nr. 2.

Ilość $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ w użytej substancji: 1.223 gr .

Temperatura: 110° .

Rodzaj gazu: powietrze.

Szybkość gazu: 50 l na godzinę.

Czas trwania: 7 godzin .

Oznaczenie co 30 minut zawartości płóczek wykazało zużycie po upływie:

$0^{30}, 1, 1^{30}, 2, 2^{30}, 3, 3^{30}, 4, 4^{30}, 5, 5^{30}, 6, 6^{30}, 7 \text{ godzin}$
 $1.8, 2.4, 2.8, 1.8, 1.3, 1.2, 0.1, 0.3, 0.1, 0, 0.25, 0.1, 0, 0 \text{ cm}^3 \frac{N}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Łącznie uległo zużyciu $12.15 \text{ cm}^3 \frac{N}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4$ czyli $0.109 \text{ gr NH}_4 = 36.2\%$ całkowitej zawartości amonjaku w użytej substancji.

Wygląd i analiza otrzymanego produktu:

Barwa niebiesko-zielona. Przy rozpuszczaniu we wodzie błękit się oddziela. Hydrazyne wyszło $40.05 \text{ cm}^3 \frac{N}{10}$ w przeliczeniu na całą użytą substancję, co odpowiada 92.81% żelazocjanku całkowitego. Na żelazocjanek w błękitcie wyszło $1.7 \text{ cm}^3 \frac{N}{10} \text{ KMnO}_4 = 4.11\%$ $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ pierwotnego. Strata więc wynosi 3.08% .

Doświadczenie nr. 3.

Ilość $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ w użytej substancji: 1.237 gr .

Temperatura: 110° .

Rodzaj gazu: tlen.

Szybkość gazu: 50 l na godzinę.

Czas trwania: 1 godzina .

¹⁾ Ze względu na trudny do uchwycenia końcowy punkt przy miareczkowaniu hydrazyne musimy przyjąć dokładność powyższych wyników w granicach $\pm 1\%$.

Oznaczenie co 30 minut zawartości płóczek wykazało zużycie po upływie:

0³⁰, 1 godziny

$$1.7, 2.6 \text{ cm}^3 \frac{N}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4.$$

Razem uległo zużyciu $4.3 \text{ cm}^3 \frac{N}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4$ czyli $0.0387 \text{ gr NH}_4 = 12.35\%$ całkowitej zawartości amonjaku w użytej substancji.

Wygląd i analiza otrzymanego produktu:

Barwa żółto - zielona. Hydryzyny wyszło $17.97 \text{ cm}^3 = 0.477 \text{ gr}$.

$(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6 = 41.28\%$ pierwotnego żelazocjanku. $\frac{N}{10} \text{ KMnO}_4$ wyszło $25.62 \text{ cm}^3 = 0.727 \text{ gr } (\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = 58.90\%$ pierwotnego żelazocjanku. Straty więc niema żadnej.

Doświadczenie nr. 4.

Ilość $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ w użytej substancji: 1.32 gr .

Temperatura: 110° .

Rodzaj gazu: powietrze.

Szybkość gazu: 200 l na godzinę.

Czas trwania doświadczenia: 1 godzina.

Oznaczenie co 30 minut zawartości płóczek wykazało zużycie po upływie:

0³⁰, 1 godziny

$$9.2, 4.0 \text{ cm}^3 \frac{N}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4.$$

Razem uległo zużyciu $13.2 \text{ cm}^3 \frac{N}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4$ czyli $0.118 \text{ gr NH}_4 = 35.48\%$ całkowitej zawartości amonjaku w użytej substancji.

Wygląd i analiza otrzymanego produktu:

Barwa ciemno - zielona. Hydryzyny wyszło $45.2 \text{ cm}^3 \frac{N}{10} = 1.204 \text{ gr}$

$(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6 = 97.32\%$ pierwotnego żelazocjanku. Na żelazocjanek w błękanie wyszło $0.95 \text{ cm}^3 \frac{N}{10} \text{ KMnO}_4 = 2.1\%$ $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ pierwotnego. Strata wynosi 0.58% .

Tu wychodzi na jaw pewna niedokładność metod analitycznych, gdyż przy powyższym procencie żelazocjanku w błękanie, powinna strata przewyższać 1% .

Doświadczenie nr. 5.

Ilość $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ w użytej substancji: 1.33 gr .

Temperatura: 110° .

Rodzaj gazu: powietrze z parą wodną (0.082 gr H_2O na 1 l powietrza).

Szybkość gazu: 200 l na godzinę.

Czas trwania doświadczenia: 1 godzina.

Oznaczenie co 30 minut zawartości płóczek wykazało zużycie po upływie:

0³⁰, 1 godziny

5.6, 6.1 $cm^3 \frac{N}{2} H_2SO_4$.

Razem uległo zużyciu 11.7 $cm^3 \frac{N}{2} H_2SO_4$ czyli 0.105 gr $NH_4 = 31.2\%$ całkowitej zawartości amonjaku w użytej substancji.

Wygląd i analiza otrzymanego produktu:

Barwa jak w poprzednim doświadczeniu. Hydryzyny wyszło 44.8 $cm^3 \frac{N}{10}$ w przeliczeniu na całkowitą substancję = 1.19 gr $(NH_4)_3Fe(CN)_6 = 96.78\%$ pierwotnego żelazocjanu. Na żelazocjanek w błękitie wyszło 1.04 $cm^3 \frac{N}{10} KMnO_4 = 2.23\%$ $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ pierwotnego. Strata wynosi 0.99%.

Doświadczenie nr. 6.

Ilość $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ w użytej substancji: 1.478 gr.

Temperatura: 110°.

Rodzaj gazu: CO_2 .

Szybkość gazu: 50 l na godzinę.

Czas trwania doświadczenia: 2 godziny.

Oznaczenie co 30 minut zawartości w płóczkach wykazało taki sam stan kwasu jak przy napełnieniu. Amonjak więc nie wydzielał się.

Wygląd i analiza otrzymanego produktu:

Barwa blade-niebieska. Produkt nie zawiera ani żelazocjanu ani błękitu
Straty niema.

Doświadczenie nr. 7.

Ilość $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ w użytej substancji: 1.254 gr.

Temperatura: 110°.

Rodzaj gazu: wodór.

Szybkość gazu: 200 l na godzinę.

Czas trwania: 1 godzina.

Oznaczenie co 30 minut zawartości płóczek wykazało zużycie po upływie:

0³⁰, 1 godziny

0.6, 0.8 $cm^3 \frac{N}{2} H_2SO_4$.

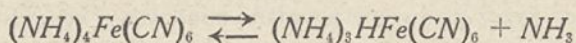
Razem $1.4 \text{ cm}^3 \frac{N}{2} \text{ H}_2\text{SO}_4$ czyli $0.0126 \text{ gr NH}_4 = 3.95\%$ całkowitej zawartości amonjaku w użytej substancji.

Wygląd i analiza otrzymanego produktu:

Barwa jasno-niebieska. Żelazocjanku ani błękitu produkt nie zawiera. Straty w żelazocjanku niema.

Omówienie wyników.

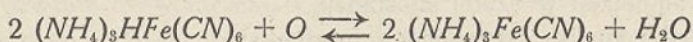
Powyższe dane doświadczalne pozwalają na zorientowanie się w przebiegu reakcji utlenienia żelazocjanku amonowego na żelazicjanek. Po pierwsze więc z porównania zachowania się substancji w strumieniu powietrza a gazów obojętnych widzimy, że prężność amonjaku nad żelazocjankiem w wyższej temperaturze jest mała i że przez samo podwyższenie temperatury bardzo trudno byłoby osiągnąć rozkład żelazocjanku ¹⁾ na wolny amonjak i związek zawierający w miejsce jednej lub więcej grup amonowych atomy wodoru. Równowaga systemu



jest w temperaturze 100° prawie zupełnie przesunięta na stronę lewą równania. Podwyższenie zaś temperatury znacznie powyżej 100° nie prowadzi do celu, gdyż powoduje rozkład żelazocjanku, połączony z wydzielaniem cjanowodoru. Zmiana natomiast następuje z chwilą gdy gaz przepuszczany zawiera tlen (np. powietrze). W temperaturze 100° tlen przeprowadza momentalnie związek $(\text{NH}_4)\text{HFe}(\text{CN})_6$ na żelazicjanek, usuwa go więc tem samem z równowagi i powoduje dalsze wywiązywanie się amoniaku, aż do zupełnego utlenienia żelazocjanku. Teoretycznie powinno się wydzielać 25% całkowitego amonjaku; w rzeczywistości wydziela się więcej, bo ponad 30%. Ten żelazicjanek pozbawiony części amonjaku ulega następnie dalszemu rozkładowi na błękit, jednak reakcja ta postępuje w granicach $100-120^\circ$ bardzo wolno. Ogromny jest wpływ koncentracji amonjaku w gazach przepływających nad substancją na zmniejszenie szybkości wydzielania się amoniaku. Widzimy to zwłaszcza z doświadczeń 2 i 4, gdzie zwiększanie szybkości przepływu powietrza czterokrotnie, zwiększa prawie w tym samym stosunku ilość wydzielonego NH_3 . Że zwiększenie koncentracji tlenu nie będzie miało wpływu na szybkość reakcji (dośw. nr. 3) było do przewidzenia ze względu na małe stosunkowe zapotrzebowanie teoretyczne tlenu do utlenienia danej ilości substancji (p. str. 7.). Dodatek pary wodnej do powietrza zwalnia szybkość utleniania kwaśnego żelazocjanku amonowego (dośw. nr. 5); przy utlenianiu bowiem powstaje para wodna, zwiększenie więc koncentracji pary wodnej

¹⁾ Przy użyciu ogromnych ilości przepływającego gazu obojętnego.

w gazie nad substancją musi spowodować obniżenie prężności pary tej substancji, a co zatem idzie przesunięcie równowagi



na lewo.

Doświadczenia nad utlenianiem żelazocjanku amonowego miały dla mnie głównie znaczenie teoretyczne, gdyż pragnąłem wniknąć głębiej w zagadnienie utleniania żelazocjanków. Można by jednak wyzyskać te badania dla celów technicznych, o ileby żelazicianek amonowy miał zastosowanie praktyczne. W nowszej literaturze nie spotkałem się z wzmianką o tem, natomiast Feuerbach w wyżej wspomnianej książce podaje sposób otrzymywania żelazicianku amonowego z żelazocjanku amonowego przez utlenianie chlorem i opisuje zastosowanie tego produktu przy druku tkanin czernią anilinową. Rzecz oczywista, że powyższa metoda sucha jest lepsza od chlorowej, gdyż niema przy niej kłopotu z oddzieleniem chlorku amonowego.

Warunkiem tylko przy fabrykacji żelazicianku amonowego byłby jaknajczystszy żelazocjanek amonowy, otrzymany bądź przez rozkład błękitu amonjakiem, bądź przez podwójną wymianę między $K_4Fe(CN)_6$ i $(NH_4)_2SO_4$ ¹⁾, następnie podgęszczenie roztworu w odparniku próżniowym aż do wydzielenia osadu $(NH_4)_3Fe(CN)_6$ i osuszenie w możliwie niskiej temperaturze. Po utlenieniu można by żelazicianek amonowy przekrystalizować celem otrzymania kryształów, względnie sprzedawać jako miał.

Istotnym jednak mym celem było otrzymanie soli żelazicianowodorowej, mającej możliwie największe zastosowanie dla celów przemysłowych. Tym związkiem jest żelazicianek potasowy.

2. Otrzymywanie żelazicianku potasowego.

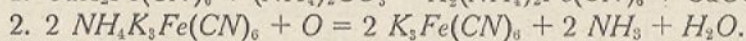
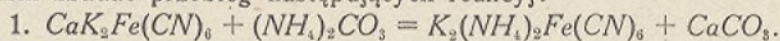
Jako związek wyjściowy do otrzymywania żelazicianku potasowego obrałem żelazicianek amonowo-potasowy $K_3NH_4Fe(CN)_6$. Na tej drodze bowiem spodziewałem się dojść do roztworu $K_3Fe(CN)_6$ zupełnie wolnego od produktów ubocznych, gdyż przy utlenianiu w roztworze obojętnym, w wyższej temperaturze należało oczekiwać wskutek utworzenia się jonów OH' (p. w.) wydzielenia się amonjaku w myśl wzoru:



W stanie stałym znana jest tylko sól $K_2(NH_4)_2Fe(CN)_6$ 3 *aq*. Substancja więc o powyższym składzie byłaby mieszaniną odpowiednich ilości soli $K_2(NH_4)_2Fe(CN)_6$ i $K_4Fe(CN)_6$. W roztworze wodnym można jednak przyjąć istnienie soli $K_3NH_4Fe(CN)_6$ za rzeczywiste. Celem otrzymania związku o powyższym

¹⁾ Istnieje jeszcze wiele innych możliwości otrzymania $(NH_4)_3Fe(CN)_6$ np.
 $Ca(NH_4)_2Fe(CN)_6 + (NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3Fe(CN)_6 + CaCO_3.$

składzie można obrać tylko jedną drogę, która dla kalkulacji produkcji żelazocjanku potasowego przedstawia znaczne korzyści (p. n.), a mianowicie przez rozkład soli podwójnej $CaK_2Fe(CN)_6$ węglanem amonowym. O ile mi wiadomo reakcja ta nie była dotychczas badana, sądząc jednak z łatwości rozkładu $CaK_2Fe(CN)_6$ węglanem potasowym i sodowym, oraz z faktu, że węglan wapniowy jest o wiele trudniej rozpuszczalny od soli podwójnej $Ca(NH_4)_2Fe(CN)_6$ spodziewałem się korzystnego rezultatu moich badań w tym kierunku. Przez rozkład soli $CaK_2Fe(CN)_6$ węglanem amonowym otrzymuje się związek $(NH_4)_2K_2Fe(CN)_6$; trzeba więc dodać równoważną ilość żelazocjanku potasowego, aby otrzymać żelazocjanek o jednej tylko grupie amonowej. Celem wyświetlenia powyżej poruszonych zagadnień postanowiłem zbadać przebieg następujących reakcyj:



W drugim wypadku należało określić formę w jakiej tlen jest w stanie utlenić żelazocjanek na żelazocjanek, czy mianowicie wystarczy tlen z powietrza, co by oczywiście było bardzo ekonomiczne, czy też musi to być tlen aktywny pod postacią PbO_2 , BiO_2 , ozonu, $KMnO_4$ i t. p.

a) *Działanie węglanu amonowego na sól podwójną $CaK_2Fe(CN)_6$.*

Potrzebny mi do doświadczeń węglan amonowy otrzymałem przez rozpuszczenie kwaśnego węglanu we wodzie, oznaczenie w tym roztworze amonjaku i bezwodnika węglowego i dodanie następnie takiej ilości amonjaku, aby w roztworze znajdował się węglan amonowy obojętny a nadto pewien nadmiar wolnego amonjaku. W tym wypadku nadmiar ten wynosił 19%. Postanowiłem pracować nadmiarem amonjaku, aby zachować o ile możności warunki zbliżone do technicznych, gdyż przy otrzymywaniu węglanu amonowego z CO_2 i NH_3 w technice bardzo trudnoby było otrzymać węglan amonowy, łatwo zaś roztwór zawierający nadmiar któregoś składnika. Ponieważ zaś należało się spodziewać, że nadmiar bezwodnika węglowego będzie szkodliwy dla przebiegu reakcji w pożądanym kierunku ze względu na tworzenie rozpuszczalnego kwaśnego węglanu wapnia, co by znowu powodowało odwracalność reakcji, obrałem nadmiar amoniaku.

Doświadczenia prowadziłem z roztworem $2/N$, $N/2$ i $N/10$; te dwa ostatnie otrzymałem przez rozcieńczenie w odpowiednim stosunku roztworu $2/N$. W danej temperaturze prowadziłem więc równocześnie trzy pomiary. Pracowałem w trzech temperaturach: 21° , 35° i 50° . Pozatem wykonałem jedną próbę w 80° . Naogół postanowiłem nie stosować temperatury powyżej 50° ze względu na rozkładalność węglanu amonowego w temperaturze 60° . Działanie węglanu amonowego na sól podwójną przeprowadzałem z nadmiarem tej ostatniej, gdyż celem moim było przekonać się do jakiego stopnia da się wyzyskać kwas węglowy węglanu amonowego, co jest ważnem ze względu na ekonomję pracy w tej metodzie, gdyż jak to później zobaczymy niema

mowy o stratach w materiale wskutek niezupełnego zużycia węgla amonowego lub soli podwójnej. Przebieg doświadczeń był następujący: Do kolb litrowych wsypywałem odważoną ilość soli podwójnej (przy pracy z roztworem 2/N + 25%, przy obu pozostałych + 100% nadmiaru ilości teoretycznej), następnie wlewałem po 300 cm³ roztworów i wstrząsałem kolby zanurzone w termostacie wodnym. Co pewien okres czasu przesączałem część cieczy przez suchy sącdek i w przesączu oznaczałem ilość utworzonego żelazocjanku. Doświadczenie prowadziłem tak długo, aż trzykrotny pomiar w ciągu dłuższego czasu wykazywał identyczne wyniki.

TABLICA I.

Doświadczenie nr. 1.			Temp. = 21°
Czas w minutach	2/N 300 cm ³ + 124 gr	N/2 300 cm ³ + 49.5 gr	N/10 300 cm ³ + 9.9 gr
10	37.8 ¹⁾	73.8	100
20	69.5	82.6	—
45	78.0	87.0	—
65	83.0	87.0	—
95	84.1	—	—

Kolby pozostawiono przez noc w spokoju i na drugi dzień zanalizowano zawartość:

878	86.6	91.3	—
-----	------	------	---

Wysycano przez 20 minut CO₂, następnie wstrząsano przez 20 minut:

918	85.4	82.6	—
-----	------	------	---

Wobec tego, że dla N/10 roztworu koniec reakcji nastąpił już w pierwszych dziesięciu minutach, prowadziłem dalsze pomiary tylko z dwoma pierwszymi.

TABLICA II.

Doświadczenie nr. 2.			Temp. = 35°
Czas w minutach	2/N 300 cm ³ + 124 gr	N/2 300 cm ³ + 49.5 gr	N/10 300 cm ³ + 9.9 gr
10	73.1	82.6	—
30	86.6	91.3	—
90	86.6	91.3	—
210	87.9	91.3	—

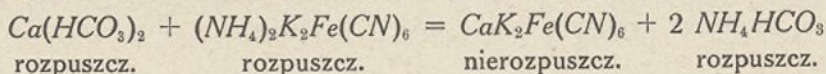
¹⁾ Cyfry w tablicach wyrażają % całkowitej użytej ilości węgla amonowego, jaki zużył się na reakcję z solą podwójną, z uwzględnieniem poprawki na powiększenie objętości roztworu wskutek przybycia nowych ciał.

TABLICA III.

Doświadczenie nr. 3.			Temp. = 50°
Czas w minutach	2/N 300 cm ³ + 124 gr	N/2 300 cm ³ + 49.5 gr	N,10 300 cm ³ + 9.9 gr
10	83.0	87.0	—
30	92.7	95.6	—
60	90.3	91.4	—
185	99.7	100.2	—
245	100.3	102.3	—

Roztwór 2/N ogrzewano przez 15 minut w temp. 80°. Analiza roztworu wykazała małą zmianę a mianowicie 100.5%.

Jak z powyższych tablic widzimy przebiega rozkład soli podwójnej węglanem amonowym naogół łatwo, łatwiej w roztworach rozcieńczonych niż w stężonych, co jest zresztą całkiem jasne, ze względu na ograniczenie sfery reakcyjnej w roztworach bardziej skoncentrowanych wskutek zmniejszenia rozpuszczalności soli podwójnej. Przez podniesienie temperatury da się jednak i przy wyższych koncentracjach osiągnąć zupełny przebieg reakcji. Tak jak to przewidywałem, jest nadmiar bezwodnika węglowego szkodliwy, widać to z dodatku do tabl. I., gdzie po wysyceniu roztworu bezwodnikiem dało się zauważyć zmniejszenie zawartości żelazocjanku w roztworze wskutek reakcji.



b) Utlenienie soli $K_3NH_4Fe(CN)_6$.

Celem zbadania przebiegu tego utleniania wykonałem następujące doświadczenia:

Doświadczenie nr. 1.

Przez roztwór zawierający na 150 cm³ wody 30 gr $K_3NH_4Fe(CN)_6$ przepuszczałem w temperaturze 20° szybki strumień powietrza (\approx 150 l/godz.). Po 12 godzinach zanalizowano: Nie zaszła żadna zmiana. Zmiana uwidacznia się dopiero przy podgrzaniu roztworu do temp. 70°.

Doświadczenie nr. 2.

Przez taki sam jak wyżej roztwór utrzymywany w temperaturze 90° przepuszczałem przez jedną godzinę powietrze. Już po 10 minutach ciecz zaczęła ciemnieć, następnie począł się wydzielać zielony osad i czuć było cjanowódór. Analiza osadu po jednej godzinie wykazała w nim 2.3% całkowitego żelazocjanku. Żelazocjanek w śladach.

Doświadczenie nr. 3.

24 cm^3 roztworu otrzymanego przez rozkład soli podwójnej $CaK_2Fe(CN)_6$ węglanem amonowym zawierającego 14.5% $(NH_4)_2K_2Fe(CN)_6$ odparowano do sucha na łaźni wodnej, następnie ogrzewano w temperaturze 110–115° z dostępem powietrza przez dwie godziny. Na żelazocjanek przeszło 22.5% żelazocjanku, w błękanie było 3.16%.

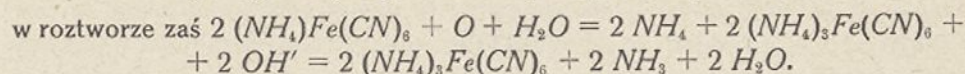
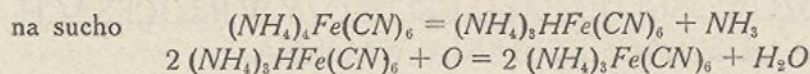
Doświadczenie nr. 4.

110 cm^3 roztworu zawierającego 36 gr $K_3NH_4Fe(CN)_6$ ogrzano do wrzenia i dodano porcjami (silne burzenie się cieczy) nadtlenek ołowiu PbO_2 w ilości teoretycznej plus 10% nadmiaru. Natychmiast nastąpiło silne wydzielanie się amoniaku. Aby płyn zupełnie uwolnić od niego, gotowano przez jedną godzinę, uzupełniając co jakiś czas wyparowaną wodę. Gdy już w parze nad cieczą nie było czuć amoniaku, odsączono ciecz od osadu (głównie PbO), przesącz zmierzono w kolbie miarowej i oznaczono $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$ oraz NH_3 . Wynik analizy był następujący: Objętość roztworu wynosiła 500 cm^3 . Na 1 cm^3 zużywa się 2 $cm^3 \frac{N}{10}$ hydrazyny, co odpowiada 32,9 gr $K_3Fe(CN)_6$ zamiast teoretycznie 34.1 gr czyli 3.5% straty. Żelazocjanku ani amoniaku roztwór nie zawiera. Na powyższą stratę składa się oprócz małej straty na rozkład, głównie ubytek wskutek wypryskania cieczy podczas burzenia się i gotowania, co przy operowaniu małymi ilościami silniej występuje. Pozostałą ciecz podgęszczono i zestawiono do krystalizacji. Otrzymałem bardzo ładne i czyste, rombowe kryształy żelazocjanku potasowego.

Wnioski teoretyczne.

Jak widać z powyższego, nieda się przeprowadzić utlenianie żelazocjanku amonowo-potasowego w roztworze wodnym zapomocą tlenu cząsteczkowego (powietrze), lecz jedynie zapomocą tlenu aktywnego (atomowego). Podczas gdy tlen aktywny jest w stanie odebrać w roztworze wodnym grupie żelazocjanowodorowej jeden ładunek ujemny i utworzyć grupę hydroksylową (p. n.), działa tlen cząsteczkowy w innym kierunku, a mianowicie rozkłada w wyższej temperaturze małe utworzone przez siebie ilości żelazocjanku aż do błękitu, wzgl. zieleni, nie mogąc wyjść poza pewną minimalną koncentrację jonów OH' . Tem się też tłumaczy korzystny przebieg utlenienia suchego żelazocjanku amonowego przez tlen cząsteczkowy w wyższej temperaturze, czego dotychczas w żadnej innej metodzie nie osiągnięto, gdyż wolny wodór (p. n.) ulega natychmiastowemu utlenieniu, a utworzona przytem para wodna szybko zostaje odprowadzona przez gazy przepływające tak, że reakcja może postępować w pożądanym kierunku. Uwidacznia się tu także przyczyna hamującego działania pary wodnej, zaobserwowanego w jednym z doświadczeń. Musimy przyjąć,

że utlenianie żelazocjanku amonowego na sucho przebiega nieco odmienną drogą aniżeli utlenianie w roztworach. A więc:



W doświadczeniu nr. 3. próbowałem, czy nieda się otrzymać żelazocjanku potasowego na drodze suchej przez ogrzewanie żelazocjanku amonowo-potasowego, analogicznie do otrzymywania żelazocjanku amonowego. Jak widać przebiega ta reakcja bardzo niezupełnie, pomimo że utleniany żelazocjanek zawiera aż dwie grupy amonowe. Są tu możliwe dwa tłumaczenia: Albo przyjmujemy istnienie w stanie stałym połączenia $(NH_4)_2K_2Fe(CN)_6$ za rzeczywiste i wówczas jako przyczynę tego niezupełnego utlenienia należy uważać zmniejszoną wrażliwość tego związku na wpływ utleniający powietrza wskutek istnienia tylko dwóch grup amonowych, podczas gdy w żelazocjanku amonowym każda z czterech grupy z łatwością reaguje w wyższej temperaturze. W tym wypadku należałoby się spodziewać, że w razie przedłużenia czasu utleniania, oraz zwiększenie powierzchni czynnej substancji (np. przez rozcieranie) da się nawet w związku o jednej grupie amonowej a trzech potasowych osiągnąć prawie zupełnie utlenianie. Albo też związek o powyższym wzorze nie istnieje, lecz tylko mieszanina żelazocjanków potasowego i amonowego krystalizująca wspólnie i wówczas żelazocjanek potasowy jest tylko balastem utrudniającym utlenienie żelazocjanku amonowego. Rozstrzygnąć tej kwestji niestety nie mogłem z powodów odemnie niezależnych.

Wnioski techniczne.

Żelazocjanek potasowo-amonowy o wzorze $K_3NH_4Fe(CN)_6$ jest znakomitym produktem wyjściowym do otrzymywania żelazocjanku potasowego. Jako metody utlenienia nadają się wszystkie sposoby pracujące z roztworami obojętnymi z następującem jako skutek utlenienia pojawieniem się jonów OH' w roztworze. Dzięki zastosowaniu węgla amonowego zaoszczędza się 50% węgla potasowego używanego do rozkładu soli podwójnej $CaK_2Fe(CN)_6$. W zamian zato potrzebny jest tylko bezwodnik węglowy, gdyż amonjak krąży w koło. Wskutek tego niema strat w amonjaku i w CO_2 przy użyciu nadmiaru węgla amonowego, gdyż przy uwalnianiu roztworu od amonjaku przechodzą do koła. Amonjak może być wypędzony z roztworu przez gotowanie i ewentualnie przewietrzanie gazem obojętnym, albo też przewietrzanie poniżej temperatury wrzenia.

NOWE MOŻLIWOŚCI UDZIAŁU CELULOZY W PROCESACH
USZLACHTNIANIA WŁÓKNA.

WSTĘP.

Do ostatnich czasów w kolorystyce panowała niepodzielnie zasada, że w procesie uszlachetniania włókna roślinnego celuloza powinna być w możliwy sposób oszczędzana, a reakcje powinny przebiegać w środowiskach względem niej obojętnych, któreby nie tworzyły z niej hydrocelulozy, ani oksycelulozy, dwóch pochodnych, które uważano za ciała określone chemicznie i których powstania obawiano się słusznie przy fabrykacji.

Dogmat ten ustalił się wówczas, gdy własności celulozy były w znacznej części nieusystematyzowane, natomiast kruchość hydrocelulozy i oksycelulozy była dokładnie stwierdzona.

Niezliczona jednak ilość doświadczeń dokonywanych z celulozą wykazała, że procesy rozpadu są bardzo złożone, a ilość odmian o mniej więcej scharakteryzowanych cechach rosła coraz bardziej. Obok pojęcia „celuloza“ — powstały pojęcia kutoceluloza, pektoceluloza i lignoceluloza — jako oznaczające ciała o nieco odmiennych cechach, związanych z pochodzeniem celulozy. Sama celuloza, ulegając działaniu różnych czynników, zarówno mechanicznych (np. rozcieranie w obecności wody) jak i chemicznych, uzyskiwała cechy odrębne i w związku z tym ciała w ten sposób otrzymane uważane były za pochodne celulozy o różnym stopniu i charakterze rozkładu, jak celulozy hydratyzowane (np. hemicelulozy), hydrocelulozy, oksycelulozy, hydralceluloza, acidoceluloza, nadtlenki celulozy, estry celulozy i t. p.

Z czasem brak dostatecznie określonych cech, któreby pozwalały różnić te ciała, oraz fakt, że tak znaczna ilość ich nie doprowadziła do ustalenia wzoru celulozy, wreszcie brak rozpuszczalnika, niemożność ustalenia ciężaru cząsteczkowego oraz zachwianie się wiary w to, że w każdym wypadku ma się do czynienia z określonym indywiduum chemicznym — spowodowały osłabienie tempa prac nad budową celulozy, i ograniczenie się do badania dających się zdefiniować grup w drobinie celulozy.

Wzór celulozy jest $(C_6H_{10}O_5)_x$. Celulozę uważamy za węglowodór złożony, który pod działaniem silnych środków hydrolizujących rozpada się głównie na d-glukozę, czyli cukier sześciocząłowy, zawierający 6 grup wodorotlenowych. Wydzielanie przy rozpadzie nieznacznej ilości furfurułu wskazuje na obecność nieznacznej ilości węglowodorów pięciocząłowych, ale one w budowie celulozy biorą tylko skromny, choć bliżej nieokreślony udział.

Z tych sześciu grup wodorotlenowych d-glukozy — trzy występują w reakcjach bardziej czynnie niż inne, niemniej są prawdopodobnie związane w dro-

binie celulozy. Wprawdzie pod działaniem silniejszych środków hydrolizujących i inne grupy się ujawniają, jednak dla chemika włókiennika w grę nie wchodzi, gdyż zostają one uwolnione dopiero wtedy, gdy włókno straciło już wszelką wartość włókienniczą. Te trzy czynne grupy — OH łatwo ulegają zestro- waniu, łatwo wiążą jony metali przy zaprawianiu i łatwo poddają się działaniu nawet łagodnych odczynników. Czy w celulozie naturalnej są one zupełnie niezwiązane — nie można twierdzić z całą pewnością, wszakże raczej można przypuszczać, że ich czynność pod względem chemicznym uwarunkowana jest już bardzo delikatną hydrolizą celulozy naturalnej.

Grupy te posiadają ponadto daleko idącą wrażliwość w stosunku do środków hydrolizujących mocniejszych, a tymbardziej w obecności środków utleniających: nader łatwo przechodzą one w grupy o charakterze aldehydowym, nadając takiej pochodnej celulozy cechy redukcyjne, które niejednokrotnie były stwierdzone. Obecność grup aldehydowych została stwierdzona np. przez tworzenie się hydrazonów i inne reakcje.

Wreszcie przy dalej idącej hydrolizie i utlenianiu, grupy te utleniają się do grup karboksylowych, których obecność równie niedwuznacznie została stwierdzona i które uważamy za charakterystyczne dla oksycelulozy, zastrzegając się jednakże przeciw uważaniu oksycelulozy za ciało chemicznie jednorodne.

Doszukiwanie się przez analogję do dekstryn skrobiowych własności samoczynnego rozkładu celulozy naturalnej przez oksycelulozę nie zostało dotychczas stwierdzone. Cały szereg wypadków z praktyki, które wskazywałyby na konieczność dalszego osłabiania się włókna przy wytworzeniu się powierzchownem oksycelulozy nie zdaje się potwierdzać tego przypuszczenia, po za wypadkami, gdy oksyceluloza już przy samym procesie np. bielenia, wytworzyła się w tak dużej ilości, że ona sama spowodowała osłabienie się włókna.

Do tych rozważań czysto chemicznych, obrazujących współczesne poglądy na cechy i własności celulozy — dorzucić należy stwierdzenie kryptokrystalicznej budowy celulozy przy pomocy roentgenoskopji, budowy, która pozwala przypuszczać, że naruszenie zewnętrznych warstw włókna osłabia je tylko w stosunku procentowym do ilości celulozy zmienionej chemicznie.

Na tle tego współczesnego pojmowania cech i własności celulozy — przeżytkiem wydaje się zasada konieczności przeprowadzania reakcyj w środowisku obojętnem w stosunku do celulozy: Wszystkie bowiem procesy niewątpliwie prowadzą do zaatakowania drobiny celulozy i całe zadanie polega na tem, żeby zmiany w drobinie mogły być albo bardzo nieznaczne, dla mocy produktów otrzymanych po reakcji (jak np. przy merceryzacji, gdy otrzymuje się produkt chemicznie bardzo słabo zhydrolizowany, choć fizykalnie silnie zmieniony), albo też powierzchowne, ograniczające się do jaknajcieńszej zewnętrznej warstwy włókna (np. przy metodzie Freibergera wywabów na indygu

przez nadruk azotanu i azotynu jodowego i przepuszczenie przez mocny gorący kwas siarkowy).

Przy stosowaniu metod, związanych z najdelikatniejszą hydrolizą, pierwszorzędną rolę odgrywa skład odczynników, natomiast czas działania i wykonawcza, maszynowa strona procesu nie jest dla reakcji tak decydująca; przy stosowaniu zaś metod polegających na działaniu możliwie powierzchownem ostremi środkami — wszystkie te trzy czynniki odgrywają rolę równorzędną i trudnością znalezienia tych najodpowiedniejszych warunków oraz koniecznością bardzo precyzyjnego wykonania należy sobie tłumaczyć stosunkowo powolne uzyskiwanie przez te metody powszechności zastosowania. Są one bowiem często związane ze specjalną aparaturą (metoda Freibergera, filanowanie Ch. Schwartz'a i t. p.), a zawsze wymagają bardzo dokładnej kontroli zarówno odczynników, jak i samego przebiegu procesu, gdyż każde odchylenie od warunków ustalonych nie tylko zmienia efekt procesu, ale często jest związane ze zniszczeniem znacznego odcinka tkaniny i dłuższym przestojem aparatu.

Niemniej ten punkt widzenia i takie ujęcie roli celulozy w procesie nasuwa szereg nowych możliwości technicznych.

I.

Drukowanie barwników kadziowych z ługiem sodowym.

Ług sodowy dostatecznie stężony, przy podwyższonej temperaturze częściowo przeprowadza grupy wodorotlenowe celulozy w grupy aldehydowe, które w alkalicznym środowisku posiadają wyraźne własności odtleniające. Zjawisko to jest oddawna znane i wielokrotnie badane i cytowane¹⁾.

Niemniej zauważonem zostało (wzmianka Winther'a i in.), że o ile na bawełnę ufarbowaną żółcieniem indantrenowym podziałać ługiem, to przyjmuje ona odcień oliwkowy, t. j. żółcień indantrenowy ulega pewnej słabej redukcji.

Z okazji pracy dyplomowej, wykonywanej przez p. J. Meissnera w Zakładzie Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa Politechniki Warszawskiej²⁾ na zlecenie prof. J. Turskiego — do ujawnienia zjawiska tego doszliśmy inną drogą, która jednocześnie ukazała nam możliwość zastosowania tego procesu w technice. Mianowicie praca p. J. Meissnera polegała na zastosowaniu pyłu glinowego, jako reduktora dla barwników kadziowych. Po dojsciu do pewnych rezultatów z farbą, zawierającą:

¹⁾ Freiburger — Frb.-Ztg. 1917, 186, 221 i in.

²⁾ Referowano w Łódzkim Oddziale P. T. Ch. w d. 23 listopada 1925 r.

100	zółcienia indantrenowego <i>R</i>	w zacc. pojed.
540	ługu sodowego	40° Bé
300	gumy brytyjskiej	
18	glinu w pyle	
42	wody	
<hr/>		
<i>K</i> ^o		

sprawdzaliśmy istotny wpływ glinu w tem środowisku przez porównanie z taką farbą, niezawierającą glinu. Po druku tkanina podlegała suszeniu, parowaniu w ciągu 5 min. i praniu. Próby kontrolne wywołane były przez zaobserwowanie faktu, że dłuższe parowanie wywiera wpływ dodatni na intensywność druku.

Różnica pomiędzy intensywnością druku z glinem i bez glinu była stosunkowo nieznaczna. Przypuszczać należało, że przyczyną tego są znane własności redukcyjne gumy brytyjskiej, która chętnie była używana, jako zagęstnik do farb drukarskich redukcyjnych, dając z reguły pewne polepszenie efektów. Przypuszczając jednak oprócz tego możliwość współdziałania celulozy, zaproponowałem usunięcie z farby gumy brytyjskiej (zdekstrynowanej sbrobi) w celu wyjaśnienia wpływu celulozy na redukcję barwnika. W celu uproszczenia próby i usunięcia działania różnych czynników mniej uchwytnych, wydrukowano zawiesinę barwnika w ługu sodowym, przyczem oczywiście otrzymano kontury rysunku zamazane. Wynikiem próby byliśmy zaskoczeni, okazało się bowiem, że intensywność druku nie ustępowała intensywności druku z gumą brytyjską.

Ten wynik ukazał nam możliwość stosowania farb drukarskich, do których nie wprowadza się specjalnego reduktora, a wyzyskuje własność celulozy tworzenia pochodnych o charakterze odtleniającym. Dotychczasowe bowiem obserwacje wskazywały na fakt redukcji przez celulozę jako na objaw wtórny i nie pozwalały przypuszczać możliwości tak silnego i w granicach naszych doświadczeń, tak równomiernego odtleniania barwnika.

Przypuszczenie, że w danym wypadku wpływ redukcyjny mogą wywierać pochodne celulozy, które już przy wcześniejszych procesach uszlachetniania bawełny mogły się wytworzyć (merceyzynacja, bielenie i t. p.) skłoniło nas do porównawczego zbadania reakcji na surówce, na surówce odszlachtowanej diastforem, i na tkaninie bielonej z gumą brytyjską lub bez niej. We wszystkich wypadkach intensywność druku pozostała mniej więcej ta sama, co potwierdza nasze założenie, że związki odtleniające wytwarzają się dopiero w parowniku pod wpływem ługu. Dopiero też po wyjściu z parownika barwnik jest odtleniony, a przed włożeniem do parownika jest on w postaci nieodtlenionej.

Nieznaczy to, żeby ług i na zimno na celulozę nie działał, wszakże wytwarzanie grup aldehydowych następuje tak wolno, że proces taki nie

mógłby mieć żadnej wartości praktycznej. I przy 100° C proces postępuje jeszcze dość wolno — można go przyspieszyć przez parowanie pod słabym ciśnieniem. I w tym wypadku w odpowiednich warunkach tkanina prawie nic nie traci na mocy, jeżeli proces przebiega tak, że zaatakowane zostają tylko zewnętrzne warstwy włókna.

Czas parowania odgrywa oczywiście bardzo poważną rolę w samym procesie. Próbowano parowanie dłuższe przy 100° C, przyczem okazało się, że jednak w tym wypadku tkanina traci na mocy. Bardziej celowym jest parowanie w ciągu 3—5 minut w parze przegrzanej (106—108° C). Wyraźnego wpływu obecności powietrza na intensywność druku nie zauważyliśmy.

Stężenie ługu, potrzebne dla otrzymania intensywnego druku zależne jest od temperatury i czasu parowania oraz od dodatków do farby, które wywierają wpływ katalityczny. Wreszcie zależne jest od barwnika, który drukujemy i tu najsilniej przejawia się łagodność tej metody w stosunku do barwnika. Każdy bowiem barwnik ma swoje minimum stężenia, przy którym uzyskuje się dostatecznie intensywny druk. Z drugiej strony stężenie ługu odgrywa poważną rolę ze względu na zachowanie mocy tkaniny, gdyż przy zbyt intensywnym działaniu tkanina łatwo ulega osłabieniu, a nawet całkowitemu zmurszeniu.

Druki wykonane z szeregiem barwników wykazują, że ilość celulozy, która ulega rozkładowi, jest stosunkowo nieznaczna i tem się tłumaczy potrzeba stosowania tak wysokich stężeń ługu. Ciekawem byłoby stwierdzenie, czy nie istnieje związek przyczynowy pomiędzy ilością powstałych grup aldehydowych a ilością wstępującego w reakcję barwnika. W każdym razie stwierdzić należy, że przy odpowiednich warunkach pracy proces ten w stosunku do barwnika winien być uznany za bardzo łagodny.

W stosunku do włókna natomiast w obecnym stadium prac proces ten jest jeszcze raczej dość ostry. Niemniej badania nad ilością wytworzonych we włóknie grup aldehydowych i karboksylowych dały rezultat prawie ujemny. Zafarbowanie błękitem metylenowym, wskazujące według Witz'a i mojem zdaniem¹⁾ na obecność grup karboksylowych, dało bardzo słabe zciemnienie w miejscach druku. Natomiast reakcja hydrazonowa na obecność grup aldehydowych oraz reakcja jodowa dała wynik ujemny. Również próby targania, wykonano porównawczo z drukiem rongalitowym nie wykazały osłabienia włókna przy druku metodą ługową. Osłabienie takie jednak przy nieprawidłowej pracy staje się silnem i obserwowaliśmy stratę na mocy dochodzącą do 15%, a w niektórych wypadkach nawet rozpad włókna. Niewątpliwie więc obok procesu tworzenia się grup aldehydowych i karboksylowych postępuje wyraźny proces takiej hydrolizy, przy której grupy te się wytwarzają.

¹⁾ Praca dyplomowa p. T. Kozłowskiego, wykonana w naszym Zakładzie.

W dalszym ciągu pracy zbadany był wpływ niektórych odczynników, którym imputowaliśmy możliwość wpływu katalitycznego, a to w celu znalezienia optymalnych warunków dla celulozy i barwnika, więc poparcia tworzenia się grup aldehydowych, a uniknięcia zbyt daleko idącego rozkładu hydrolitycznego.

Ciekawem jest, że obecność glukozy w farbie, wbrew przewidywaniom, nie tylko nie wzmacnia intensywności druku, ale nawet w wyraźny sposób intensywność tę zmniejsza.

Drugim ciekawym wynikiem był wpływ nadtlenku sodu. Licząc się z tem, że nadtlenek wodoru wytwarza związki o wybitnych własnościach redukcyjnych, objęte nazwą hydralcelulozy, spróbowaliśmy wprowadzić ten związek do farby drukarskiej, w nadziei rozłożenia procesu na dwa okresy: utlenianie grup wodorotlenowych i odtlenianie przez nie barwnika. ! tutaj zaobserwowaliśmy wpływ ujemny, prawdopodobnie dzięki środowisku alkalicznemu.

W ciekawy też sposób reaguje w takiej farbie rongalit. Przy dodatku nieznacznych j go ilości otrzymuje się intensywność druku większą. Objaśniam to sobie w ten sposób, że przy podwyższonej temperaturze rongalit rozkłada się na sulfoksylan i na aldehyd mrówkowy. Sulfoksylan działa na barwnik, jako taki, i odtlenia go do związku leukowego, przez co wzmacnia intensywność wyfarbowania. Ale i formalina w ługowym roztworze daje kondensację aldolową, przyczem związki otrzymane również posiadają charakter redukcyjny i odtleniają barwnik.

Przez analogję do sposobu reagowania grup aldehydowych celulozy sprawdziłem własności w tym względzie szeregu aldehydów łańcuchowych i stwierdziłem, że posiadają one zdolność kadziowania barwników w obecności ługu przy podwyższonej temperaturze i dzięki tworzeniu się w tych warunkach kondensacji aldolowych. Wreszcie i oddestylowany (choć niezupełnie czysty) produkt kondensacji aldolowej aldehydu octowego również tę własność posiada. Co się tyczy badanych przezemnie aldehydów aromatycznych, to w pewnych warunkach i one zdolności redukcyjne w stosunku do barwników kadziowych posiadają.

Natomiast przy użyciu większych ilości rongalitu w farbie — intensywność druku spada, czyto z przyczyny przeredukowywania barwnika, czy też z powodu zmniejszenia przez kondensaty aldolowe wpływu ługu na celulozę.

Wyraźnie dodatni wpływ na intensywność druku wywiera dodatek do farby antrachinonu — już nawet w nieznacznych ilościach.

Dodatek „kontaktu“ (kwasu sulfonowe, naftenowe) wywiera silnie dodatni wpływ na intensywność druku, ale jednocześnie, już przy stosunkowo nieznacznych ilościach, zmniejsza moc tkaniny.

Natomiast sól solucyjna B wywiera wpływ bardzo dodatni, nie uszka-

dzając jednocześnie celulozy, i pozwala na obniżenie stężenia ługu, co jest pożądane ze względu na zachowanie włókna.

Poza indantrenami metoda ta została pobieżnie sprawdzona i na indygooidach. Chociaż otrzymano niektóre dość intensywne druki, to jednak zastosowanie jej do indygooidów wymaga dodatkowego opracowania ze względu nato, że barwniki te trudniej utrwalają się na włóknie w silnie ługowym środowisku.

Czy i o ile metoda ta może mieć zastosowanie w technice? Sądzę, że tak, chociaż wymaga ona jeszcze dodatkowego opracowania i sprawdzenia w przerobie fabrycznym. Badania były wprawdzie uzupełniane w fabryce dzięki uczynności p. dr. Władysława Kielbasińskiego, Dyrektora fabryki Twa Widzewskiej Manufaktury, zaco Mu jak i za cenne uwagi na tem miejscu gorące podziękowanie wyrażam; wszakże wówczas zadania p. Meissnera nie miały na celu opracowania metody fabrycznej.

Słuszmem będzie omówienie głównych punktów, na które przy opracowywaniu metody fabrycznej należy zwrócić uwagę.

Trudności operowania silnie alkalicznymi farbami zostały usunięte dzięki komunikatowi p. dr. Sieber'a¹⁾, który przez bardzo powolne rozpuszczanie zagęstnika w ługu usunął tworzenie się przykrych osadów.

Wrażliwość metody na indywidualne cechy barwnika jest niewątpliwie do usunięcia.

Dozowanie odczynników musi być bardzo dokładne dla uzyskania równych wyników.

Jako zagęstnik najodpowiedniejszą jest guma brytyjska, która jednak sama w reakcji wtórny udział przyjmować będzie. Ponieważ wszystkie dekstryny posiadają nierówną siłę redukcyjną, koniecznem będzie kontrolowanie siły redukcyjnej każdego transportu (jak to czynimy z wielu odczynnikami) i odpowiednie dozowanie jej w farbie.

Uważam za celowy dodatek soli solucyjnej B, ew. antrachinonu.

Do druku należy używać tkaniny o możliwie równym stopniu wybielenia, wolne od oksycelulozy.

Tkaniny po druku parować przy możliwie wysokiej temperaturze, w parze wolnej od powietrza i możliwie krótko. Wskazane jest parowanie wkrótce po druku dla uniknięcia tworzenia się sody z ługu.

Możliwość wprowadzenia do udziału w reakcji własności odtleniających pochodnych celulozy wysuwa szereg dalszych zagadnień, które z p. prof. J. Turskim obecnie opracowujemy.

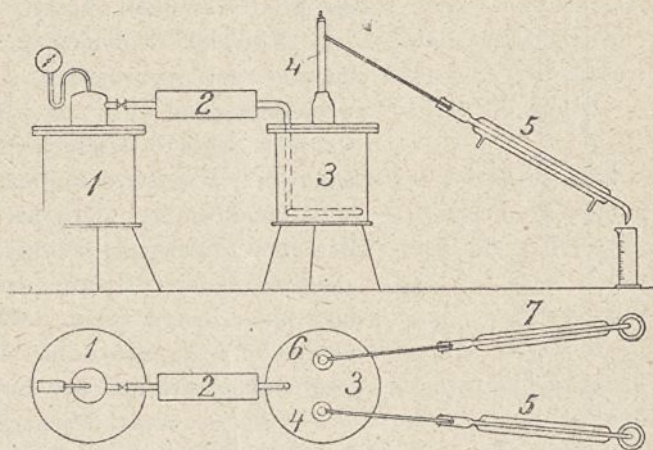
P. inż. R. Małachowskiemu składam na tem miejscu podziękowanie za przygotowanie nam niektórych odczynników.

¹⁾ Mellind's Textilberichte, 1925, 829.

O MOŻLIWOŚCI STOSOWANIA ELEKTRYCZNEGO ODPYLANIA PRZY DESTYLACJI ROPY NAFTOWEJ¹⁾.

Przy rozważaniu mechanizmu destylacji olejów mineralnych w strumieniu pary wodnej, mimowoli nasuwa się pytanie, czy obok właściwego parowania nie zachodzi również i porywanie mechaniczne cieczy destylowanej.

Weźmy pod uwagę bańkę pary wodnej, którą wprowadzono na dno kotła destylacyjnego. Banieczka ta posuwać się będzie ze względu na różnicę cięż. gat. w kierunku powierzchni swobodnej cieczy zapelniającej kocioł destylacyjny, w ciągu swej drogi nasyci się odpowiednią ilością par węglowodorów, zależną od panujących w kotle warunków fizycznych i podpłyńie pod powierzchnię cieczy. Tutaj utworzy ona w pierwszej chwili pęcherzyk pokryty cienką błonką cieczy destylowanej, by za moment



Rys. 1.

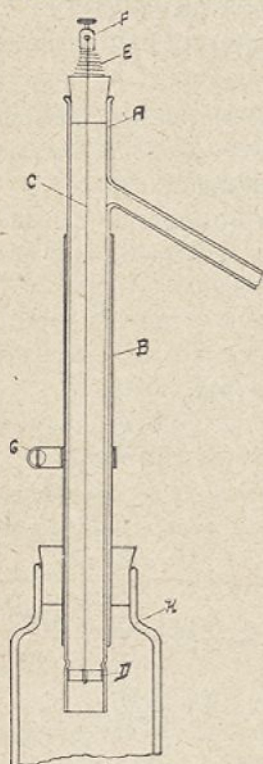
Izolacji cieplnej nie wyszczególniono na rysunku.

przedrzeć go i ujść nazewnątrz. Trudno jest wyobrazić sobie, by w chwili pęknięcia owego pęcherzyka cała ilość cieczy tworzącej ową błonkę, zamykającą bańkę pary, złączyła się natychmiast z zawartością kotła. Błonka ta pękając tworzy pewną ilość większych i mniejszych kropelek cieczy. Te właśnie małe kropełki, których napięcie powierzchniowe, wskutek wielkiej dyspersji osiągnęło znaczne wartości, tworzą bardzo trudno kondensującą się mgłę w parach destylatów i z łatwością przechodzą przez deflegmatory do kondensacji. Usunąć je w zupełności i wrócić do kotła można jedynie na drodze elektrycznego odpylania.

Na podstawie tych rozważań wykonano szereg doświadczeń w przyrządzie w tym celu zbudowanym. (Rys. 1.). Składał się on z kociołka żelaznego (3) pojemności około 4 l, o dwu helmach, posiadającego na dnie rurę dziurkowaną dla wprowadzania pary, przegrzewacza (2) i kociołka na wodę (1). W helmach tkwiły jednakowej wielkości szklane deflegmatory (4) i (6) połączone z chłodnicami (5) i (7) i odbieralnikami. Jeden z deflegmatorów (4)

¹⁾ Zgłoszono do ochrony patentowej u U. P. Rz. P.

był równocześnie odpylaczem elektrycznym. (Rys. 2). Odpylacz ten zasilany był prądem zmiennym (50 okr/sek) o napięciu 6,500 — 5000¹⁾ zależnie od temperatury panującej w deflegmatorze. Stosowano prąd zmienny ze względu na uproszczenie aparatury, oraz i z tego powodu, że doświadczenia wykonane przez prof. A. Whyte'go w lab. Uniw. w Michigan (1911 r.), potwierdzone w tutejszym Instytucie Elektrochemicznym Politechniki Lwowskiej wykazały, iż przy osadzaniu zawiesin ciekłych w gazach, prąd zmienny działa równie dobrze jak prąd jednokierunkowy.



Rys. 2.

A = Rurka szklana zwężona u dołu, z dolutowanym tubusem; B = Okładka z folii glinowej; C = Druć miedziana (t. zw. elektroda promieniująca); D = Ramka z cienkiej blaszki mosiężnej trzymająca drut w środku deflegmatora; E = Sprężyna naciągająca drut; F i G = Zaciski dla przyłączenia przewodów transformatora wysokiego napięcia, przyczem zacisk E wraz z całą aparaturą był uziemiony; H = Helm kotła destylacyjnego; I = Korki.

Kociołek destylacyjny, wraz z hełmami i deflegmatorami był bardzo starannie izolowany pod względem cieplnym, zachodziła bowiem obawa, by wskutek nagłego oziębienia par olejów i pary wodnej nie tworzyła się w deflegmatorach mgła samych destylatów, która została by natychmiast osadzona w deflegmatorze służącym za odpylacz i — co zatem idzie — znacznie mniej destylatu przechodziłoby do odbieralnika połączonego z tym deflegmatorem, niż do równoległe pracującego odbieralnika, złączonego z drugim deflegmatorem bez urządzenia elektrycznego.

Jak już wyżej zaznaczono, oba deflegmatory były jednakowej wielkości i budowy, tak że stawiały jednaki opór mechaniczny przepływającym parom destylatów.

Wszystkie te ostrożności zastosowane zostały w tym celu, by móc równocześnie odbierać z obu deflegmatorów jednakowe ilości odśrodkowanych frakcyj i porównywać wzajemnie ich zabarwienie. (Wyniki jednego z doświadczeń podaje załączona poniżej tablica).

Okazało się z doświadczeń nad ropą bezparafinową, że różnice zabarwienia występują najsilniej przy frakcjach ciężkiego oleju gazowego oraz lżejszych olejów maszynowych. Cięższe oleje smarne mniej się różniły barwą, w każdym razie jednak te, które przeszły przez pole elektryczne odpylacza, były nieco jaśniejsze od identycznych z nimi frakcyj odbieranych z drugiego deflegmatora.

¹⁾ Napięcia te były dostosowane doświadczalnie do wymiary odpylacza.

Poddawanie gorących par olejów mineralnych działaniu cichych wyładowań elektrycznych w odpylaczu musi być bardzo ostrożnie prowadzone, bo gdy przeprowadzać będziemy stosunkowo zbyt wielką energję elektryczną przez owe pary, stosując np. zbyt wysokie napięcie, to w tym wypadku w samym odpylaczu mogą zachodzić pod wpływem energiczniejszych cichych wyładowań niepożądane reakcje w parach węglowodorów. Stwierdzono to na podstawie oddzielnych doświadczeń, w których poddawano działaniu bardzo silnych cichych wyładowań elektrycznych pary nafty i lekkiego oleju gazowego bez pary wodnej. Przekonano się, że odnośne destylaty ciemniały pod wpływem światła nieco szybciej od równorzędnych destylatów, nie poddanych działaniu pola elektrycznego tak, że już po trzech dniach naświetlania można je było od siebie odróżnić. W przytoczonym doświadczeniu używano tego samego odpylacza co i przy innych doświadczeniach, z tą jednak różnicą, że stosowano napięcie blisko dwa razy większe (10.500 Volt.) od potrzebnego do osadzenia mgieł w tym odpylaczu.

Przy destylacji olejów z parą wodną i równoczesnem wytwarzaniu niezbyt silnego pola elektrycznego, t. zn. takiego, które jest wystarczające do osadzenia mgieł w odpowiednio zdymensjonowanym odpylaczu nie należy się obawiać żadnych wpływów ujemnych na destylaty.

Badania zabarwienia odnośnych frakcyj wykonano kalorymetrem Dr. W. Autenrieth'a & Dr. J. Koenigsberger'a. Porównywano barwę destylatów z barwą cieczy porównawczej umieszczonej w ruchomym klinie szklanym kolorymetru. Cieczą porównawczą był roztwór oleju wulkanowego w nafcie równoważny pod względem kolorymetrycznym zawartości 0,25 mgr asfaltu w 1 cm^3 roztworu. Dla otrzymanych w kolorymetrze podziałek, podających długość wysuniętej części klina, odczytywano z krzywej w tym celu sporządzonej na drodze kolorymetrycznej, równoważne pod względem zabarwienia ilości asfaltu zawartego w 1 cm^3 nafty.

W celu stwierdzenia nieszkodliwości stosowanych wyładowań elektrycznych w odpylaczu, wykonano szereg oznaczeń liczby jodowej oddzielnych destylatów, które podaje również poniższa tablica.

Wyszczególnione w tablicy oleje „a” są to frakcje odbierane ze zwyczajnego deflegmatora, zaś oleje „b” są to te, których pary przeszły przez pole elektryczne odpylacza.

Tablica obejmuje frakcje od cięż. wł. 0,860, a to z tego powodu, że te dopiero wykazywały znaczną różnicę zabarwienia, lżejsze zaś frakcje były prawie zupełnie bezbarwne.

Bardzo ciekawe byłyby doświadczenia, wykonane na fabrycznym kotle destylacyjnym przy destylacji ropy parafinowej, gdyż być może że wskutek zupełnego usunięcia porwanych z kotła ciał asfaltowych, krystalizacja parafiny byłaby bardziej wydajną, niż dotychczasowa. Również ciekawem byłoby stwierdzić eksperymentalnie, czy przy zastosowaniu urządzenia odpylającego

na kotle nie udałoby się zwiększyć szybkości samej destylacji bez obawy pogorszenia barwy destylatów.

TABLICA.

Ciężar właściwy	Zabarwienie destylatów kolorymetrycznie równoznaczne z zabarwieniem nafty zawierającej asfalt w miligramach		Liczby jodowe	
	Oleje „a“	Oleje „b“	Oleje „a“	Oleje „b“
0,860	*)	*)	4,02	4,01
0,885	0,017	0,008	7,21	7,14
0,905	0,037	0,019	9,23	9,18
0,915	0,042	0,025	11,15	11,06
0,920	0,080	0,060	11,92	11,89
0,924	0,118	0,100	12,33	12,36
0,926	0,183	0,172	13,58	13,57

*) Oznaczenia barwy nie wykonano z powodu trudności natury technicznej.

Takie urządzenie odpylające, naturalnie zupełnie innej konstrukcji, niż używane przy próbach laboratoryjnych, możnaby z łatwością umocować na kotle, w miejsce istniejących już helmów. Dałoby się ono bardzo łatwo a nawet automatycznie obsłużyć, zużywając znikomą ilość energii, tembardziej że mogłoby a raczej powinny być ciepłnie zupełnie izolowane. Pod względem ekonomii cieplnej przewyższałoby ono znacznie używane obecnie dość wysokie deflegmatory, stosowane w celu osiągnięcia łatwiej krystalizującej parafiny, a rozpraszające olbrzymie wprost ilości ciepła.

Listopad — Grudzień 1925 r.

Z INSTYTUTU ELEKTROCHEMICZNEGO POLITECHNIKI LWOWSKIEJ.

INŻ. JÓZEF HAWLICZEK.

NAUKOWA ORGANIZACJA PRACY W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM.

Artykuł kol. Bornsteina pod powyższym tytułem ¹⁾ powitałem z radością, gdyż jakiegokolwiek może być stanowisko osobiste względem wywodów autora, to w każdym razie artykuł ten oraz dyskusja nad samem zagadnieniem przy-

¹⁾ vide Przemysł Chemiczny 1925. str. 243—255.

czynią się niewątpliwie do wyświetlenia kwestji dotychczas o ile mi wiadomo w Polsce nie omawianej.

Zdaniem mojem położył kol. Bornstein za silny nacisk na organizację pracy ludzkiej, która, jak się postaram poniżej wykazać odgrywa w bilansie energetycznym przeważnej części przemysłu chemicznego bardzo małą rolę.

Praca w przemyśle chemicznym polega głównie na pokonywaniu przy pomocy różnych form energii oporu (niezależnie od tego jakiego rodzaju jest ten opór), jaki stoi na drodze ku otrzymaniu danego związku chemicznego. Zadaniem człowieka jest stworzenie odpowiednich dla reakcji warunków, dostarczaniu potrzebnych materiałów wyjściowych, oraz odbieraniu produktów końcowych. Sama reakcja wymaga dostarczania energii elektrycznej, cieplnej wzgl. mechanicznej, a więc opiera się ostatecznie o zużycie paliwa lub siły wodnej. Jeżeli weźmiemy pod uwagę wszystkie ważniejsze działy przemysłu chemicznego w Polsce, to widzimy, że ilość zapotrzebowanej energii przez sam proces jest niewspółmiernie większa od ilości zużytej na czynności pomocnicze. Pracy ludzkiej sam proces albo nie wymaga wcale albo bardzo mało i to tem mniej im lepiej jest instalacja przemyślana. Wszystkie inne czynności, a więc dostawa surowców, odbiór i wysyłka produktów czyszczenie oraz naprawa aparatury i t. d. wymagają pewnej dozy pracy ludzkiej. I przy tych jednak czynnościach praca człowieka da się zredukować do minimum. Rzadkość czyszczenia oraz napraw aparatury jest miarą doskonałości. Przy konstrukcji aparatów ten punkt powinien być brany pod uwagę jako jeden z najważniejszych. Ale i w gotowych aparatach braki te prawie zawsze dadzą się usunąć przez odpowiednią poprawkę (np. umieszczenie otworu do czyszczenia w miejscu najbardziej dostępnem, zaprowadzenie stałego odpływu zanieczyszczeń w punktach najniższych aparatury, zmiana położenia pionowego poszczególnych części aparatury względem siebie, aby umożliwić transport substancji w procesie z wykorzystaniem różnicy poziomów, zastosowanie pary używanej do ogrzewania cieczy lub zawiesiny do jej transportu do aparatów wyżej położonych przez wbudowanie pompy mamutowej, gdy dotychczasowy transport odbywał się ręcznie lub maszynowo, i t. d. Na tem polu istnieje wprost nieograniczona ilość możliwości. Co się tyczy transportu surowców, produktów wzgl. półproduktów to prawie wszystkie większe fabryki posiadają urządzenia mechaniczne; ponieważ jednak istnieje wielka ilość fabryk małych w których urządzenia mechaniczne transportowe się nie opłacają z powodu małego wykorzystania, trzeba w inny sposób starać się zaradzić: a więc przez racjonalne rozmieszczenie poszczególnych punktów zużycia, oraz produkcji, przez możliwą bliskość magazynu, wzgl. o ile to niemożliwe, przez zbudowanie magazynów podręcznych na surowce i produkty, z których lub do których transport z magazynu głównego odbywałby się większemi partjami w dłuższych odstępach czasu i t. p.

Są naturalnie w pewnych działach przemysłu chemicznego czynności,

które bądź z powodu braku środków na sprawienie urządzenia maszynowego, bądź też z powodu niekalkulowania się takiego urządzenia muszą być wykonywane stale przez pracę ludzką, jednak pominąwszy to, że w przeważnej części wypadków ilość potrzebnej pracy ludzkiej da się znacznie zredukować przez umiejętną organizację instalacji (p. w.), zbytecznym jest a nawet zabierającym drogi czas (studja ruchów, walka z oporem robotnika i t. d.) uciekanie się do samego Taylora wzgl. innych zagranicznych wielkości; daleko szybsze a równie dobre rezultaty dają dotychczasowe sposoby umiejętności stosowane a więc n. p. budzenie współzawodnictwa między zmianami wzgl. grupami robotników, odpowiedni system premjowy, a przede wszystkim, gdzie się da stworzenie systemu łańcuchowego, a więc włączenie jednostek wzgl. grup pracujących w ruch fabryczny w ten sposób, aby musiały jako żywy człon aparatury wykonać pewną określoną pracę w danym czasie.

(Dokończenie nastąpi).

ZE SPRAW ORGANIZACYJNYCH, GOSPODARCZYCH I HANDLOWYCH.

Polityka cen w przemyśle chemicznym.

Skoro cena towaru jest wyrazem stosunku między wartością towaru a wartością pieniądza, lub prościej — wartością towaru wyrażoną w pieniądzu, to oczywiście następstwem zachwiania się waluty musi być oscylacja nominalnych cen. Załamanie się kursu złotego, w lipcu roku ubiegłego, musiało wywołać zwyżkę cen opiewających w złotych. Z natury rzeczy w pierwszej linii podrożały towary sprowadzane z zagranicy i sprzedawane ściśle według kalkulacji w obcej walucie; w następstwie zaczęły drożeć towary krajowego pochodzenia, pamięć zaś szybkiego spadku waluty markowej była niewątpliwie momentem, podsycającym proces wzrostu cen. „Ucieczka od złotego“ przez zakupywanie walut i towarów znalazła jednak rychły kres w szczupłości środków obiegowych, a zupełny brak inflacji, stopniowa poprawa bilansu handlowego i dążność do skomprimowania budżetu państwowego — pozwalają zapatrywać się optymistycznie na kurs złotego, a także na stabilizację cen.

Dotychczasowy przebieg spadku złotego — oprócz powszechnie znanych ujemnych następstw — wniósł poważny czynnik rozstroju w nasze, już i bez tego skołatanne warunki produkcji przemysłowej. Można śmiało stwierdzić, że niema właściwie żadnego większego przedsiębiorstwa, które byłoby zupełnie niezależne od warunków waloryzacyjnych. Różnica między przedsiębiorstwami lub całymi działami przemysłu jest raczej ilościowa niż jakościowa. Niektóre przedsiębiorstwa, w pierwszej linii chemiczne, które pracują całkowicie na surowcach zagranicznych — muszą w kalkulacjach swoich uwzględniać wzrost kursu dolara. Jeżeli tego nie uczynią, to łatwo mogą ulec zupełnej ruinie. Naprz. fabryka superfosfatu, która nabyła fosforyty i piryty, oczywiście w obcej walucie, a sprzedała superfosfat na 9-cio miesięczne weksle w złotych polskich,

ponosi oczywiście bardzo poważne straty, jeżeli w okresie od sprzedaży do wpłynięcia należności kurs dolara skacze z 5'18 do 8'— złotych.

Byłoby jednak grubym błędem przypuszczać, że jedynie oparcie o zagraniczne surowce zmusza do kalkulacji w złocie. Istnieje długi szereg surowców krajowych, które od dawna już, od lat całych, są fakturowane w złocie. Dla przykładu wymienić można dostarczane z naszego Górnego Śląska — kwas siarkowy, ołów i. t. d. W niektórych fabrykach konieczność sprowadzania pewnych pomocniczych urządzeń (naprz. elektrod) z zagranicy, wprowadza wydatny czynnik waloryzacji i kosztów produkcji. Ale to jeszcze nie wszystko: znaczny poczet firm, straciwszy własny kapitał obrotowy, posługuje się obcym, cudzoziemskim kapitałem, zaciągniętym w walucie złotej i oprocentowywanym również w złocie. Czy takie firmy mogą oprzeć swoją kalkulację jedynie na zmiennej wartości złotego?

Z drugiej jednak strony — zrozumiałem jest zupełnie dążenie Rządu do utrzymania cen krajowych na niskim poziomie, przede wszystkim ze względu na budżet Państwa, rosnący w miarę podnoszenia się kosztów utrzymania. Ponadto — wzrost cen na rynku krajowym, a więc zrównanie siły nabywczej złotego wewnątrz i zewnątrz kraju — zabiłoby te możliwości eksportowe, które powstały dzięki spadkowi złotego, a które w pewnej mierze otwierają perspektywy automatycznej poprawy stosunków w dziedzinie obrotu handlowego zagranicą.

Kierując się powyższymi motywami, lecz jednocześnie ulegając pewnym nastrojom demagogicznym — odgrzebano z pyłu zapomnienia ustawę z lipca 1920 r. o zwalczaniu lichwy wojennej i zaczęto ją stosować na szeroką skalę, niezawsze szczęśliwie. Zdarzały się wypadki, że skomplikowaną kalkulację poważnych fabryk chemiczno - farmaceutycznych, w celu stwierdzenia, czy ceny pobierane nie są zbyt wysokie, pragnęli badać najniżsi funkcjonariusze Ministerstwa Spraw Wewnętrznych, którzy wogóle nigdy z handlem, ani z kalkulacjami nie mieli do czynienia. Zdarzył się fakt — opieczętowania składu mydła w prowincjonalnem mieście, pod zarzutem „spekulacyjnego magazynowania“. Zarzut był wywołany tem, że firma (która zresztą drogą wielkiej reklamy stara się zwiększyć swoją sprzedaż) nie zgodziła się sprzedać w ciągu jednego dnia całego zapasu mydła miejscowym domorosłym spekulantom.

Trzeba się jednak zgodzić, że pewne zarządzenia administracyjne, w postaci spisywania protokołów, ściągania kar i t. d. wpływają dodatnio, gdy chodzi o drobniejszych sprzedawców środków żywności, zwłaszcza w okresie paniki walutowej, do której szerokie masy w Polsce są nader podatne. W momencie załamania się psychiki drobnego sprzedawcy — konieczność liczenia się ze skutkami bezgranicznego zwiększania cen działa niewątpliwie otrzeźwiająco.

Fakt współistnienia w jednym organizmie gospodarczym dwu prądów, z których jeden jest kształtowaniem się cen według nieubłaganych praw podaży i popytu, drugi zaś — spiętrzeniem cen wskutek psychozy i defetyzmu — musi wywołać zamęt w opinii powszechnej i sprowadzać niepożądane odruchy.

Trudno się bowiem zgodzić na celowość tych środków administracyjnych, które cytowałem wyżej, a które Ministerstwo Spraw Wewnętrznych zastosowało do bardzo poważnych przedsiębiorstw chemicznych. Trudno też jest podzielić opinię, wyrażoną w „Przemysle Chemicznym“ z ubiegłego roku, str. 270, a głoszącą, że Państwowa Fabryka Związków Azotowych, zastoso-

wała „gwałtowną zwyżkę cen wytworów chorzowskich“. Należy stwierdzić, że czynniki kosztu własnego fabryki chorzowskiej, podlegające waloryzacji, stanowią przeszło 41%. Są to: prąd nabywany z elektrowni okręgowej, elektrody, worki, znaczna część materiałów technicznych i t. d. Z uznaniem należy podkreślić, że w okresie dewaluacji złotej ceny na zasadnicze produkty chorzowskie, a więc na karbid i azotniak, nie zostały do 1-go stycznia 1926 podniesione. Produkcja saletry sodowej stanowi zaledwie pół procent wartości produkcji sumarycznej fabryki chorzowskiej, a jest wogóle nierentowną i niezdolną do konkurencji z saletrą naturalną, przy posługiwaniu się energią węglową oraz metodą cyjanamidową. Ponieważ produkcja ta przynosi stale straty, więc cena saletry musi być utrzymana przynajmniej na poziomie cen saletry chilijskiej.

Przykłady te wskazują, że gdy chodzi o kwestję normowania cen, to trzeba się wstrzymać od zbyt szybkiego formułowania opinii. Władze rządowe powinny, przy zarządzeniach dotyczących cen produktów przemysłowych, używać pomocy doświadczonych i zorientowanych specjalistów oraz zasięgać opinii poważnych zrzeszeń gospodarczych.

„Ne quid falsi audeat — ne quid veri non audeat dicere scientia...“

Edmund Trepka

Dyrektor Związku Zawodowego Wielkiego Przemysłu Chemicznego.

CZŁONKOWIE STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“.

(Ciąg dalszy)

Jako członek wspierający przystąpiła:

215. Ska Akc. Eksploatacji Soli Potasowych; Dyrekcja we Lwowie
z roczną wkładką w sumie 1200 zł.



Dr. JAN BIELECKI

Prof. Politechniki Warszawskiej, kawaler Legji Honorowej Francuskiej, Członek założyciel i wieloletni członek Zarządu Pol. Tow. Chem., Członek Przybrany Chemicznego Instytutu Badawczego

Po długich i ciężkich cierpieniach zmarł w Warszawie dnia 3 stycznia 1926 r., przeżywszy lat 56.

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“, Lwów.

Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.