

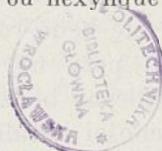
O otrzymywaniu mrówczanów amyłowych i heksyłowych z benzyn krakowych

Sur une méthode d'obtenir les éther sels de l'acide formique et de l'alcool amylique ou hexylique

E. SUCHARDA i T. MAZOŃSKI

Instytut Chemii Organicznej Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 12 maja 1932



Jak wiadomo benzyny krakowe zawierają w swych niższych frakcjach pokaźne ilości amylenów i heksylenów, dochodzące do 40% wagi danej frakcji. W ostatnich latach zajęto się opracowywaniem metod, mających na celu przeróbkę benzyny krakowej w kierunku otrzymywania alkoholi, estrów a nawet eterów z omawianych, nienasyconych węglowodorów.

W chwili obecnej, problem ten zdaje się być w pewnym stopniu rozwiązany dla niższych olefin, występujących w gazach krakowych, zatem dla propylenu i butylenów, a to głównie dzięki temu, że węglowodory te reagują z kwasem siarkowym szybko i ulegają trudniej zjawiskom polimeryzacji. Nadto wytworzone z nich alkohole niezbyt łatwo rozkładają się wstecznie na węglowodory wyjściowe, co u alkoholi amyłowych i heksyłowych jest zjawiskiem pospolitem.

Mniejsza zdolność reagowania, łatwość polimeryzacji amylenów i heksylenów, a ponadto łatwość wstecznych rozkładów wytworzonych alkoholi względnie estrów na te olefiny, stwarzają szczególne trudności w rozwiązaniu omawianego zagadnienia.

W przedstawionej pracy¹⁾ zajęliśmy się problemem otrzymywania estrów amyłowych i heksyłowych z odpowiednich frakcyj benzyn krakowych, na drodze wiązania amylenów względnie heksylenów w frakcjach tych zawartych, z kwasami organicznymi.

Jak z literatury wynika tylko nieliczne prace obejmują swym zakresem to właśnie zagadnienie.

C. Ellis i M. J. Cohen w pat. ameryk. Nr. 1 365 050²⁾ dochodzą do estrów przez traktowanie benzyny krakowej kwasem siarkowym i poddawania wytworzonych siarczanów alkilowych reakcji z solami wapniowymi kwasów organicznych. Ci sami badacze w pat. ameryk. Nr. 1 365 051³⁾ opisują metodę otrzymywania estrów z benzyn krakowych, polegającą na bezpośrednim mieszanii danej frakcji benzyny z kwasem organicznym w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora w ilości 10% i wyżej, licząc na kwas organiczny. Kwestje związane ze zachodzącymi w tych warunkach procesami polimeryzacyjnymi, nie są w omawianych patentach dostatecznie uwzględnione.

W innej pracy E. Holzmann i St. Pilata⁴⁾, autorowie mając na celu otrzymanie w dobrej wydajności alkoholi z lekkich frakcyj benzyn krakowych, rozcieńczają użyty do reakcji kwas siarkowy kwasem octowym. Obecność kwasu octowego przeciwdziała w pewnym stopniu procesom polimeryzacyjnym oraz przyspiesza reakcję wiązania olefiny z kwasem siarkowym. Przy odwróceniu stosunku wagowego czynników działających na olefiny, zatem przy użyciu dużych ilości kwasu octowego i małych kwasu siarkowego, stwierdzili wspomniani autorzy, że wydajność wytworzonych octanów jest mała.

Ostatnio wreszcie N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschapij w pat. franc. Nr. 700 067⁵⁾ traktują związki olefinowe, zatem nie tylko węglowodory ale i ich różne pochod-

²⁾ i ³⁾ Chem. Zentr. **92**, II. 1060, (1921).

⁴⁾ Przemysł Chem. **13**, 455, (1929).

⁵⁾ Chem. Zentr. **102**, II. 769, (1931).

¹⁾ Metoda została zgłoszona do ochrony patentowej.

ne, kwasami nieorganicznymi lub silnymi organicznymi w obecności takich katalizatorów jak n. p. żelazo, miedź, kobalt, nikiel, srebro, platynowce lub rozpuszczalne związki tych metali. Wytworzone produkty przyłączenia przerabia się znanymi sposobami na alkohole, etery i estry.

Na podstawie powyższych prac oraz szeregu innych, a szczególnie pracy W. Nernsta i C. Hohmanna⁶⁾ można było przypuszczać, że do przeprowadzenia olefin w estry, nadawać się będą różne kwasy organiczne, przy czym przy użyciu kwasów silnych reakcja przebiegać będzie dość szybko nawet w obecności katalizatorów.

Nasz wybór padł na kwas mrówkowy, a wynikało to ze szczególnych własności tego kwasu. Pomijając stałe kwasy, kwas mrówkowy z pośród łatwo dostępnych i technicznie produkowanych, należy do najsilniejszych płynnych kwasów organicznych. Jest on nadto tylko bardzo nieznacznie rozpuszczalny w benzynie krakowej, co jak się później okaże, miało decydujące znaczenie dla sposobu rozwiązania omawianego zagadnienia.

Przystępując do tego problemu, zdaliśmy sobie z góry sprawę z ważności faktu, że lekkie frakcje benzyn krakowych, brane nawet w wąskich granicach ich temperatur wrzenia, będą przedstawiały mieszaninę różnych amylenów względnie heksylenów, przyczem związki te, poza różnicami we własnościach fizycznych, wykazywać będą także różne własności chemiczne, szczególnie w odniesieniu do zdolności oraz szybkości reagowania z kwasem mrówkowym. Dalsze różnice wystąpią w ich zdolnościach do procesów polimeryzacyjnych i izomeryzacyjnych, oraz w zdolnościach rozkładu wstecznego wytworzonych mrówczanów.

Z licznych prac, a szczególnie pracy J. F. Norrisa i J. M. Jouberta⁷⁾ oraz J. F. Norrisa i H. S. Davicas⁸⁾ wynika, że najreaktywniejszym wśród amylenów jest trójmetyloetylen; inne okazują już mniejszą reaktywność, a wśród nich najbardziej indyferentnym okazał się propyloetylen względnie izopropyloetylen, zatem węglowodory

pod względem budowy najbliższe etylenowi, jako jego jednoalkilopochodne. Opierając się na wynikach prac Norrisa, odnoszących się głównie do badania reakcji wiązania amylenów z kwasem siarkowym, należy stwierdzić, że na bieg tych reakcji wpływa: 1) budowa danego amyleny, 2) koncentracja działającego kwasu, 3) ilość działającego kwasu, 4) czas działania, 5) temperatura, 6) intensywność mieszania, zatem wielkość powierzchni zetknięcia w układzie niejednorodnym. Oczywiście, że te same czynniki mają decydujący wpływ na bieg reakcji polimeryzacji amylenów, jako reakcji biegnącej równolegle z reakcją tworzenia estrów. Na podstawie wspomnianych prac Norrisa oraz prac W. Ormandy i C. Cravena⁹⁾ można wypowiedzieć twierdzenie, że w parze ze zdolnością tworzenia estrów u olefin idzie łatwość polimeryzacji, jakiej one ulegają.

Jak z danych literatury wynika, reakcja wiązania olefin z kwasem mrówkowym nie była dotąd tematem szczególnych badań. Kilka prac wykonano nad badaniem reakcji trójmetyloetyleny z innymi kwasami organicznymi, szczególnie z kwasem trójchlorooctowym.

W. Nernst i C. Hohmann¹⁰⁾ badając statykę i kinetykę reakcji trójmetyloetyleny z kilkoma kwasami organicznymi, dochodzą do wniosku, że bieg reakcji odpowiada równaniu:

trójmetyloetylen + kwas = ester,
że zatem stała równowagi chemicznej

$$K = \frac{(a-x) \cdot (l-x)}{x \cdot v}$$

gdzie a równe jest liczbie moli amyleny, liczonych na jeden mol kwasu, x równe liczbie moli powstałego estru, zaś v objętości plynu wyrażonej w cm^3 . Prowadząc reakcję wobec różnych ilości amyleny, stwierdzili wymienieni badacze, że zwiększanie ilości amyleny nie wpływa w pewnych granicach tego zwiększenia prawie zupełnie na ilość wytworzonego estru. Z badań nad kinetyką tej reakcji okazało się, że kwas działa na bieg jej katalitycznie i to proporcjonalnie do kwadratu jego koncentracji zarówno w kierunku tworzenia jak i rozkładu estru. W omawianej pracy stwierdzono dalej, że przy prowadzeniu re-

⁶⁾ Z. physik. Chem. **11**, 352, (1893).

⁷⁾ Chem. Zentr. **98**, I. 2721 (1927).

⁸⁾ Chem. Zentr. **101**, I. 2715 (1930).

⁹⁾ Chem. Zentr. **100**, I. 501 (1929) i **101**, I. 2716 (1930).

¹⁰⁾ l. c.

akcji w roztworze benzolu, rozczynnik ten wpływał na stan równowagi nie tylko z powodu rozcieńczenia układu reagującego, ale także z powodu zjawisk asocjacji, jakie wywoływał na materiale kwasu.

D. Konowałow¹¹⁾ podejmując dalej ten sam temat, dochodzi do wniosku, że działanie kwasu należy raczej rozumieć jako działanie pseudokatalityczne, idące w kierunku tworzenia pośrednich związków addycyjnych z estrem. Twierdzenie to opiera Konowałow na badaniu ciśnień parcyjnych mieszanin estrów i kwasów organicznych. Prowadząc omawiane reakcje w różnych rozczynnikach, twierdził Konowałow, że rozczynniki te można podzielić na dwie grupy t. j. takie, które tylko w małym stopniu obniżają wydajność estru i takie, których działanie w tym kierunku jest bardzo znaczne. Do pierwszej grupy należą głównie węglowodory, do drugiej związki tlenowe, zatem estry, etery i t. p. Fakt anormalnego obniżenia wydajności estru, spowodowanego obecnością tych aktywnych rozczynników, tłumaczy Konowałow tworzeniem związku addycyjnego między działającym kwasem a danym rozczynnikiem. Zjawisko to zachodzi według Konowałowa także w przypadku reakcji wiązania kwasu z amylenem w nieobecności rozczynnika, a to dlatego, że wytwarzający się ester wiąże pewną ilość kwasu. Przy prowadzeniu reakcji w różnych temperaturach stwierdza Konowałow, że wydajność estru maleje ze wzrostem temperatury, że zatem wartość stałej równowagi obniża się z temperaturą.

Poruszonemi tu zagadnieniami zajmowali się następnie w licznych pracach G. Timofejew i L. Andreassow¹²⁾ oraz G. Timofejew i W. A. Krawkow¹³⁾, badając szczegółowo wpływ różnych rozczynników na reakcję wiązania trójmetryloetylenu z kwasem trójchlorooctowym.

Rezultaty powyżej omówionych prac mają oczywiście bardzo poważne znaczenie przy rozpatrywaniu naszego zagadnienia. Nie mogły one jednak orjentować w sposób wystarczający, gdyż po pierwsze działanie właśnie

kwasu mrówkowego na olefiny nie było dotąd tematem szczegółowych badań, a po drugie w zagadnieniu naszym operowaliśmy nie czystym amylenem o określonej budowie, ale pewnymi frakcjami benzyn krakowskich, zawierających mieszaninę różnych amylenów względnie heksylenów obok przeważającej ilości węglowodorów nasyconych. Dalszym ważnym momentem, wymagającym szczególniejszego uwzględnienia był fakt, że kwas mrówkowy jest tylko w nieznacznym stopniu rozpuszczalny w benzynie krakowej i na odwrót benzyna krakowa, względnie zawarte w niej olefiny tylko nieznacznie rozpuszczają się w kwasie mrówkowym.

Celem zapoznania się ze sposobem reagowania amyleny czystego, oraz amyleny rozcieńczonego benzyną nasyconą z kwasem mrówkowym, wykonano kilka prób wstępnych.

W pierwszej próbie poddawano wstrząsaniu 5 cm³ trójmetryloetylenu z 4 cm³ bezwodnego kwasu mrówkowego. Po dwu godzinach wstrząsania nastąpiło zniknięcie faz z wytworzeniem układu jednorodnego. Przez określenie drogą miareczkowania ilości niezwiązanego kwasu, znaleziono¹⁴⁾, że

w momencie zniknięcia faz przereagowało	35,4%	amyleny
zaś po dalszych dwu godzinach	39,4%	„
po następnych 4	43,3%	„
„ „ 12	47,3%	„
„ „ 36	55,1%	„

W drugiej próbie poddano reakcji trójmetryloetylen oraz kwas mrówkowy w tych samych ilościach, jak w próbie pierwszej z tą jednak różnicą, że kwas mrówkowy zadano w pierw 0,096 g stężonego kwasu siarkowego. Zniknięcie faz nastąpiło w ciągu dwu minut, poczem drogą miareczkowania kwasu określono ilość przereagowanego amyleny.

Po 10 minutach przereagowało	55%	amyleny
„ 50	63%	„
„ 400	47%	„
„ 3000	8,6%	„

przyczem już poprzednio, po około 12 godzinach nastąpiło rozdzielanie na dwie fazy, dolną kwaśną, górną węglowodorową.

Następny, trzeci rodzaj prób wykonano z temi samymi ilościami amyleny i kwasu mrówkowego, przyczem płyn zadano 10 cm³ benzyny nasyconej (frakc. 40 — 50°). Mieszanki takie poddawano wytrząsaniu, po-

¹¹⁾ Chem. Zentr. 79, I, 98 (1908).

¹²⁾ Chem. Zentr. 87, II, 1015 (1916).

¹³⁾ Chem. Zentr. 94, III, 831 (1923); oraz 96, II, 1652 (1925); 97, I 565 (1926); 100, I 3084 (1929).

¹⁴⁾ W obliczeniach nie uwzględniano nieznaczej koncentracji płynów.

czem drogą miareczkowania nadmiaru kwasu stwierdzono, że po

• 12 godzinach wytrząsania przereagowało 24,5% amyleny
po 48 „ „ „ „ 51,4% „

Czwarty rodzaj prób różnił się od trzeciego tylko tem, że kwas mrówkowy zadany był 0,096 g kwasu siarkowego. W próbach tych po 12 godzinach wytrząsania przereagowało 21,1% amyleny
„ 24 „ „ „ 13,9% „
„ 36 „ „ „ 10,5% „
„ 48 „ „ „ 8,1% „

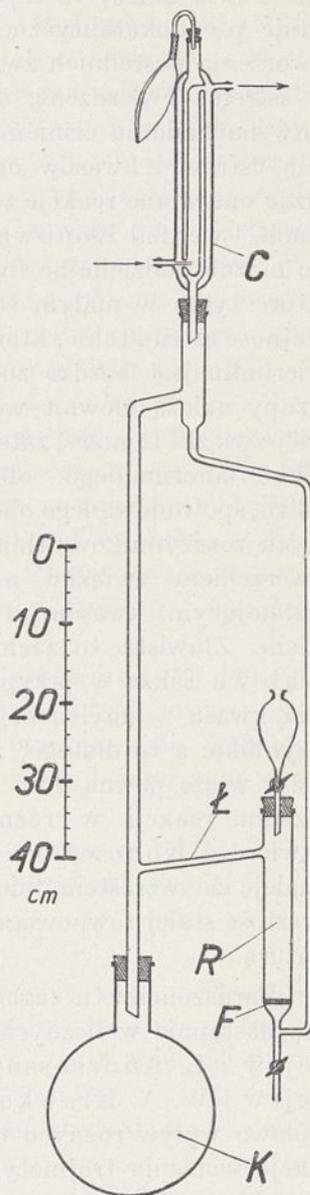
Powyższe próby wstępne dowiodły, że kwas mrówkowy reaguje w temperaturze pokojowej zwolna z amylenem nawet w nieobecności katalizatora, oraz że przy użyciu jako katalizatora kwasu siarkowego reakcja doznaje gwałtownego przyspieszenia, przy czem jednak na materiale wytworzonego estru zachodzi reakcja jego rozkładu, z równoczesnym zjawiskiem izomeryzacji, względnie polimeryzacji amyleny.

Z rezultatów tych wstępnych prób wynikają dwie możliwości rozwiązania zagadnienia wiązania kwasu mrówkowego z olefinami zawartymi w benzynach krakowskich. Można mianowicie omawianą reakcję prowadzić w nieobecności, albo w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora. W pierwszym przypadku reakcja przebiegać będzie powoli, a stan równowagi nawet przy użyciu przeszło dwu moli kwasu na mol trójmetyloetylenu, ustali się w momencie przereagowania około 50% użytego amyleny. Faktycznie należy oczekiwać tu wyników jeszcze gorszych a to z tego powodu, że w benzynie krakowej obok trójmetyloetylenu występują i inne mniej reaktywne olefiny. W przypadku użycia kwasu siarkowego jako katalizatora, reakcja przebiegać będzie wprawdzie z dużą chyżością, jednak celem zapobieżenia rozkładowi wytworzonego estru, należy go możliwie szybko usuwać z ośrodka reakcyjnego. W takich warunkach nastąpi przesunięcie stanu równowagi w kierunku większego wyzyskania kwasu mrówkowego, przy czem równocześnie koncentracja kwasu siarkowego będzie wzrastać, co dla reagowania mniej reaktywnych olefin, będzie miało wpływ niewątpliwie korzystny.

Po głębszem rozważeniu tych dwu możliwości prowadzenia reakcji, zdecydowaliśmy się na stosowanie kwasu siarkowego jako katalizatora. Po stwierdzeniu, że reagująca ben-

zyna krakowa może być użyta jako rozczynnik dla odprowadzania wytwarzanego w kwasie mrówkowym estru, przystąpiliśmy do konstrukcji aparatu, odpowiadającego temu właśnie założeniu. Obok podajemy opis postępowania i szkic aparatu stosowanego przez nas, a umożliwiającego prowadzenie w drodze kołowej reakcji olefin, zawartych w benzynie krakowej, z kwasem mrówkowym.

W kolbie *K* zadanej nieznaną ilością mrówczanu sodowego, ogrzewa się do wrzenia określoną frakcję benzyny krakowej, wracając w granicach n. p. 10°. Pary benzyny kondensują się w chłodnicy *C*, zamkniętej dętką używaną do piłki nożnej. Skondensowana benzyna splywa do przestrzeni reakcyjnej *R*, zamkniętej u dołu przepuszczalnym sączkiem szklanym *F*. Benzyna przy przejściu przez sączek, ulega rozprószeniu i w tej formie styka się w przestrzeni *R* z kwasem mrówkowym, zadany małą ilością kwasu siarkowego. W tych warunkach zachodzi reakcja tworzenia mrów-



Ryc. 1.

czanu, który w formie roztworu w benzynie, wraz z nią odplywa górną rurą łącznikową *L* do kolby *K*. Po kilkunastu godzinach takiej kołowej dystylacji, oddystylowuje się z kolby *K*, zaopatrzonej deflegmatorem, benzynę, a pozostały ester poddaje dystylacji frakcjonowanej. Oddystylowaną benzynę,

która nie przereagowała, poddaje się następnie dalszej reakcji z kwasem mrówkowym w opisanym aparacie, po ewentualnym uzupełnieniu zużytego kwasu mrówkowego, do którego w miarę postępującej reakcji dodaje się coraz większe ilości kwasu siarkowego. Dodatek ten ma na celu przyspieszenie reakcji wiązania kwasu mrówkowego z mniej reaktywnymi olefinami.

W toku prowadzonej kołowej dystalacji benzyny, zabiera ta benzyna z przestrzeni reakcyjnej *R* prócz wytworzonego estru, także i bardzo nieznaczne ilości siarczanu alkiłowego. Dodatek mrówczanu sodowego do kolby, z której dystalujemy benzynę, ma właśnie na celu związanie kwasu siarkowego, powstającego przy rozkładzie tych małych ilości siarczanu alkiłowego. Zamknięcie wylotu chłodnicy dętką, zapobiega skutecznie stratom benzyny spowodowanym mieszaniami się par benzyny z otaczającym powietrzem.

Proces tworzenia mrówczanów zachodzi ze stale malejącą chyżością, co tłumaczyć należy nie tylko ogólnym zmniejszaniem stężenia olefin w miarę postępującej reakcji, ale także faktem wyczerpywania się olefin najreaktywniejszych, które w pierwszym stadium procesu bardzo szybko przereagowują z kwasem mrówkowym. W następstwie tego zjawiska pierwsze partje otrzymanych estrów będą różniły się od następnych w swym składzie. Przy bliższym zbadaniu okazało się, że te pierwsze produkty reakcji są w głównej masie mrówczanami alkoholi trzeciorzędnych, podczas gdy w partjach dalszych przeważają mrówczany alkoholi drugorzędnych.

Poniżej w dwu tablicach podajemy dwa przykłady otrzymywania mrówczanów z różnych frakcji benzyn krakowskich:

Ilość benzyny krakowej: 2000 cm^3 ; frakcja: 30 — 40°

Ilość użytego kw. mrówk. w g	Ilość danego mrówcz. sodowego	Ilość danego kwasu siarkow.	Ilość otrzym. estrów.	Czas w godz.
200	1	2,2	145	19
—	—	—	159	36
—	—	2,76	89,5	77
69	—	5,4	82	150
—	—	—	28	100
razem 269	1	10,36	503,5	382

Wydajność estrów byłaby bezwątpienia jeszcze wyższa od otrzymanej, gdyby praco-

Ilość benzyny krakowej: 1400 cm^3 ; frakcja: 60 — 66°

Ilość użytego kw. mrówk. w g	Ilość danego mrówcz. sodow. w g	Ilość danego kw. siarkow. w g	Ilość otrzym. estrów.	Czas w godzin.
140	1	1,6	154	22
—	—	—	71	36
—	—	3,6	57	48
—	—	—	15	68
razem 140	1	5,2	297	174

wano w aparacie zupełnie szczelnym. W naszych doświadczeniach, mimo zamknięcia górnego wylotu chłodnicy dętką, straty benzyny w ciągu kilkudziesięciu-godzinnego gotowania dochodziły do 30%. Zużyty w reakcji kwas mrówkowy wynosi w przeliczeniu na ilość wziętego do reakcji kwasu i ilość otrzymanych estrów około 66%. Reszta kwasu, pozostająca w aparacie, da się użyć do dalszej reakcji, zaś pewna część, rozpuszczona w benzynie, da się zregenerować w formie mrówczanu sodowego.

Jak w opisie prowadzonych doświadczeń podano, otrzymane estry poddawano po odpędzeniu benzyny dystalacji frakcjonowanej. Poniżej podajemy przebieg kilku takich dystalacji:

Dystalacja pierwszych partyj estrów otrzymanych z frakcji 30 — 40° (głównie mrówczano trzeciorzędowego alkoholu amyłowego).

Frakcja: 40—100	100—108	108—113	pozostałość	straty
g: 23,8	17,6	86	13,2	9,2
%: 15,9	11,7	57,3	8,8	6,1

Dystalacja dalszych partyj estrów otrzymanych z frakcji 30 — 40° (głównie mrówczany drugorzędnych alkoholi amyłowych).

Frakcja: 40—100	100—113	113—120	pozostałość	straty
g: 10,7	27	84,1	10,3	1,4
%: 8,0	20,2	63,0	7,7	1,0

Dystalacja estrów otrzymanych z frakcji 60 — 70° (głównie mrówczany drugo- i trzeciorzędowych alkoholi heksyłowych).

Frakcja: 100—125	125—140	140—145	pozostałość	straty
g: 11,3	89,7	11,7	9,0	1,8
%: 9,1	72,6	9,5	7,3	1,5

Badanie pozostałości po dystalacjach okazało, że w głównej masie są one również estrami kwasu mrówkowego. Wynika z tego, że w opisanym sposobie otrzymywania estrów, nie zachodzą prawie zupełnie zjawiska polimeryzacji amylenów, względnie heksylenów.

Rezultaty bliższych badań nad składem chemicznym otrzymanych estrów kwasu

mrówkowego, będą podane w drugiej części publikacji.

W pracy naszej stwierdziliśmy zatem że:

1) Olefiny zawarte w lekkich frakcjach benzyny krakowej reagują powoli z bezwodnym kwasem mrówkowym w kierunku tworzenia estrów nawet bez użycia katalizatorów.

2) Kwas siarkowy, użyty w małych ilościach działa wybitnie przyspieszająco na reakcję wiązania kwasu mrówkowego z olefinami zawartymi w lekkich frakcjach benzyny krakowej, przyczem w dalszym biegu reakcji obecność jego powoduje wsteczny rozkład wytworzonych estrów przy równoczesnej polimeryzacji względnie izomeryzacji olefin.

3) Kołowe przepuszczanie benzyny krakowej, drogą jej dystylacji, przez warstwę kwasu mrówkowego, zadanego małą ilością kwasu siarkowego, umożliwi szybkie wiązanie olefin z kwasem mrówkowym, przyczem nie zachodzą zjawiska polimeryzacji olefin.

4) Produktami prowadzonych reakcyj są mrówczany drugo- i trzeciorzędnych alkoholi amyłowych względnie heksylowych.

5) Metoda kołowego przepuszczania benzyny krakowej przez warstwę kwasu mrów-

kowego, pozwala na prawie zupełne wyzyskanie tego kwasu dla reakcji tworzenia estrów.

Rafinerji Ski Akc. „Galicja” w Drohobyczu, a w szczególności panu Dyr. inż. J. Metzisowi składamy serdeczne podziękowanie za bezinteresowne dostarczenie nam benzyny krakowej.

ZUSAMMENFASSUNG.

Über die Darstellung von Amyl- und Hexylformiaten aus Krackbenzin.

Es wurde festgestellt, dass die in leichten Fraktionen des Krackbenzins vorkommenden Olefine langsam mit wasserfreier Ameisensäure im Sinne der Esterbildung, sogar ohne Benutzung von Katalysatoren, reagieren.

Durch kleine Mengen von Schwefelsäure wird diese Reaktion stark beschleunigt, wobei zugleich die weitere Einwirkung dieser Säure eine Rückzersetzung des gebildeten Esters verursacht. Bei dieser Reaktion unterliegen die nachher entstandenen Olefine verschiedenen, näher nicht untersuchten Polymerisations- bzw. Isomerisationsvorgängen.

Wird aber das Krackbenzin in einem Kreislauf mehrmals durch eine Schicht wasserfreier, schwefelsäurehaltiger Ameisensäure hindurchgeführt, wobei der gebildete Ester, dank seinem hohen Siedepunkte während des Kreisprozesses stets durch Destillation von dem Krackbenzin getrennt wird und nicht mehr mit Schwefelsäure in Berührung kommt, so werden die Polymerisationserscheinungen vollständig vermieden. Der so ausgeführte Kreisprozess liefert daher reine Ameisensäureester der sekundären und tertiären Amyl- bzw. Hexylalkohole rasch und in guter Ausbeute wobei die in Reaktion eingeführte Ameisensäure fast vollständig ausgenützt wird.

Lwów. Technische Hochschule. Institut für Organische Chemie.

Miareczkowa metoda oznaczania kobaltu

Dosage titrimétrique du cobalt

Inż. CHRISTO NIKOŁOW

Nadeszło 29 maja 1932

Stosowane zwykle metody ilościowego oznaczania kobaltu wymagają usunięcia z roztworu innych metali, wskutek czego są dość kłopotliwe i zabierają dużo czasu.

Najczęściej używany sposób strącania kobaltu zapomocą nitrozobetanaftolu jest niedogodny, gdyż odczynnik ten oprócz kobaltu strąca żelazo¹⁾ i miedź, a częściowo i chrom, należy więc całkowicie usunąć te metale z roztworu, w którym oznacza się kobalt. Pozatem podczas wyprażania strąconego kobałtonitrozobetanaftolu otrzymuje

się pozostałość, będącą mieszaniną tlenków kobaltu (Co_3O_4 oraz niższe tlenki), należy zatem wprowadzić dodatkową czynność — redukcję do metalicznego kobaltu.

Przy stosowaniu metody elektrolitycznej zachodzi konieczność usunięcia *Fe*, *Cr*, *V*, *Mo*, *Cu*, *W*, *Ni*, i *Mn*. O ile *Cu* i *Ni* nie zostały całkowicie usunięte, osadzają się wraz z *Co* na katodzie i otrzymane rezultaty są za wysokie. W celu otrzymania ścisłych wyników należy osad, wydzielony na katodzie, rozpuścić, w roztworze oznaczyć oddzielnie *Ni* i *Cu*, a ciężar tych metali odjąć od ciężaru ogólnego.

Mianowanie zapomocą cyjanku daje sumaryczną zawartość *Co* i *Ni*, wobec czego

¹⁾ W razie niecałkowitego oddzielenia żelaza trudno jest usunąć je zapomocą przemywania osadu, należy więc osad oczyścić przez stopienie z $KHSO_3$, rozpuszczenie stopu i oznaczenie w nim żelaza, którego ciężar odejmuje się od ciężaru otrzymanego kobaltu.

należy oddzielnie oznaczyć *Ni*; pozatem punkt końcowy mianowania jest niewyraźny.

Poniżej opisana metoda pozwala na oznaczenie kobaltu w obecności innych metali, omija więc niedogodności, wspomniane przy stosowaniu dotychczasowych metod; pozatem jest nieskomplikowana i nie wymaga zbyt wiele czasu. Metoda ta nadaje się szczególnie do ilościowego oznaczania kobaltu w stali.

Zasada metody. Kobalt strąca się z roztworu, zakwaszonego kwasem octowym, zapomocą roztworu azotynu potasowego, przyczem powstaje azotynokobaltan potasowy o wzorze $K_3Co(NO_2)_6$. Po odstaniu w ciągu kilkunastu godzin strącenie jest zupełne. Odsączony i przemyty osad rozpuszcza się w zakwaszonym roztworze $KMnO_4$, dodaje jodku potasowego i miareczkuje wydzielony jod tiosiarczanem sodowym.

Wykonanie oznaczenia. 0,5 — 1,0 g wiórków stalowych rozpuszcza się w 20 — 25 cm^3 HCl (1,12) ogrzewając zleka aż do zupełnego rozpuszczenia, poczem utlenia się, dodając porcjami po parę kropel HNO_3 (1,42). W razie obecności wolframu należy gotować aż do strącenia kwasu wolframowego w postaci jasno-żółtego osadu. Następnie dodaje się około 20 cm^3 gorącej wody i odsącza od SiO_2 i WO_3 . Osad przemywa się starannie gorącą wodą, zakwaszoną HCl (przesącz I). Osad ten może zawierać zaabsorbowane nieznaczne ilości kobaltu. Aby go odzyskać traktuje się osad na sączku $2n-NaOH$, następnie gorącą wodą, w celu całkowitego usunięcia wolframu. Przesącz, zawierający kwas wolframowy, odrzuca się. Pozostałość na sączku traktuje się kilkakrotnie gorącym HCl (1:1), następnie gorącą wodą, poczem łączy się przesącz z przesączem I. Połączone przesącze odparowuje się do objętości około 5 cm^3 , rozcieńcza zimną wodą do 30 — 40 cm^3 , zobojętnia nasyconym roztworem Na_2CO_3 , zakwasza CH_3COOH i dodaje 5 cm^3 nadmiaru tego kwasu. Na każde 0,025 g przypuszczalnie obecnego w próbce kobaltu dodaje się 10 cm^3 50% roztworu KNO_2 , mieszając starannie, poczem dodaje się 1 cm^3 lodowatego kwasu octowego i pozostawia na noc. Ciecz z nad osadu zlewa się przez suchy ścisły sączek (lub lepiej przez tygiel z dnem porowatym 1 G 3), poczem przenosi się osad na są-

czek, splókując go przesączem. Osad na sączku przemywa się kilkakrotnie nasyconym roztworem K_2SO_4 . Osad wraz z sączkiem przenosi się do kolby Erlenmeyer'a na 600 cm^3 i dodaje 250 cm^3 wody dystylowanej, 50 cm^3 1/10 $n-KMnO_4$ i 40 cm^3 50% H_2SO_4 . Zawartość kolby utrzymuje się w temperaturze 50 — 60° około 1 godziny (do zupełnego rozpuszczenia $K_3Co(NO_2)_6$), wstrząsając od czasu do czasu. Następnie oziębia się do temperatury pokojowej, dodaje 2 — 3 g KJ , kolbę zamyka się korkiem i wstrząsa do rozpuszczenia MnO_2 . Wydzielony jod miareczkuje się 1/10 $n-Na_2S_2O_3$, dodając pod koniec miareczkowania skrobi.

$KMnO_4$ utlenia tylko $5\frac{1}{2}$ grupy NO_2 , $\frac{1}{2} NO_2$ zostaje utlenione przez kobalt, który z trójwartościowego w związku $K_3Co(NO_2)_6$ przechodzi w dwuwartościowy.

Obliczanie wyników. Procentową zawartość kobaltu w zbadanej próbce oblicza się ze wzoru:

$$\% Co = 100 \cdot 0,0005361 (a - b) : c$$

gdzie a jest to liczba cm^3 dodanego $KMnO_4$, b — liczba cm^3 zużytego $Na_2S_2O_3$, c — ciężar próbki, wziętej do analizy, w gramach.

Sprawdzenie metody.

Serja I.

Powyższą metodę sprawdzono, oznaczając kobalt w roztworze chemicznie czystego $Co(NO_3)_2$ Merck'a. 1 cm^3 roztworu zawierał 0,001835 g Co .

Liczba cm^3 roztworu użyt. do analizy	Zawartość Co w g	Liczba cm^3 1/10 $n-KMnO_4$	Liczba cm^3 1/10 $n-Na_2S_2O_3$	Znaleziono Co w g
10,0	0,01835	50,0	15,70	0,01839
10,0	0,01835	50,0	15,75	0,01836

Serja II.

Do 10 cm^3 powyższego roztworu $Co(NO_3)_2$ dodano roztwór chlorku żelazowego niezawierający kobaltu. Ilość dodanego $FeCl_3$ odpowiadała 0,5 g żelaza.

Liczba cm^3 roztworu użyt. do analizy	Zawartość Co w g	Ilość dodanego Fe w g	Liczba cm^3 1/10 $n-KMnO_4$	Liczba cm^3 1/10 $n-Na_2S_2O_3$	Znaleziono Co w g
10,0	0,01835	0,5	50,0	15,80	0,01833
10,0	0,01835	0,5	50,0	15,90	0,01828

Serja III.

Wzięto do analizy stal angielską o składzie (według załączonego świadectwa):

Fe — 73,67% V — 0,791% Si — 0,187% Cu — 0,058%
 W — 16,21% C — 0,695% Mn — 0,101% Mo — 0,048%
 Cr — 3,01% Ni — 0,44% S — 0,075% As — 0,01%

Zawartość kobaltu, zależnie od metody oznaczania, podana była w następujących granicach:

Oznaczona metodą octanową	4,59 — 4,98%
„ „ cyjanometryczną	4,62 — 4,74%
„ „ nitrozobetanaftolową	4,60 — 4,99%
„ „ fosforanową	4,59 — 4,90%
„ „ elektrolityczną	4,52 — 4,98%

Poniżej podane są wyniki oznaczeń kobaltu w tej stali zapomocą metody miareczkowej:

Ilość stali użyta do analizy, w g	Liczba cm^3 1/10 $n\text{-KMnO}_4$	Liczba cm^3 1/10 $n\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Znaleziono kobaltu	
			w g	w %
0,5	50,0	6,40	0,02337	4,67
0,5	50,0	6,40	0,02337	4,67
0,5	50,0	6,50	0,02332	4,66
0,5	50,0	6,20	0,02348	4,70
0,5	50,0	6,20	0,02348	4,70
0,5	50,0	6,30	0,02343	4,69

RÉSUMÉ.

On précipite le cobalt de sa solution acidifiée par l'acide acétique à l'aide d'une solution de nitrite de potassium. La précipitation de nitrite cobaltico-potassique de la formule $\text{K}_3\text{Co/NO}_2/6$ est complète après quelques heures de repos. Le précipité filtré et lavé est dissous dans une solution acidifiée de KMnO_4 . On y ajoute quelques grammes de KJ et on titre l'iode libéré à l'aide de 1/10 N solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Cette méthode a l'avantage d'être rapide et simple. N'exigeant pas l'élimination d'autres métaux elle peut être appliquée aux déterminations de cobalt dans les aciers.

Teorja racjonalnej deflegmacji i jej najważniejsze zastosowania

Theorie de la condensation fractionnée et quelques applications actuelles de cette théorie

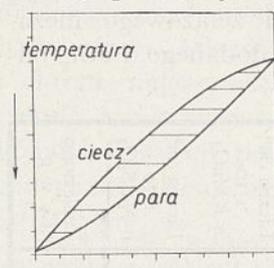
Pof. Cz. GRABOWSKI

Nadeszło 3 lipca 1932

1. Równowaga fizyczno-chemiczna w aparatach rektyfikacyjnych.

Zasadnicze zjawiska, jakie zachodzą w aparatach rektyfikacyjnych, z łatwością możemy objaśnić sobie na przykładzie układu dwuskładnikowego przy pomocy jednej z metod graficznych, które już niejednokrotnie omawiane były na łamach naszego czasopisma.

Według metody stale stosowanej w zakładzie maszynoznawstwa ogólnego i chemicznego Politechniki Warszawskiej podstawę teoretyczną rektyfikacji stanowi wykres równowagi pomiędzy fazą ciekłą i fazą gazową



Rycina 1.

w postaci na rysunku 1 podanej. Na osi poziomej w kierunku od lewej strony ku prawej (→) odkładamy stężenia molowe względnego¹⁾ składnika łatwiej wrzącego (np.

¹⁾ T. j. liczbę moli jednego składnika w jednym molu mieszaniny (mol/mol).

benzenu w mieszaninie C_6H_6 i C_7H_8 , azotu w mieszaninie N_2 i O_2), w kierunku odwrotnym (←) stężenia składnika trudniej wrzącego (tolenu lub tlenu). Na osi pionowej odkładamy temperatury, przyjmując wzrost temperatury na dół, t. j. analogicznie do wzrostu temperatury pomiędzy deflegmatorem i kotłem destylacyjnym.

Ciecz wrząca w kotle składać się powinna prawie wyłącznie ze składnika o wyższym punkcie wrzenia; rektyfikat, który uchodzi z deflegmatora do ostatecznego skraplacza, zawiera składnik bardziej lotny. Więc niezależnie od spadku ciśnienia pomiędzy kotłem i skraplaczem (spowodowanego oporami hydraulicznymi na półkach, które w sumie wynoszą mogą do $0,2 \text{ kg/cm}^2$) temperatura w kotle jest wyższa niż w deflegmatorze (co zresztą wynika z wykresu).

Stężenia fazy ciekłej i odpowiedniej fazy gazowej, która z fazą ciekłą znajduje się w równowadze w pewnej określonej temperaturze i pod określonym ciśnieniem, dadzą nam dwie krzywe — lewą dla cieczy, prawą dla pary. W celu ułatwienia konstrukcji wymienionych krzywych, wykreślamy je zwykle dla pewnego średniego ciśnienia, panującego w aparacie²⁾ i dla tego wymienione krzywe mo-

²⁾ Wprowadzenie pewnej (wprawdzie niezbyt dokładnej) poprawki na wyżej wspomniany spadek ciśnienia nie przedstawia żadnych trudności.

zemy traktować jako izobary. Pole na lewo od krzywej cieczy wrzących będzie polem dla składów cieczy w temperaturach niższych od temperatur wrzenia pod założonym ciśnieniem. Pole na prawo od krzywej pary nasyconej będzie polem pary przegrzanej. Równowagę pomiędzy cieczą i parą wyrażają kreski poziome pomiędzy krzywymi (a więc izotermi). Pole pomiędzy obiema krzywymi odpowiada mieszaninie cieczy z parą³⁾. Kreski na rysunku 1 podane odpowiadają równowadze fizyczno-chemicznej pomiędzy cieczą i parą w deflegmatorze, na półkach t. zw. „teoretycznych” i w kotle dystylacyjnym.

W wypadkach, gdy do układu dwuskładnikowego stosować możemy prawo Raoult'a (np. dla mieszanin C_6H_6 i C_7H_8 , o, p, m C_8H_9 , N_2 i O_2), wyżej wymienione wykresy sporządzić możemy z łatwością. Oznaczmy stężenia molowe względne w cieczy n i n_1 , w parze m i m_1 , odpowiednie prężności w badanej temperaturze f i f_1 , ciśnienia cząstkowe p i p_1 , wreszcie ciśnienie sumaryczne $p + p_1 = P$. Wtedy według prawa Raoult'a $p = fn$, $p_1 = f_1 n_1$ ($n + n_1 = 1$); z drugiej strony według prawa Avogadry $p : P = m$, więc $fn = Pm$, skąd $n : m = P : f$ (i)

Jeżeli znana jest zależność funkcyjna pomiędzy temperaturą a prężnością pary każdego z omawianych składników (przynajmniej w granicach temperatur wrzenia tych składników pod średnim ciśnieniem P panującym w kolumnie), to na podstawie równania (i) wykres równowagi fizyczno-chemicznej pomiędzy cieczą i parą sporządzamy w sposób na rysunku 2 podany. Rysunek ten składa się z czterech ściśle związanych ze sobą wykresów.

Wykresy I i II po bokach umieszczone są to krzywe prężności par I toluenu, II benzenu (w układzie $f-t$). Spółrzędnymi wykresu III są prężności par, wydzielających się z cieczy dwuskładnikowej i stężenia molowe względnie składników w parze i cieczy. Na wykresie tym przeprowadzamy izobarę odpowiadającą średniemu ciśnieniu P_m , pod którym zachodzi wrzenie naszych roztworów. W obrębie tego ciśnienia (na podstawie krzywych I i II) ustalamy szereg izoterm (np. dla $t = 90^\circ$, $t' = 100^\circ$), które przetną naszą izobarę w punktach a , a' , a'' . Punktom tym odpowiadają stężenia molowe względnie benzenu w cieczy n , n' , n'' i t. d. Dla punktów tych na podstawie równania (i) wyznaczamy punkty b , b' , b'' , którym odpowiadają stężenia molowe względnie benzenu w parze m , m' , m'' i t. d.

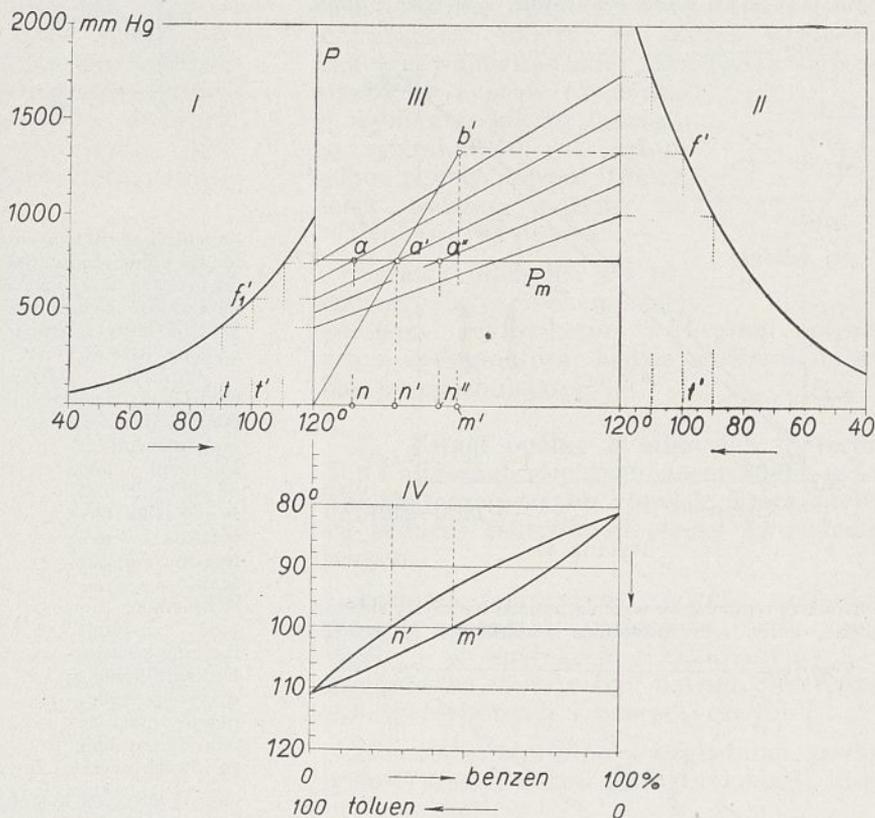
Mając teraz szereg odpowiadających sobie punktów a i b , a' i b' , a'' i b'' i t. d., którym odpowiadają stężenia molowe względnie benzenu w cieczy (n, n', \dots) i w parze (m, m', \dots), możemy już wykreślić poszukiwaną izobarę; powinniśmy

tylko zdawać sobie dokładnie sprawę, jakim temperaturom (wziętym z wykresów I i II) odpowiadają punkty a i b . Izobara taka na wykresie IV podana składać się będzie z dwóch krzywych — jednej dla cieczy, drugiej dla pary — wykreślonych w układzie $t-n$. A zatem na wykresie IV punkty przecięcia się izoterm (t. j. prostych poziomych) z owymi krzywymi określą nam, jaki będzie skład cieczy wrzącej n w temperaturze t pod ciśnieniem P_m i jaki będzie skład pary m , która w warunkach tych z cieczy się wydziela.

Jak widzimy, wykonanie wykresu IV nie przedstawia żadnych poważnych trudności, gdy ciecz podlega prawu Raoult'a. Specjalne ułatwienia dała nam metoda molowa obliczenia stężeń. O ile na osi poziomej odłożymy stężenia molowe względne, to (jak to wynika z termodynamicznego dowodu prawa Raoult'a) izoterma na rysunku 2 III pokazana będzie linią prostą. Gdybyśmy jednak stężenia molowe zastąpili stężeniami gramowymi, to z łatwością mogliśmyby wprowadzić wzór izotermi, która okazała by się hyperbolą, co znacznie utrudniłoby nasze zadanie (rysunek 3).

Na rysunku 4 podany został analogiczny wykres dla mieszaniny cieczy o bardzo bliskich punktach wrzenia, a mianowicie dla mieszaniny o i p-ksylenów, a na rysunku 5 dla p i m-krezoli pod ciśnieniem 760 mm Hg.

Wyżej podane były przykłady wykresów dla układów podlegających prawu Raoult'a.



Rycina 2.

Nieco odmienny charakter posiadają wykresy dla mieszanin, temu prawu nie podlegających, n.p. dla alkoholu etylowego i wody pod ciśnieniem 760 mm Hg (rysunki 6 i 7)⁴⁾.

³⁾ Podobnie do analogicznego pola na wykresach termodynamicznych $p-v$ i $T-S$.

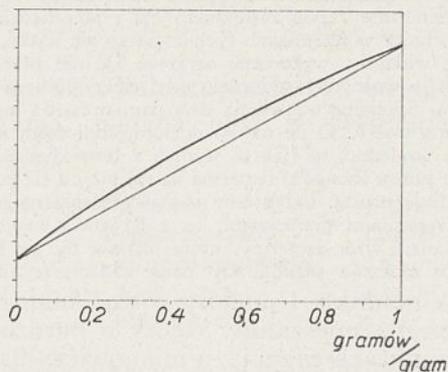
⁴⁾ Patrz: „Technika gorzelnicza 1926. Cz. Grabowski i Ign. Nowakowski. „Oświetlenie graficzne zjawisk podczas rektyfikacji wodnych roztworów alkoholu etylowego”.

Wykresy te obliczone zostały na podstawie równania

$$p = kfn \dots \dots \dots (2)$$

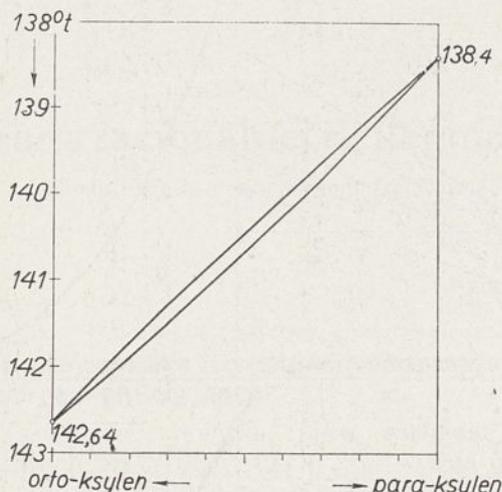
w którym współczynnik empiryczny k ustalony został na podstawie prawa Doroszewskiego.

Dla mieszanin azeotropowych wykres równowagi składu



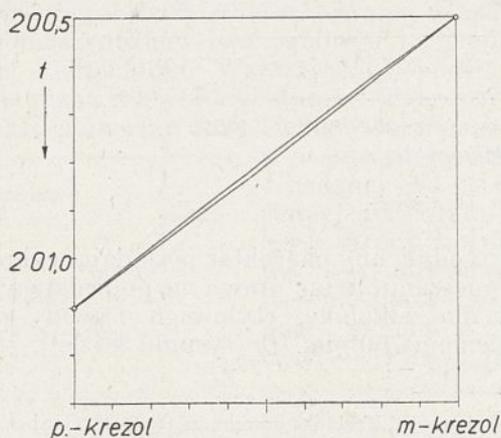
Rycina 3.

się z dwóch wykresów (rysunek 7) stykających się ze sobą w punkcie azeotropowym. Pierwszy (I) przypomina wykresy normalne n. p. na rys. 1—2 podane, z tą tylko różnicą,



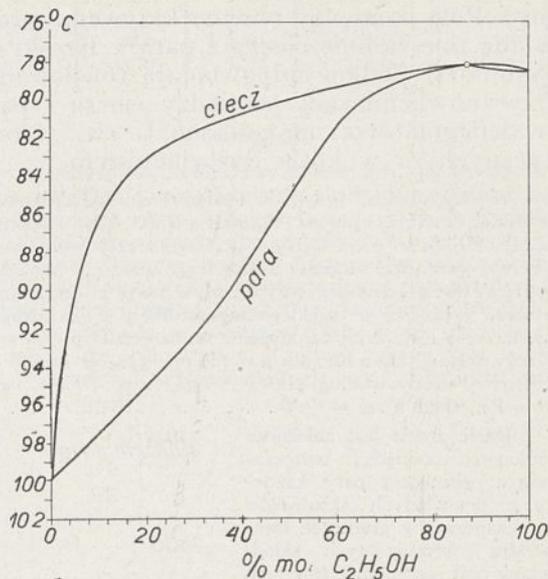
Rycina 4.

że najniższą temperaturę wrzenia posiada nie czysty składnik bardziej lotny, lecz mieszanina azeotropowa (o stężeniu



Rycina 5.

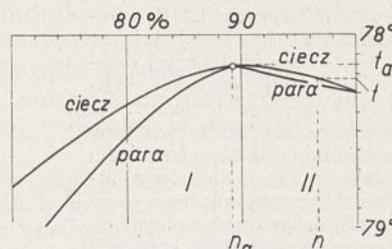
składnika bardziej lotnego n_a). W punkcie tym skład cieczy i skład pary są jednakowe ($n_a = m_a$). Wykres drugi posiada kształt odwrotny. Na tym drugim wykresie składnik o niższym punkcie wrzenia (n.p. C_2H_6O w mieszaninie alkoholu z wodą) posiada stężenia wyższe, niż w punkcie azeotropowym ($n > n_a$) w temperaturach wyższych od temperatury azeotropowej ($t > t_a$). Z wykresu tego widać, że w obszarze tym składnik o wyższym punkcie wrzenia (w naszym przykładzie H_2O) staje się bardziej lotnym od składnika posiadają-



Rycina 6.

cego niższy punkt wrzenia i dystalować będzie przez deflegmator do odbieralnika (dokąd dojdzie, rozumie się, nie w stanie czystym, lecz w wypadku idealnym granicznym w postaci mieszaniny azeotropowej), a składnik, który normalnie jako bardziej lotny traktujemy, zbierać się będzie w kolkbie lub w kotle dystalacyjnym.

Prof. Ign. Rabcewicz-Zubkowski⁵⁾ podał metodę rozdzielania dwuskładnikowych mieszanin azeotropowych za pomocą dystalacji pod różnemi ciśnieniami, gdyż od ciśnienia zależy nie tylko temperatura wrzenia lecz również i stężenie $n_a = m_a$. Wymienioną metodę zrozumieć możemy z łatwością, jeżeli przebieg dystalacji proponowany przez autora rozpatrzmy na dwóch wykresach typu podanego na rysunku 7.



Rycina 7.

Wykresy wyżej podane posiadają kształt podobny do wykresów równowagi pomiędzy fazą ciekłą i fazą stałą dla stopu dwóch metali⁶⁾.

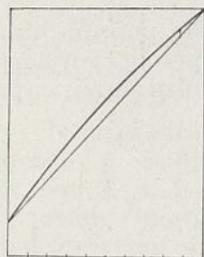
W literaturze amerykańskiej (a w ostatnich czasach i w niemieckiej⁷⁾ spotykamy

⁵⁾ Roczniki chem. 12. 568, (1932).

⁶⁾ Patrz prof. W. Świętośławski. Chemia fizyczna II, str. 304.

⁷⁾ K. Thormann. Destillieren und Rektifizieren (str. 58 i następane).

wykresy równowagi pomiędzy fazą ciekłą i gazową w formie uproszczonej (rysunek 8). Z wykresu takiego wyeliminowane zostały temperatury; na osi poziomej odkładamy stężenia fazy ciekłej, na osi pionowej — stężenia fazy gazowej; krzywa wyraża nam zależność



Rycina 8.

między stężeniami składnika w obu fazach w stanie równowagi. Jeżeli jednak na osi poziomej odkładać będziemy również stężenia tego samego składnika w parze, to dla fazy gazowej otrzymamy linię prostą pod kątem 45°.

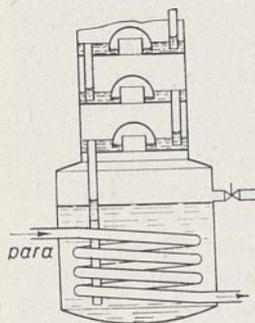
Wykres amerykański, jak widzimy, posiada kształt bardziej prosty niż wykresy przez nas stosowane, lecz w wypadkach, gdy należy brać pod uwagę temperatury, panujące w aparacie, wykres ten wymagałby zastosowania wykresu pomocniczego w celu wykazania zależności pomiędzy temperaturą i składem jednej z faz.

Ogólnie przyjęta teoria rektyfikacji oparta została na założeniu, że pomiędzy cieczami i parami, przepływającymi przez aparat rektyfikacyjny, ustala się równowaga fizyczno-chemiczna w poszczególnych miejscach zetknięcia się tych faz. A zatem w rozważaniach teoretycznych nad zjawiskami, jakie zachodzą w kolumnie rektyfikacyjnej, zakładamy:

1) Że wymieniona równowaga panuje w kotle dystylacyjnym, a więc przy rektyfikacji ciągłej mamy równowagę fizyczno-chemiczną pomiędzy cieczą wyczerpaną i parą wydzielającą się z kotła, a przy rektyfikacji perzodycznej — równowagę pomiędzy cieczą pozostającą w kotle i wyżej wymienioną parą.

2) W rozważaniach teoretycznych przyjmujemy, że równowaga taka panuje pomiędzy fazami ciekłą i gazową, uchodzącymi z teoretycznej półki w kolumnie, t. j. pomiędzy odciekem, spływającym na półkę niżej leżącą (t. zw. „flegmą”) i parami, uchodzącymi na półkę wyższą.

3) Wreszcie przyjmujemy, że równowaga ustala się również i w deflegmatorze pomiędzy odciekem, powracającym do kolumny (t. zw. „flegmą”) i rektyfikatem, który z deflegmatora idzie do skraplacza.

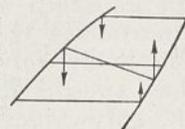


Rycina 9.

Z trzech tych założeń za najbardziej zgodne z rzeczywistością uważać należy założenie pierwsze. Na powierzchni cieczy w kotle dy-

stylacyjnym możemy mieć równowagę pomiędzy fazą ciekłą i fazą gazową, lecz równowaga taka ustali się tylko wtedy, gdy skład cieczy, spływającej do kotła z dolnej półki kolumny (rysunek 9) wpływa bardzo nieznacznie na przeciętny skład cieczy w kotle. Będzie to wtedy, gdy albo skład ten różni się nieznacznie od składu cieczy wyczerpanej⁹⁾, albo też kocioł posiada znaczne wymiary. W każdym jednak razie założenie teoretyczne o równowadze fizyczno-chemicznej pomiędzy fazami w kotle dystylacyjnym nie odbiega zbyt daleko od prawdy.

Natomiast na półkach kolumny rektyfikacyjnej nie mamy zupełnie warunków, by równowaga fizyczno-chemiczna pomiędzy fazami opuszczającymi półkę ustalić się mogła. Na półkach dzwonowych (rysunek 9) skład cieczy zmienia się w miarę przepływu tej cieczy w kierunku poziomym, a zatem i skład pary w różnych punktach powierzchni musi być różny i nie odpowiada flegmie, spływającej na półkę niżej położoną. Dla tego też przypuszczać należy, że skutek użyteczny frakcjonowania na takiej półce będzie słabszy, niż by to z praw równowagi wynikało, jak to widzimy na rysunku 10. A zatem tylko pewien zespół takich półek uważać możemy za półkę teoretyczną.



Rycina 10.

Sprawa odchyłeń od równowagi fizyczno-chemicznej pomiędzy rektyfikatem i flegmą, spływającą z deflegmatora, będzie głównym tematem pracy niniejszej¹⁰⁾.

2. Uwagi ogólne o bilansach materiałnych i bilansach cieplnych stosowanych w badaniach teoretycznych zjawisk, które zachodzą podczas rektyfikacji cieczy dwuskładnikowych.

Badania teoretyczne zjawisk, zachodzących w aparatach przemysłu chemicznego wogóle i w aparatach rektyfikacyjnych w szczególności, oparte być powinny na bilansach materiałnych i energetycznych¹¹⁾.

Bilanse materiałne uwzględniać powinny ilości wszystkich składników¹²⁾, które

⁹⁾ Różnica ta będzie tem większa, im mniej półek mamy w kolumnie, a zatem im silniejsza musi być deflegmacja, a więc równocześnie więcej cieczy (w przeliczeniu na jednostkę cieczy surowej zasilającej aparat) powraca do kotła dystylacyjnego.

¹⁰⁾ W czasopiśmie amerykańskim Ind. Eng. Chem. 19. 747 (1929) E. V. Murphree oblicza stosunek liczby półek teoretycznych do liczby półek rzeczywistych.

¹¹⁾ T. j. na prawach zachowania materji i energii.

¹²⁾ Pojęcie składnika w danym wypadku będzie identyczne z pojęciem składnika w regule faz.

⁸⁾ Patrz Przemysł chem. 12. 107 (1 928.)

biorą udział w przemianach fizyczno-chemicznych badanego zjawiska. Bilanse energetyczne¹³⁾ najczęściej sprowadzają się do bilansów cieplnych, które w wielu wypadkach wywierają decydujący wpływ i na charakter ostatecznego bilansu materialnego, z czego jednak często nie zdajemy sobie należytej sprawy.

Tak jedne jak i drugie bilanse otrzymują najprostszą formę wtedy, gdy z całokształtu zjawisk możemy wyeliminować najprostszy wypadek frakcjonowania, t. j. rozkład jednej substancji na dwie części składowe. N.p. w aparatach wyparnych słaby roztwór rozkłada się na roztwór stężony i parę rozpuszczalnika; ciało wilgotne w suszarni rozkłada się na produkt częściowo lub całkowicie wysuszony i na parę (n.p. parę H_2O); ciecz surowa w aparacie rektyfikacyjnym rozkłada się na ciecz wyczerpaną i rektyfikat. Aby wyjaśnić sobie bliżej zjawiska w aparacie rektyfikacyjnym, od aparatu tego oddzielamy w myśli pewną jego część i układamy dla niej bilanse pomiędzy jedną substancją wchodzącą i dwiema substancjami uchodzącymi; n.p. mówimy, że dla górnej części kolumny para unosząca się z pewnej półki rozkłada się na odciek (t. zw. „flegmę”), który na tę samą półkę splywa i na rektyfikat. W podobny sposób dla dolnej części kolumny odciek, splywający na pewną półkę, rozkłada się na parę, która z tej półki się ulatnia i na ciecz wyczerpaną.

Jeżeli ilość moli substancji rozkładanej oznaczymy przez A , ilości moli produktów przez B i C , to otrzymamy pierwsze równanie bilansu materialnego:

$$A = B + C \quad (3)$$

Następnie należy ułożyć bilanse materialne dla każdego z poszczególnych składników. Jeżeli stężenia molowe względne tych składników oznaczymy a, a_1, a_2 i t. d., $b, b_1, \dots, c, c_1, \dots$, to otrzymamy szereg równań typu

$$Aa = Bb + Cc \quad (4)$$

Równań tych możemy ułożyć tyle, ile mamy składników, n.p. n równań, lecz zawsze jedno dowolnie obrane z tych równań będzie rezultatem równania (3) i $n - 1$ równań typu (4), a zatem dla układu dwuskładnikowego należy ułożyć tylko dwa bilanse materialne

$$A = B + C$$

$$\text{i } Aa = Bb + Cc$$

W analogiczny sposób układamy bilans cieplny:

$$Aa' + q_1 = B\beta' + C\gamma' + q_2 \quad (5)$$

gdzie q_1 ciepło wprowadzone do danego aparatu lub do badanej przez nas części tego aparatu, q_2 odpowiednie ciepło odprowadzone, a', β', γ' , zawartości ciepła odpowiednich substancji¹⁴⁾.

Jeżeli w równaniu (5) ciepło pobrane lub oddane przez badany układ przeliczymy na 1 mol jednej z omawianych substancji, n.p. oznaczymy

$$a' + (q_1 - q_2) : A = \alpha,$$

lub

$$\gamma' + (q_2 - q_1) : C = \gamma$$

i t. p., to możemy otrzymać równanie typu

$$A\alpha = B\beta + C\gamma \quad (6)$$

t. j. równanie analogiczne do równania (4).

Odlóżywszy na osi poziomej stężenia molowe a, b, c , na osi pionowej odpowiednie zawartości ciepła α, β, γ ; wtedy współrzędne (a, α) wyznaczają nam punkt A_0 , współrzędne (b, β) — B_0 , (c, γ) — C_0 (ryc. 11).

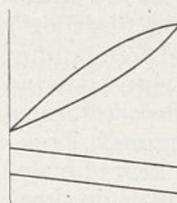
Zrównań (3), (4) i (6) oraz z ryciny 11 wynika

- 1) że punkty A_0, B_0 i C_0 leżą na jednej prostej¹⁵⁾;
- 2) dla stosunku liczby moli produktów $A : B : C$ mamy następujące równanie:

$$C : A : B = (a - b) : (c - b) : (c - a) = \\ = (\alpha - \beta) : (\gamma - \beta) : (\gamma - \alpha) = B_0 A_0 : B_0 C_0 : A_0 C_0 \quad (7)$$

co oznaczone zostało na rysunku.

Na podstawie równania (7) rozwiązywać możemy metodą graficzną szereg zagadnień związanych z teorią rektyfikacji. W tym celu jednak musimy obliczyć zawartości ciepła dla fazy ciekłej i fazy gazowej, odpowiadające krzywom równowagi pomiędzy fazami (ryc. 1, 3, 4) i odpowiednio do tych krzywych wykreślamy krzywe zawartości ciepła, odkładając kalorie na osi pionowej, a stężenia molowe względne na osi poziomej (ryc. 12).



Rycina 11.

Rycina 12.

¹³⁾ O ile w danym aparacie nie stosujemy specjalnie energii mechanicznej lub elektrycznej.

¹⁴⁾ Inaczej „wartości cieplne” lub według nowej terminologii „entalpia” („Wärmeinhalt” lub „Enthalpie”).

¹⁵⁾ Ponieważ $(\alpha - \beta) : (\gamma - \alpha) = (a - b) : (c - a)$

Z termodynamicznego dowodu prawa Raoult'a wynika, że prawo to słuszne jest dla prężności par traktowanych jako gazy doskonałe, dla których entalpia ($i = \alpha'$, β' lub γ') zależy jedynie od temperatury, lecz nie zależy od ciśnienia. Dla tego też konsekwentnie zawartości ciepła w takich parach przyjmować możemy jako równe zawartościom ciepła pary nasyconej w danej temperaturze.

Na równaniu (7) oparta jest metoda graficzna p. Savarit'a, która podana została w Nr. 3, 4, 5 i 6 „Przem. Chem.” r. 1925 w formie zmodyfikowanej. Modyfikacja nasza polega 1) na wprowadzeniu na osi poziomej stężeń molowych względnych zamiast stężeń gramowych wzgl., 2) na uwzględnieniu wykresu równowag (ryciny 1—5).

Metoda amerykańska (obecnie przyjęta w dziełku Thormanna) zakłada, że 1 mol składnika mniej lotnego, skraplając się na półce kolumny, odparowuje 1 mol składnika bardziej lotnego. Założenie to byłoby słuszne wtedy, gdyby krzywe zawartości ciepła cieczy i pary były liniami prostymi równoległymi. Założenie to uwzględnione zostało również w rozdziale 2 pracy naszej w r. 1925 w „Przemysle Chemicznym” drukowanej.

3. Ogólna charakterystyka procesów zachodzących w deflegmatorach.

Para wytworzona na górnej półce kolumny rektyfikacyjnej wchodzi do deflegmatora, w którym część swego ciepła oddaje wodzie lub innej cieczy chłodzącej. Jest to para nasycona, więc oddając swe ciepło, niezwłocznie skraplać się zaczyna, a ponieważ mamy tu do czynienia z układem wieloskładnikowym, więc skropliny będą bardziej bogate w składniki trudniej wrzące, niż pozostała para, a zatem i skład pary stopniowo zmieniać się będzie; para ta stanie się coraz bardziej zasobna w składniki łatwiej wrzące. Zależność pomiędzy składem skroplin i składem pozostałej pary określają nam prawa równowagi fizyczno-chemicznej pomiędzy fazą ciekłą i fazą gazową.

Przebieg deflegmacji najłatwiej objaśnić sobie możemy na przykładzie pary dwuskładnikowej, np. składającej się z benzenu i toluenu. W tym celu skorzystamy z wykresu równowagi fizyczno-chemicznej szczegółowo opisanego w rozdziale I, a mianowicie z obszaru niższych temperatur, w których zachodzi deflegmacja i ostateczna kondensacja. Z wykresu takiego podanego na rycinie 13 widzimy, że w dowolnym miejscu deflegmatora faza gazowa wydziela skropliny bardziej zasobne w C_7H_8 , a pozostała para posiadać będzie skład t. zw. „lepszy”, t. j. zawierac będzie więcej C_6H_6 . Równocześnie widzimy,

że temperatura pary, przechodzącej przez deflegmator, stopniowo będzie opadała¹⁶⁾.

W celu matematycznego ujęcia wyżej opisanego zjawiska zastosujemy równania (3) i (4) w rozdziale 2 podane.

Niech A oznacza ilość moli pary, która w jednostkę czasu dopływa do pewnego obranego przez nas miejsca deflegmatora. Takim miejscem może być pewien poziomy przekrój węzownicy deflegmatora, pewien przekrój jednej lub całego szeregu rurek deflegmatora rurkowego i t. p. Z miejsca tego odpływa C moli pary, gdyż w miejscu tem powstaje A — C skroplin. Niechaj a , b , c będą to stężenia molowe względne benzenu w parze dopływającej, w skroplinach i w parze uchodzącej, α , β , γ odpowiednie zawartości ciepła według równań (5) i (6) (w rozdziale 2 podanych). Jeżeli przyjmiemy ciągłość procesu, to na nieskończenie małej drodze prądu pary (a więc w ciągu nieskończenie krótkiego okresu czasu) ilość skroplin będzie różniczką ilości pary, która przez badane miejsce przepływa, t. j. $= -dA$ ¹⁷⁾,

$$C = A + dA.$$

Równocześnie wartość c będzie się różniła od a o wielkość nieskończenie małą t. j.

$$c = a + da$$

(gdzie $da > 0$; $dA < 0$), a zatem równanie (4) przyjmie postać:

$$Aa = -bdA + (A + dA)(a + da) \quad (8)$$

skąd

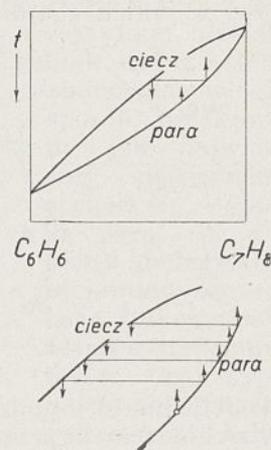
$$-dA : A = da : (a - b) \quad \dots \quad (9)$$

W równaniach tych b oznacza skład cieczy, która z parą o składzie $(a + da)$ znajduje się w równowadze (ryciny 14).

Równanie (4) wyraża nam jedynie bilans materialny tej pierwszej przemiany fizyczno-chemicznej, jakiej podlega para, która przepływa przez deflegmator. Jest ono słuszne dla każdego deflegmatora niezależnie od konstrukcji tego aparatu, ani też od kie-

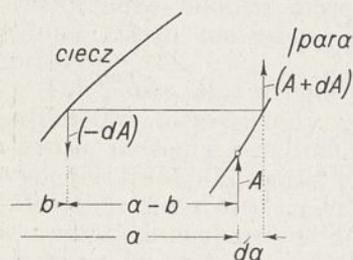
¹⁶⁾ Pod tym względem chłodzenie pary nasyconej wieloskładnikowej różni się od chłodzenia pary nasyconej jednoskładnikowej, dla której chłodzenie takie jest procesem izotermicznym.

¹⁷⁾ W równaniu (3) $B = -dA$.



Rycina 13.

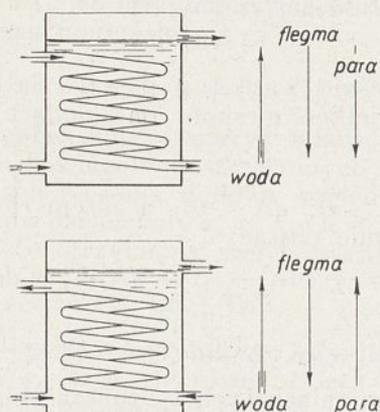
runków pary, flegmy i cieczy chłodzącej. Lecz dalsze przemiany owych pierwszych produktów całkowicie zależą od warunków, w jakich znajdują się świeżo powstałe skropliny. Dla tego też równanie (9) nazywać powinniśmy równaniem pierwszych produktów normalnej stopniowej deflegmacji.



Rycina 14.

Ze względu na sposób chłodzenia deflegmatory podzielić możemy na aparaty z chłodzeniem przeciwprądowym i aparaty z chłodzeniem współprądowym. Ciecz, która chłodzi deflegmator, posiada zwykle kierunek naturalny, t. j. dopływa do deflegmatora z dołu a odpływa z góry¹⁸⁾.

A zatem przez deflegmatory pierwszego typu (t. j. przez deflegmatory z chłodzeniem przeciwprądowym) para przepływa opadając w dół, czyli we współprądzie z flegmą, natomiast w deflegmatorach typu drugiego (t. j. posiadających chłodzenie współprądowe) para unosi się do góry, czyli w przeciwnym kierunku z flegmą, jak to schematycznie pokazano na rycinie 15. O ile zależało by nam głównie na najlepszym wyzyskaniu powierzchni chłodzącej, to typ pierwszy musielibyśmy uważać

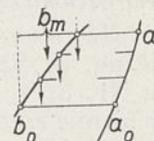


Rycina 15.

za bardziej racjonalny od drugiego. Zobaczymy jednak dalej, że ze względu na skutek frakcjonowania sprawa ta przedstawia się inaczej.

¹⁸⁾ W wypadku przeciwnym w komorze chłodzącej powstać mogą prądy konwekcyjne o kierunku naturalnym: w górnej części komory zbierze się ciecz ogrzana, a zimna ciecz chłodząca opadać będzie na dno i w stanie nieogrzanym opuści chłodnicę. Sprawą tą zajmiemy się bliżej w dalszym toku pracy niniejszej.

Przypuśćmy, że przemiana ujęta równaniem różniczkowym (8) i pokazana na wykresie (rycina 14) powtarza się ciągle na pewnej drodze pary. Jak widzieliśmy wyżej, podczas przepływu przez deflegmator skład pary zmienia się o $da > 0$, t. j. zawartość składnika bardziej lotnego (C_6H_6) w parze wzrasta, a równocześnie skład nowopowstających skroplin zmienia się w tym samym kierunku (t. j. $db > 0$; rycina 16). W rezultacie otrzymamy szereg skroplin o różnym składzie, z których tylko ostatnia porcja posiada skład, odpowiadający równowadze fizyczno-chemicznej pomiędzy cieczą i parą, a mieszanina tych skroplin o średnim składzie b_m będzie mniej zasobna w składnik lotny, niż by to wypadło z równowagi pomiędzy fazą ciekłą i fazą gazową.



Rycina 16.

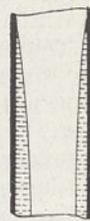
O ile więc skropliny płyną w jednym kierunku z parą, jak to bywa w deflegmatorach z chłodzeniem przeciwprądowym (rycina 15) to produkty deflegmacji dążyć będą do równowagi fizyczno-chemicznej i aczkolwiek równowaga taka może być osiągnięta jedynie w wyjątkowo sprzyjających warunkach, lecz

wskutek wzajemnego oddziaływania tych faz zawartość składnika bardziej lotnego (C_6H_6) we flegmie wzrośnie ($b'_m > b_m$), natomiast zawartość tego składnika w parze spadnie ($c' < c$).

Szybkie silne chłodzenie sprzyjać będzie ustaleniu się omawianej równowagi.

Pamiętać należy, że flegma tworzy się zawsze na powierzchni chłodzącej. Jeżeli powierzchnię tę tworzą rurki pionowe, to spływa ona po ścianach tych rurek, tworząc na nich warstwę rosy w kształcie paraboloidu (przesadnie pokazanego na rycinie 18).

Jest to warstewka bardzo cienka. Według przewidywanych obliczeń wykonanych w r. 1929 w pracy dyplomowej inż. chem. B. Karpińskiego w deflegmatorze do benzolu technicznego (C_6H_6 i C_7H_8) na odległości $1/2$ metra od górnego brzegu rurek pionowych grubość takiej warstewki wynosić może $1/3 - 1/6$ mm zależnie od szybkości przepływu wody w komorze chłodzącej. Obliczenia te wykonane zostały 1) na podstawie teorii normalnej deflegmacji w pracy niniejszej podanej, 2) na podstawie pracy W. Nusselta¹⁹⁾, która podaje teorię przenoszenia ciepła pomiędzy parą nasyconą i metalową ścianką zagrzewacza;

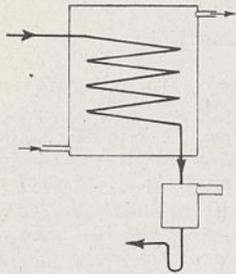


Rycina 18.

¹⁹⁾ Drukowana w Nr. 27 i 28, r. 1916 Z. V. D. I. (i zreferowanej w skróceniu w dziełku prof. M. ten Boscha „Die Wärmeübertragung“, wyd. 2, r. 1927. str. 146.

3) wreszcie na podstawie powiązania teorii prof. Nusselta z dalszym przenoszeniem ciepła w zagrzewaczu²⁰).

Każdy deflegmator ze współprądowym przepływem flegmy i pary posiadać powinien komorę rozdzielczą do oddzielania flegmy od rektyfikatu (rycina 19). Komora taka służyć musi jako łapacz kropelek flegmy, aby nie były one mechanicznie porywane przez rektyfikat.

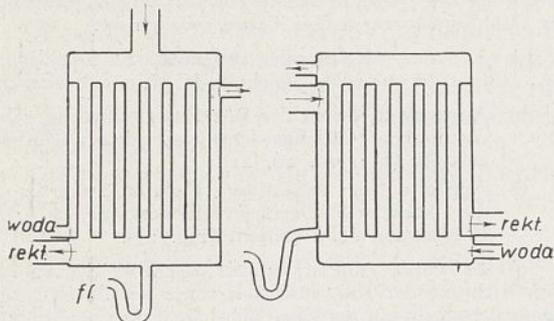


Rycina 19.

W komorach takich możemy mieć warunki sprzyjające ustalaniu się równowagi fizyczno-chemicznej pomiędzy flegmą i rektyfikatem.

N. p. w deflegmatorze z rurkami pionowymi przez które przepływa para (rycina 20), rektyfikat przerywać się musi przez warstwę skroplin, ściekających z rurek. Natomiast deflegmatory, w których para przepływa w płaszczu a ciecz chłodząca w rurkach (rycina 21) posiadają warunki mniej sprzyjające ostatecznemu ustalaniu się równowagi fizyczno-chemicznej pomiędzy flegmą i rektyfikatem. W deflegmatorach takich brak komory rozdzielczej może spowodować to, że wskutek porwania kropelek flegmy przez rektyfikat skład skroplonego rektyfikatu pogorszy się i zbliży do równowagi z flegmą (o teoretycznym składzie b_m).

Warunki, które by najbardziej sprzyjały stopniowemu ustalaniu się równowagi pomiędzy flegmą i parami rektyfikatu, znajdujemy w wężownicach: większe ilości flegmy skroplonej na górnej powierzchni rury, opadając wzdłuż w postaci deszczu, stykają się



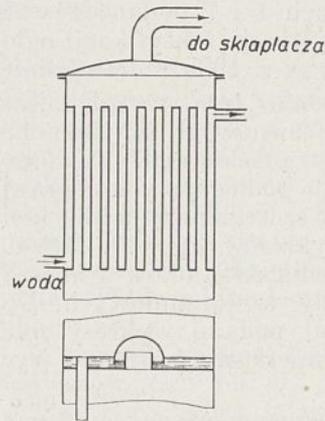
Rycina 20.

Rycina 21.

z uchodzącą nieskroploną parą. Jest to, rozumie się proces odwrotny do normalnego frakcjonowania.

Normalne frakcjonowanie w deflegmatorze osiągniemy jedynie wtedy, jeżeli

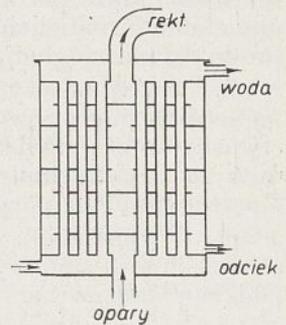
skropliny usuniemy niezwłocznie z pod działania pozostałych uchodzących oparów, co może być uskutecznione jedynie w deflegmatorach, do których para z kolumny wchodzi z dołu, a rektyfikat uchodzi z góry (rycina 22).



Rycina 22.

Są jednak deflegmatory zbudowane w taki sposób, by flegma na jak największej powierzchni stykała się ze świeżą parą. W takich deflegmatorach mamy wzmożone frakcjonowanie. Do deflegmatorów tego typu należy deflegmator systemu p. Adama Pietrasiewicza, dyrektora „Akwawitu” w Poznaniu, nazwany przez konstruktora analizatorem (na rycinie 23 schematycznie pokazany).

W deflegmatorze tym woda (lub inna ciecz chłodząca²¹) przepływa przez rurki, a para uchodząca z kolumny wchodzi do komory z dołu. Komora parowa (umieszczona w płaszczu) posiada skomplikowaną konstrukcję: konstruktor wypełnił ją szeregiem poziomych talerzy, z których jedne nie dochodzą do ścianek, drugie zaś posiadają otwór pośrodku. W ten sposób para zmuszona jest przebywać długą krętą drogę, stykając się w przeciwnym kierunku z flegmą, która sływa z jednego talerza na drugi. Powoduje to reakcję fizyczno-chemiczną pomiędzy flegmą i świeżą parą, wskutek czego te dwie fazy dążyć muszą do wzajemnej równowagi w sposób podobny (choć znacznie słabszy), jak dążą one do równowagi na półkach kolumny rektyfikacyjnej.



Rycina 23.

Widzimy więc, że ze względu na stopień frakcjonowania deflegmatory podzielić możemy 1) na deflegmatory z frakcjonowaniem normalnym (które odchyła produkty deflegmacji od równowagi fizyczno-chemicznej w kierunku lepszego rozfrakcjonowania), 2) deflegmatory z osłabionym frakcjonowaniem

²⁰) Gazeta Cukrownicza Nr. 32, 45 i 48, r. 1928.

²¹) Zazwyczaj woda ciepła.

dążącym do przywrócenia równowagi fizycznej pomiędzy flegmą i rektyfikatem i 3) deflegmatory ze wzmożonym rozfrakcjonowaniem produktów.

Streszczenie.

1) W rozdziałach 1 i 2 podane zostało streszczenie ogólnej teorii rektyfikacji ogłoszonej przez autora w r. 1925 w tem piśmie.

2) W streszczeniu tem uwzględniono specjalne wykresy równowagi fizyczno-chemicznej pomiędzy fazą ciekłą i gazową cieczy dwuskładnikowych podlegających prawu Raoult'a oraz podano szczegółową metodę konstruowania tych wykresów (ryc. 2). Metoda ta wymaga, by stężenia składników w mieszaninie wyrażone były w % molowych. Po między przykładami podano wykresy mieszanin o bliskich temperaturach wrzenia (ryc. 3 i 4).

3) Wykresy te uzupełniono wykresem roztworu azeotropowego C_2H_6O i H_2O (podanym przez autora w 1926 r. w czasopiśmie „Technika gorzelnicza” (Warszawa) i zwrócono specjalną uwagę (ryc. 6) na charakter zjawisk azeotropowych.

4) Wyjaśniono charakter odchyień od równowagi fizyczno-chemicznej na półkach kolumny rektyfikacyjnej (ryc. 10).

5) Podano ogólne zasady układania bilansów cieplnych i materjalnych w zastosowaniu do zjawisk, jakie zachodzą w aparatach rektyfikacyjnych.

6) Wyprowadzono (ryc. 14) ogólnie znane równanie (9), zwracając uwagę, że wyraża ono bilans materjalny jedynie pierwszych produktów normalnej stopniowej deflegmacji.

7) Deflegmatory podzielić można nie tylko na deflegmatory ze współprądem i przeciwprądem chłodzeniem pary, lecz również na deflegmatory ze współprądem i przeciwprądem pary i flegmy.

8) Wyjaśniono, że ze względu na sposób zetknięcia się pary i flegmy deflegmatory podzielić można na trzy typy:

a) aparaty z normalną stopniową deflegmacją, które pracują jedynie według równania (9) (ryc. 22),

b) aparaty w których flegma dąży do równowagi fizyczno-chemicznej z rektyfikatem (ryc. 19, 20, 21),

c) aparaty ze wzmożonym frakcjonowaniem, np. deflegmator patentowany syst. A. Pietrasiewicza (ryc. 23).

9) Zwrócono uwagę na naturalny kierunek cieczy chłodzącej deflegmator i na sposób tworzenia się warstwy skroplin na powierzchni pionowych rurek deflegmatora (ryc. 18).

ZUSAMMENFASSUNG.

Theorie der rationellen Dephlegmation

1) In den Abschnitten 1 und 2 wird eine zusammenfassende Darstellung der allgemeinen Theorie der Rektifikation gegeben, wie sie vom Verfasser im Jahre 1925 angegeben worden ist. (Przemysł Chem. 9. 45 . . . (1925).

2) In dieser Darstellung wurden besonders die Kurven berücksichtigt, welche das physiko-chemische Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der dampförmigen Phase binärer Flüssigkeitsgemische, die dem Rault'schen Gesetz folgen, wiedergeben.

Es wird eine Methode der Konstruktion solcher Zeichnungen ausführlich angegeben (Fig. 2). Die besagte Methode verlangt es, dass die Konzentrationen der Komponenten in Molprozenten angegeben werden. Unter den Beispielen werden auch Kurven für solche Mischungen angegeben, deren Komponenten nahegelegene Siedepunkte aufweisen (Fig. 3 u. 4).

3) Diese Kurvenbilder wurden durch eine graphische Darstellung der Verhältnisse bei einer azeotropischen Mischung (Alkohol-Wasser) ergänzt¹⁾ und es wurde den Erscheinungen der Azeotropie besondere Aufmerksamkeit geschenkt (Fig. 6 u. 7).

4) Es wurde das Wesen der Abweichungen vom physikalisch-chemischen Gleichgewicht auf den einzelnen Böden der Rektifikationskolonne aufgeklärt (Fig. 10).

5) Es wurden die allgemeinen Grundsätze der Aufstellung von Wärme- und Stoff-Bilanzen bei den in Rektifizierungsapparaten vorkommenden Erscheinungen angegeben.

6) Es wurde (Fig. 14) die allgemein bekannte Gleichung (9) deduziert unter Berücksichtigung des Umstandes, dass diese Gleichung die Stoff-Bilanz nur der ersten Produkte einer normalen stufenweisen Dephlegmation ausdrückt.

7) Eine Einteilung der Dephlegmatoren ist nicht nur möglich in solche mit Gleichstrom- und mit Gegenstrom-Kühlung, sondern auch in solche mit gleich- und gegengerichteter Strömung des Dampfes und des Rückflusses.

8) Es wird klargelegt, dass in betreff der gegenseitigen Berührung des Dampfes und des Rückflusses eine Einteilung der Dephlegmatoren in drei Typen möglich ist:

a) Apparate mit normaler stufenmässiger Dephlegmation, die nur nach Gleichung (9) (Fig. 22) arbeiten.;

b) Apparate in denen der Rückflusses einem physiko-chemischen Gleichgewichte mit dem Rektyfikat zustrebt (Fig. 19, 20, 21).

c) Apparate mit verstärkter Fraktionierung, z. B. die patentierte Dephlegmationskolonne nach A. Pietrasiewicz (Posen) (Fig. 23).

9) Es wurde Aufmerksamkeit geschenkt der natürlichen Richtung der Kühlflüssigkeit sowie der Art wie eine Kondensatschicht auf der Oberfläche der senkrechten Röhren eines Dephlegmatoren entsteht (Fig. 18).

¹⁾ Angegeben vom Verfasser im Jahre 1926 in der Zeitschrift Technika Gorzelnicza (Warschau).

Metoda chromometryczna oznaczenia jonów NO_3'

Le dosage chromometrique des ions NO_3'

JAN WIERCINSKI

Chorzów. Laboratorium Państwowej Fabryki Związków Azotowych

Nadeszło 1 września 1932

Opracowano metodę oznaczania małych ilości jonów NO_3' przez ich redukcję do NH_2OH zapomocą jonów Cr^{++} w roztworze kwaśnym. Zarazem opracowano metodę redukcji NO_2' zapomocą $NH_2CO NH_2$ w roztworze kwaśnym do N_2 , umożliwiającą oznaczanie bezpośrednie azotanu w azotynie sodowym handlowym.

Niżej opisana metoda miała służyć do kontroli analitycznej ruchu fabrykacji azotynu sodowego. Skutkiem tego zwrócono się przede wszystkim w kierunku opracowania metody miarowej, posługującej się zmianą zabarwienia roztworu miareczkowanego jako wskaźnikiem.

W pierwszym rzędzie poddano badaniu warunki oznaczania miarowego jonów Cr^{++} zapomocą jonów Fe^{+++} z użyciem $KCNS$ jako substancji wskaźnikowej. Użyto tu tak stonkowo słabego utleniacza, ponieważ liczono się z koniecznością odmiareczkowania nadmiaru jonów Cr^{++} , użytych do redukcji NO_3' , w obecności związków redukcyjnych jak NH_2OH lub ewentualnie NH_2NH_2 , jako produktów redukcji NO_3' . Ze względu na silne zabarwienie roztworów soli chromowych chodziło o stwierdzenie warunków rozcieńczenia roztworu soli chromowych i stężenia rodanku w tymże roztworze, w których występowałyby wyraźnie i ostro zmiana zabarwienia roztworu Cr^{++} , spowodowana praktycznie dostatecznie małym ($0,05 - 0,1 \text{ cm}^3$ n/20) nadmiarem roztworu Fe^{+++} .

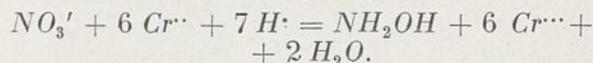
Okazało się, że tym warunkom odpowiada stężenie Cr^{++} nie przekraczające 1/100 gramoatomu Cr w litrze przy stężeniu $KCNS$ nie mniejszym od 10 g $KCNS$ w litrze w roztworze miareczkowanym.

Już wyżej wspomniano, że chodziło o opracowanie metody ruchowej, a więc jak najkrótszej i najwygodniejszej; skutkiem tego badano redukcję roztworów NO_3' o objętości nie przekraczającej $200 - 250 \text{ cm}^3$, w których zatem ilość soli chromowej nie mogła przekraczać 2/1000 — 2,5/1000 gramomola, czyli np. $20 - 25 \text{ cm}^3$ M/10 $CrCl_2$. Większe objętości roztworów przedstawiają większe pojemności cieplne i w ogólności są mniej wygodne w opracowywaniu laboratoryjnym. W następstwie powyższego, licząc się z prawdopodobieństwem zużycia najmniej 4 Cr^{++} na 1 NO_3' obrano stężenie roztworu NO_3' równe M/100 w litrze, mianowicie n/100 — HNO_3 . Roztwór taki z jednej strony daje się jeszcze

dokładnie nastawić, z drugiej zaś niskie jego stężenie umożliwiło wygodne pobieranie próbek roztworu NO_3' z dostateczną precyzją. Miano n/100 — HNO_3 ustalono przez miareczkowanie zapomocą n/100 $Ba(OH)_2$ próbek, zagotowanych i ochłodzonych w strumieniu powietrza wolnego od CO_2 w obecności czerwieni obojętnej (chlorek niesym. dwumetylodwuaminofenazyny) jako wskaźnika.

Z powodu wielkiej łatwości utleniania się roztworów Cr^{++} od O_2 , należy usuwać powietrze z roztworu miareczkowanego przed wprowadzeniem doń roztworu Cr^{+++} . Przeprowadzano to przez wygotowywanie roztworów takich w strumieniu CO_2 zupełnie wolnego od tlenu. Zarazem strumień CO_2 służył do mieszania roztworu w trakcie miareczkowania. Do tego celu najlepiej nadały się naczynia ze szkła „Pyrex”, kształtu walca o średnicy ok. 5 cm i długości 20 — 22 cm, u dołu stożkowo zwężające się przechodzące w rurkę o średnicy wewnętrznej 2 — 3 mm, wygiętą wzdłuż ściany naczynia ku górze i służącą do wprowadzania strumienia CO_2 do roztworu. U góry naczynie również jest zwężone i zakończone krótką szyjką o średnicy ok 2,5 cm. Celem zagrzania roztworu w tym naczyniu, wstawiono je do żelaznego garnka o ścianach wykładanych tekturą azbestową, kształtem i wielkością odpowiadającego naczyniu i ogrzewanego płomieniem palnika gazowego, pod nim umieszczonego.

Po szeregu doświadczeń ustalono, że roztwór jonów NO_3' , zakwaszony kwasem solnym lub siarkowym tak, żeby stężenie kwasu wynosiło najmniej ok 1% w roztworze miareczkowanym (większe stężenie kwasu niema wpływu na wynik oznaczenia), zadany nadmiarem roztworu $CrCl_2$, już po 4 — 5 minutem ogrzewaniu wyżej 60° i ochłodzeniu, odmiareczkowany szybko zapomocą M/20 — Fe^{+++} — wykazywał zużycie 6 Cr^{++} na 1 NO_3' , przyczem ani dłuższe ogrzewanie roztworu, ani zwiększanie nadmiaru Cr^{++} nie powodowało większego zużycia Cr^{++} na redukcję NO_3' . Z powyższego wysnuło wniosek, że w tych warunkach może zachodzić redukcja NO_3' do NH_2OH według równania:



Roztwór NO_3' , w powyższy sposób potraktowany, rzeczywiście wykazał własności

redukcyjne hydroksylaminy. Celem przekonania się o ilościowości powyższego procesu wykonano następujące oznaczenia.

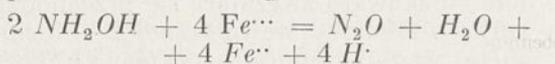
Do 150 cm^3 wody dyst. w wyżej opisanym naczyniu wprowadzano 10 cm^3 $n/100-HNO_3$ o mianie 0,986 i 20 cm^3 około 10% owego kwasu solnego. Puszczano przez roztwór strumień CO_2 , uwalnianego od tlenu w piecykach z miedzią i ogrzewano przez 5 min dla wypędzenia z roztworu powietrza. Następnie wprowadzano 20 cm^3 roztworu $CrCl_2$, odpowiadających 21,3 cm^3 $M/20$ roztworu i badany roztwór ogrzewano w ciągu 5 min do wrzenia. W końcu go ochładzano przez wstawienie naczynia do zimnej wody i po wprowadzeniu 0,5—1 cm^3 nasyconego roztworu $KCNS$ odmiareczkowano szybko nadmiar Cr^{++} zapomocą roztworu $M/20-Fe$ aż do pojawienia się przejściowego oliwkowego zabarwienia.

Otrzymano zużycie cm^3 $M/10-CrCl_2$:
5,84; 5,84; 5,83; 5,95; 5,96; 6,07.

Obliczono zużycie cm^3 $M/10-CrCl_2$:
0,986 · 6 = 5,986.

Średnia różnica = -0,071 cm^3 .

Ilość NH_2OH , powstającej skutkiem redukcji NO_3' , w powyższy sposób przeprowadzonej, oznaczono przez utlenienie NH_2OH zapomocą Fe^{+++} według równania:



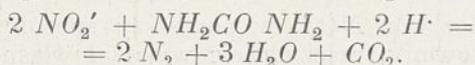
Oznaczenie to wykonano w ten sposób, iż do roztworu NO_3' przygotowanego jak wyżej, zadanego 20 cm^3 roztworu $CrCl_2$ i ogrzewanego w ciągu 5 min do wrzenia, zadawano 10-cioma cm^3 25%-owego roztworu alunu żelazowo-amonowego i ogrzewano w dalszym ciągu przez 10 min . Następnie roztwór ochładzano (nie przerywając przepuszczania przez roztwór CO_2) i potencjometrycznie w nim odmiareczkowano zapomocą $n/10 KMnO_4$ jony Fe^{++} , powstałe przez redukcję Fe^{+++} od NH_2OH i nadmiaru Cr^{+++} . Po odjęciu zużytej ilości cm^3 $n/10-KMnO_4$ od ilości cm^3 $M/10-CrCl_2$, wprowadzonej do roztworu miareczkowanego, powinniśmy tu otrzymać zużycie cm^3 $M/10 CrCl_2$ w stosunku 4 Cr^{+++} na 1 NO_3' .

Otrzymano zużycie cm^3 $M/10 CrCl_2$:
3,91; 3,93.

Obliczono zużycie cm^3 $M/10 CrCl_2$:
0,986 · 4 = 3,944.

Różnice: -0,034 cm^3 ; -0,014 cm^3 .

Bezpośrednie oznaczenie NO_3' w substancji, zawierającej NO_2' jak np. w handlowym azotynie sodowym, umożliwiono przez zbadanie warunków ilościowej redukcji NO_2' do N_2 zapomocą $NH_2CO NH_2$ według równania:



Na podstawie wielkiej liczby oznaczeń stwierdzono, że otrzymuje się wyniki ściśle reproduktywne, jeśli powyższą reakcję przeprowadzi się w następujący sposób:

Do 150 cm^3 wody dyst. w naczyniu wyżej opisanym wprowadza się 20 (lub więcej) cm^3 10%-owego kwasu solnego i 10 cm^3 nasyconego roztworu $NH_2CO NH_2$ (ca. 60%-owy roztwór). Roztwór ten, przepuszczając przez CO_2 , zagrzewa się do wrzenia, poczem do wrzącego roztworu wprowadza się kroplami z szybkością ok 1 kropli na sekundę roztwór azotynu, badanego na zawartość azotanu, o stężeniu NO_2' nie większym od 1 gramojonu NO_2' w litrze, w ilości, zawierającej NO_2' nie więcej niż 1/100 gramojonu NO_2' . Następnie roztwór ogrzewa się jeszcze w ciągu 1—2 min , wprowadza Cr^{+++} w nadmiarze i ogrzewa w ciągu 5 min do wrzenia (lub co najmniej wyżej 60°). W końcu po ochłodzeniu i dodaniu 0,5—1 cm^3 nasyconego roztworu $KCNS$ odmiareczkuje się szybko nadmiar Cr^{+++} zapomocą $M/25 Fe^{+++}$. Zwiększenie stężenia mocznika, wkraplanie roztworu azotynu w ciągu dłuższego czasu i dłuższe ogrzewanie roztworu miareczkowanego po wprowadzeniu roztworu azotynu niema już wpływu na wynik oznaczenia NO_3' . Również i rozcieńczenie badanego roztworu azotynu pozostało bez wpływu na wynik oznaczenia NO_3' .

Powyższą metodę bezpośredniego oznaczenia NO_3' w substancji, zawierającej NO_2' sprawdzono, jak na to wskazuje poniższa tabela wyników, przez oznaczanie w azotynie sodowym $NaNO_2$ metodą Atanasiu'a¹⁾ przez potencjometryczne miareczkowanie roztworem badanego azotynu sodowego określonej ilości $Ce(SO_4)_2$ i przez oznaczenie zawartości N metodą Devard'a. Przy tej sposobności sprawdzono również nadmanganjonometryczną metodę oznaczenia NO_2' w jej najprecezyjniejszej modyfikacji Höega²⁾.

L. p.	%Na NO_2		%Na NO_3	
	Oznaczn. metodą Atanasiu'a	Obł. na podstawie ozn. N metodą Devard'a i ozn. $NaNO_3$ met. chromom.	Oznaczn. metodą Höega	Oznaczn. metodą chromatyczną.
1	97,95	98,01	99,63	1,74
2	97,68	97,70	97,0	1,68
3	97,38	97,50	—	2,35
4	95,35	95,72	97,74	3,50

Ponieważ błąd w oznaczaniu N metodą Devard'a wahał się często w granicach ok 0,25%, a w oznaczaniu $NaNO_2$ metodą Atanasiu'a w granicach 0,1%, zatem powyższe

¹⁾ J. M. Kolthoff i N. H. Furman, Potentiometric Titrations 1931, str. 291.

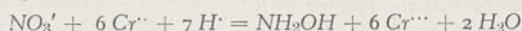
²⁾ Höeg, Z. anal. Chem. 61. (1927) 102.

wyniki oznaczenia $NaNO_3$ ozn. metodą Atanasiu'a i obl. na podstawie ozn. N metodą Devard'a i ozn. $NaNO_3$ metodą chromatyczną możemy uważać za zupełnie zgodne, a co za tem idzie i wyniki ozn. $NaNO_3$ metodą chromatyczną za sprawdzone w granicach błędu eksperymentalnego. Natomiast nadmanganometryczna metoda ozn. $NaNO_2$ dała wyniki błędne i to w większości przypadków znacznie za wysokie, co tłumaczy się przede wszystkim redukcją nadmanganianu od $NaCl$ zawsze w mniejszej lub większej ilości znajdującego się w handlowym azotynie sodowym. Oprócz tego zauwa-

żono również rozkład nadmanganianu z powodu już samego ogrzewania $KMnO_4$ zakwaszonego kwasem siarkowym w warunkach metody Höega.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Zur Bestimmung der Ionen NO_3' wurde eine chromatrische Methode ausgearbeitet, die auf der Reduktion von NO_3' zu NH_2OH nach folgender Gleichung beruht:



2. Es wurden die Bedingungen zur quantitativen Reduktion von NO_3' zu N_2 durch $NH_2CO NH_2$ festgelegt, wodurch eine direkte chromatrische Bestimmung von NO_3' in nitrihaltigen Substanzen wie z. B. in handelsüblichem Natriumnitrit ermöglicht wurde.

Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs-Chimistes de la République Polonaise

Kształcenie inżynierów chemików we Włoszech.

Prof. H. Molinari¹⁾.

Wykształcenie inżyniera chemika w politechnikach włoskich trwa lat pięć. Dwa pierwsze lata obejmują nauki teoretyczne, matematykę, fizykę, mechanikę, i t. d. w której biorą udział wspólnie słuchacze wszystkich wydziałów, tak że właściwy, ale nie zupełny, podział na fachowe wydziały następuje na trzecim roku, wyraźny zaś dopiero na czwartym i piątym. W ten sposób słuchacz politechniki wybiera zawód i specjalność dopiero po otrzymaniu poważnej części ogólnego wykształcenia, gdy już, rzecz jasna, znacznie lepiej określić może swoje powołanie i zdolności.

Politechnika w Medjolanie, uważana za najlepszą we Włoszech, przewiduje dla ostatnich dwóch lat studjów chemicznych program następujący:

Przedmioty wspólne z inż. mechanikami:

Topografia.

Technika konstrukcji.

Maszyny hydrauliczne i ciepłe.

Budowa maszyn.

Technologia i zakł. technolog.

Chemja techniczna.

Ogólna hydraulika.

Metalurgia i górnictwo.

Hygiena przemysłowa.

Przedmioty specjalne dla inż. chemików:

Pracownia chem. technicznej.

Maszynoznawstwo chem. techniczne.

Chemja fizyczna i metalurgia.

Pracow. chem. fizycznej i metalurgji.

Chemiczna technol. ciepła.

Technologia elektrochemiczna.

Chemja barwników.

Chemja rolnicza.

Chemja fermentacyjna.

Podczas ostatnich dwóch lat wykonuje student prace dyplomową, polegającą na projektowaniu zakładu fabrycznego. Projekt taki składa się z wyczerpującego opracowania pi-

semnego pod względem gospodarczym, technicznym, statystycznym i t. p. stosunków w danej gałęzi przemysłu i obszernych kresleń przedstawiających schemat ogólny fabrykacji oraz szczegóły, rozdział pary, wody, prądu, powietrza sprężonego i t. d. w całokształcie i przekrojach, dla wszystkich projektowanych oddziałów fabryki w podziale 1 : 100 i 1 : 50. W opracowaniu pisemnem podać należy wszystkie niezbędne kalkulacje i obliczenia dotyczące budynków, aparatów i urządzeń, zaopatrzenia w parę, wodę i energję. Projekt obejmuje zwykle ok. 10, czasami dochodzi od 15 i 20 arkuszy kresleń.

Projekty prac dyplomowych dotyczą najważniejszych gałęzi przemysłu chemicznego: kwas siarkowy, superfosfat, siarczan miedzi, synteza amonjaku, kwasu mineralnego, gaz świetlny, dystalacja smoly pogazowej, kwasy organiczne, sztuczny jedwab, cukrownictwo, fabrykacja papieru, nitracja, farbiarnia i t. d. zwykle działy przemysłu chemicznego najbardziej rozwiniętego we Włoszech, co pozwala młodemu chemikowi zorientować się podczas praktyk w takich zakładach.

W ostatnim roku nauki wykonuje studjujący prace preparatywne z chemji technicznej związane z badaniami nad opracowywanym problemem i łączące się zwykle z tematem pracy dyplomowej, który równocześnie opracowuje się z punktu widzenia chemicznego, fizycznego i mechanicznego. Do prac powyższych jest przeznaczony zakład chemji technicznej, prowadzony poprzednio przez prof. E. Molinari (zmarł w 1925 r.) obecnie zaś przez prof. M. G. Levi'ego. Zakład ten jest zaopatrzony w wielkie laboratorja i hale z aparaturą techniczną niezbędną dla procesów cieplnych, dystalacji, wysokich ciśnień, fabrykacji gazu świetlnego, w autoklawy, filtrprasy i t. d. Poza tem zakład chemji fizycznej prof. Scarpa rozporządza piecami elektrycznymi i urządzeniami dla technicznej elektrolizy, dającymi możliwość studentom na przeróżne doświadczenia z tej dziedziny przemysłu.

Taki rodzaj przygotowania inżynierów chemików zdaje się dobrze odpowiadać potrzebom przemysłu, gdyż absolwenci znajdują posady nawet w obecnym okresie kryzysowym; przemysłowcy dają im pierwszeństwo nawet przed doktorami nauk technicznych i chemikami z wykształceniem

¹⁾ Chemische Fabrik 5. 385, 1932. — jako ilustracja do wywodów Dr. Micewicza: Przemysł Chem. 17.22. (1933).

Bilans Chemicznego Instytutu Badawczego
na dz. 31/XII 1931 r.

Stan czynny	zł.	zł.	Stan bierny	zł.	zł.
Kasa		3.909,79	Banki:		
Banki:			Bank Angielsko Polski — rk.		
P. K. O. Nr. 13.491	3.402,78		bieżący	8.343,60	
P. K. O. Nr. 149.581	44,31		Śank Gosp. Krajow. — rk.		
Bank Gosp. Krajow. — rk.			pożyczek	216.000,00	
czekowy	686,10		Bank Naftowy — rk. bieżący	<u>2.947,00</u>	227.290,60
Bank Gosp. Krajow. — rk.			Wierzyciele		196.809,34
gwarancyjny	<u>10.000,00</u>	14.133,19	Akcepty		12.000,00
Rachunki zabezpieczające Fun-			Weksle gwarancyjne		19.700,00
dusze Stypendjalne im. ś. p.			Fundusze stypendjalne:		
T. Zwiślóckiego i Fr. Mości-			Im. ś. p. Dr. T. Zwiśló-		
ckiego:			ckiego	46.011,04	
Państw. Bank Rolny — rk.			Im. ś. p. Inż. Fr. Mości-		
czekowy	79,00		ckiego	<u>25.934,72</u>	71.945,76
Państw. Bank Rolny — rk.			Majątek na dz. 1/I 1931 r.	1.507.523,59	
depozytowy Nr. 1	25.868,80		Niedobór za 1931 r.	<u>70.382,12</u>	1.437.141,47
Państw. Bank Rolny — rk.					
depozytowy Nr. 2	<u>45.997,96</u>	71.945,76			
Dłużnicy		74.690,54			
Magazyn		51.698,97			
Zaliczki		3.070,58			
Budowa Warsztatów		20.186,61			
Akcje		708,60			
Centrala Dostaw Aparatury —					
rk. Inwestycyjny		82.956,61			
Centrala Dostaw Aparatury —					
rk. Gwarancyjny		9.700,00			
Ruchomości		266.873,48			
Biblioteka		60.634,05			
Nieruchomości		<u>1.304.378,99</u>			
		<u>zł. 1.964.887,17</u>			<u>zł. 1.964.887,17</u>

Kierownik Biura:

(—) *Mgr. Waclaw Jaworski*

Dyrektor Instytutu:

(—) *Dr. Zenon Martynowicz*

Komisja Rewizyjna:

(—) *Dr. W. Dominik*(—) *Dyr. E. Trepka*(—) *Dr. J. Zawadzki*

uniwersyteckiem. Wykształcenie powyższe jest możliwe praktyczne, o ile tylko nauka szkolna może kształcić praktycznie. Brakuje jednakże wychowawcom jeszcze wielu znajomości praktycznych, np. oswojenia się z wielką aparaturą przemysłową, znajomości organizacji pracy i życia fabrycznego, kontroli ruchu przemysłowego, którą to praktykę i wiedzę nabywa zwykle każdy młody inżynier dopiero na koszt przedsiębiorcy.

Każdy przedsiębiorca chciałby napewno otrzymać młody personel na tyle wyrobiony, aby możliwie bez ryzyka mógł go zatrudniać w swym ruchu fabrycznym. Nie można dla dalszego szkolenia przedłużać lat studjów, ani ograniczać nauki teoretycznej; szkołom wyższym brak również środków i możliwości aby studjujących wprowadzić w ruch fabryczny tak, jakby to było ze wszech miar pożądane dla przyszłej owocnej pracy.

Uwzględniając powyższe braki wykształcenia i potrzeby przemysłu, jeden z wielkich przemysłowców, p. Luigi Ronzoni, powziął zamiar utworzenia instytutu dla do-

kształcania w chemji technicznej, w którym młodzi absolwenci poszerzaliby swoją wiedzę teoretyczną i uzupełniali braki wykształcenia szkolnego, nabywając równocześnie znajomości pracy przemysłowej. Było to zadanie trudne, iak pod względem technicznym i pedagogicznym jak i finansowym. Myślą przewodnią p. Ronzoni'ego bowiem było, aby jego instytut wytwarzał produkty o wysokiej wartości na sprzedaż, dochód z których miał pokrywać koszt utrzymania instytutu, a w ten sposób dla studjujących powstałoby pole do wdzięcznej pracy i specjalizacji.

Instytut Ronzoni jest już czynny od kilku lat. Obejmuje on pracownie, sale wykładowe, oddziały fabryczne, mieszkania i t. d. Młodzi chemicy i inżynierowie chemicy po odbytych ostatecznych egzaminach mogą bezpłatnie zapisywać się do instytutu, niektórzy otrzymują tam wolne mieszkania, inni stypendja, tak, że kandydaci mogą niepodzielnie oddać się pracy w instytucie. Kurs trwa dwa lata, obejmuje on chemję organiczną, farbiarstwo, maszynoznawstwo chemiczne, organizację i statystykę przemysłu chemicznego. Studjujący

Zestawienie wpływów i wydatków Chemicznego Instytutu Badawczego

na dz. 31/XII 1931 r.

W stosunku do Preliminarza Budżetowego na 1931 r.

	Preliminowano zł.	Wydatkowano zł.		Preliminowano zł.	Wpłynęło zł.
Dział I Wielkiego Przemysłu			Dział I Wielkiego Przemysłu		
Nieorganicz.	105.000,00	111.641,97	Nieorganicz.	95.000,00	80.090,00
Dział II Węglowy	136.000,00	164.518,91	Dział II Węglowy	200.000,00	259.474,16
Dział III Analityczny	80.000,00	88.827,18	Dział III Analityczny	75.000,00	48.096,91
Dział IV Naftowy	40.000,00	31.661,85	Dział VI Mieszanek Spirytu-		
Dział V Metalurgiczny	32.000,00	29.304,81	sowych	100.000,00	45.000,00
Dział VI Mieszanek Spirytu-			Subwencje	226.000,00	131.445,90
sowych	56.500,00	27.604,39	Współpraca	40.000,00	133.119,66
Administracja	97.500,00	85.231,76	Czynsz mieszkalny i świad-		
Przemysł Chemiczny	80.000,00	56.352,39	czenia	25.000,00	25.189,11
Koszty techniczne	30.000,00	3.180,94	Dochód z Centrali Dostaw		
Utrzymanie domu mieszkal-			Aparatury	10.000,00	—
nego	25.000,00	24.243,10	Składki członków wspierają-		
Utrzymanie samochodów	25.000,00	24.155,18	cych	7.500,00	3.860,00
Koszty patentowe i licencje	17.500,00	16.779,17	Dochód z patentów i licencji	7.000,00	10.508,82
Procenty i prowizja	15.000,00	28.696,70	Przemysł Chemiczny — prenu-		
Utrzymanie magazynu	15.000,00	14.368,64	merata, ogłoszenia, subwen-		
Biblioteka	10.000,00	9.473,41	cje	50.000,00	33.876,67
Utrzymanie terenów i ogrodów	7.500,00	4.219,69	Przemysł Chemiczny (publika-		
Utrzymanie biblioteki	5.000,00	4.422,46	cje Instytutu)	30.000,00	22.475,72
Konserwacja budynków i insta-			Nieobjęte preliminarzem:		
lacji	5.000,00	4.497,17	Różnice kursowe walut obcych		659,13
Nieprzewidziane wydatki (pro-			Niedobór budżetowy		8.295,31
paganda)	3.500,00	516,20			
Częściowa spłata długów	50.000,00	—			
Przypaganda (publikacje insty-					
tutu)	30.000,00	22.475,72			
Nieobjęte preliminarzem:					
Centrala Dostaw Aparatury		52.427,84			
Akcje — strata kursowa		253,60			
	<u>zł. 865.500,00</u>	<u>zł. 804.853,08</u>		<u>zł. 865.500,00</u>	<u>zł. 802.001,39</u>
Gotówka w Kasie i Bankach			Gotówka w Kasie i Bankach		
na dz. 31/XII 1931 r.		„ 8.042,98	na dz. 1/I 1931 r.		„ 10.894,67
	<u>zł. 865.500,00</u>	<u>zł. 812.896,06</u>		<u>zł. 865.500,00</u>	<u>zł. 812.896,06</u>

w instytucji Ronzoni poświęcają się pewnej specjalności i wykonują prace preparatywne o charakterze technicznym w fabrycznych oddziałach instytutu. Szczególnie uwzględnione są gałęzie przemysłu chemicznego w których przemysł krajowy posiada luki np. barwniki o wysokiej wartości, jak indantrenowe i produkty pośrednie do nich prowadzące, oraz syntetyczne zapachy, do których to produkcji została w instytucji zainstalowana cała nowoczesna aparatura.

Zorganizowanie i finansowanie instytutu w sposób wspomniany powyżej napotkało na wielkie trudności, które jednakże powoli zostały przezwyciężone. Porozumienie osiągnięte pomiędzy instytutem Ronzoni i największą włoską fabryką barwników ACNA, która objęła kierownictwo oddziału barwników na swój koszt, zatrudniając wyłącznie studentów, dało takie zyski, że pokryły one całkowicie koszty utrzymania instytutu. W ten sposób został definitywnie zrealizowany projekt p. Ronzoni i prof. Molinari. Równ-

ześnie politechnika i uniwersytet w Medjolanie objęły dalszy nadzór nad instytutem i wydają jego absolwentom specjalne dyplomy.

Kierownikiem instytutu Ronzoni jest obecnie prof. A. Contardi. Kierunek prac jest przede wszystkim organiczny. Wychowankowie znajdują posady łatwo i za mniej więcej 10 lat przemysł chemiczny we Włoszech będzie rozporządzał sztabem doskonale wyszkolonych chemików i techników.

Powyższy przykład dokształcania inżynierów chemików, do zrealizowania którego odnoszono się poprzednio z wielkim sceptycyzmem, dzisiaj już zupełnie zanikł, jest wyrazem tak niezbędnej ogniwa i związku pomiędzy uczelnią i przemysłem, trudnym do urzeczywistnienia podczas studiów szkolnych, które ułatwia młodym inżynierom chemikom wejście do pracy w przemyśle, przedsiębiorstwom zaś daje pracowników o niezawodnych kwalifikacjach.

Rachunek wpływów i wydatków Chemicznego Instytutu Badawczego

Winien

na dzień 31.XII 1931 r.

Ma

Z ł o t y c h		Z ł o t y c h	
Rk Działu I Wielkiego Przemysłu		Rk Działu II Węglowego	102.701,90
Nieorganicznego	22.763,02	„ Działu VI Mieszanek Spirytu-	
„ Działu III Analicznego	29.743,38	sowych	17.395,61
„ Działu IV Naftowego	31.661,85	„ Utrzymania domu mieszkalnego	946,01
„ Działu V Metalurgicznego	29.108,82	„ Subwencji	131.445,90
„ Utrzymania magazynu	13.164,64	„ Współpracy	133.119,66
„ Akcyj — strata kursowa	253,60	„ Składek Członków Wspierają-	
„ Administracji	85.001,26	cych	3.860,00
„ Kosztów technicznych	3.180,94	„ Różnic kursowych	659,13
„ Czasopisma „Przemysł Che-		„ Funduszu Stypendjalnego im.	
miczny“	21.691,59	ś. p. Fr. Mościckiego—odsetki	
„ Procentów	28.696,70	od 8% Listów Zastawnych	
„ Kosztów patentowych i licencji	6.270,35	Pańscwowego Banku Rolnego	2.098 40
„ Utrzymania terenów i ogrodów	4.219,69		<u>392.226,61</u>
„ Konserwacji budynków i insta-			70.382,12
lacji	4.497,17		
„ Propagandy	516,20		
„ Utrzymania biblioteki	4.422,46		
„ Centrali Dostaw Aparatury	52.427,84		
„ Amortyzacji:			
biblioteki	4.390,88		
nieruchomości	32.425,72		
ruchomości	61.919,04		
	<u>98.735,64</u>		
„ Utrzymania samochodów	24.155,18		
„ Funduszu Stypendjalnego im.			
ś. p. Fr. Mościckiego—wypła-			
cone stypendja	2.098,40		
	<u>2.098,40</u>		
	<u>462.608,73</u>		<u>462.608,73</u>

Kierownik Biura:
(—) Mgr. W. Jaworski

Dyrektor Instytutu:
(—) Dr. Z. Martynowicz

Komisja Rewizyjna:
(—) Dr. W. Dominik
(—) Dyr. E. Trepka
(—) Dr. J. Zawadzki

W sprawie kształcenia młodych chemików.

Bardzo ucieszyła mnie zainicjonowana przez kol. inż. dr. S. Micewicza dyskusja na powyższy temat. Unowocześnienie, dostosowanie do potrzeb naszego kraju programów wydziałów chemii naszych politechnik, uważam za rzecz bardzo ważną i pilną; tembardziej, że zauważyłem w tych programach tendencje raczej przeciwne, to znaczy zmierzające do nadania tym uczelniom kierunku coraz bardziej uniwersyteckiego. Czy np. wprowadzanie osobnego wykładu o pierwiastkach promieniotwórczych jest na Politechnice celowe? Czy inżynierowi-chemikowi nie wystarczy łącznie 3 lub 4 godziny wykładu o tych rzeczach? Czy będzie miał kiedy w praktyce do czynienia z pierwiastkami promieniotwórczymi? Przecież zadaniem Politechnik nie jest wypuszczanie naukowców — badaczy.

W programach kształcenia inżynierów-chemików brak natomiast bardzo ważnej rzeczy: syntezy tych wiadomości, jakie musi posiadać każdy inżynier-chemik idący do przemysłu. Mam tu na myśli naukowe i praktyczne ujęcie wszystkich procesów, jakie w fabrykach chemicznych się przeprze-

wadza; ujęte to jest niemiecką nazwą: „Chemieingenieurwesen”.

Do maszynoznawstwa chemicznego zdaniem moim prócz obznajmienia z budową aparatów przemysłu chemicznego należałoby włączyć wykład o podstawach teoretycznych zjawisk jakie w nich zachodzą, o działaniu poszczególnych aparatów, o ich sprawności i materiale z jakiego są wykonane. Podam tu przykład: proces filtrowania spotyka się prawie że w każdej fabryce chemicznej. Należałoby więc ująć proces filtracji w matematyczne prawa, omówić aparaturę używaną do tego celu, podać z jakich materiałów się ją buduje, obznajmić z wydajnością takich aparatów, prowadzeniem ich i właściwościami.

Drugi przykład: oczyszczanie płynów zapomocą klarowania — zagadnienie, które też spotyka się w wielu fabrykach chemicznych. Jakie są prawa tego osadzania? Jakie są aparaty używane do tego celu? Jaki przepływ zastosować, żeby były najsprawniejsze?

Uważam, że naukę o tych rzeczach należałoby jaknajrychlej wprowadzić do programów naszych Politechnik,

W polskich warunkach, gdzie przemysł chemiczny jest jeszcze słabo rozwinięty, gdzie prócz kilku gałęzi: cukrownictwa, gorzelnictwa, cementownictwa, jest bardzo mało fabryk z jednej jakiejś gałęzi, wytwarzanie specjalistów w poszczególnych działach przemysłu chemicznego jest wysoce niebezpieczne, gdyż szanse znalezienia posady w takiej

właśnie fabryce są znikome. Tego są liczne przykłady. Dlatego właśnie należy położyć nacisk na ogólne inżynierskie wykształcenie z dobrymi ogólnymi podstawami chemji; wtedy każdy z młodych inżynierów łatwo sobie da radę w każdym dziale chemji, do jakiego go los skieruje.

inż. Zygmunt Syrczyński.

Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

Pamięci Profesora **Leona Popielskiego**, znakomitego fizjologa i farmakologa polskiego zmarłego w roku 1920, poświęcony jest zeszyt II i III rocznika 1931 „Kosmosu”. Sam fakt, że w lat dziesięć po śmierci na 19 prac nadesłanych dla uczczenia jego imienia 12 jest pióra autorów zagranicznych wskazuje wystarczająco dobitnie na znaczenie tej postaci w światowym dorobku naukowym.

Politechnika Lwowska, jej stan obecny i potrzeby. Lwów, 1932. Wydano staraniem Grona Profesorów.

Praca zbiorowa przedstawiająca stan, zasługi i braki materialne tej najstarszej w Polsce uczelni technicznej, zbudowanej ongiś na 300, a mieszczącej dziś 3000 studentów.

Dr. Emil Muller. *Chemie und Kontinentales Pateentrecht*. Berlin 1932. Verlag Chemie 156 str. 8. Cena RM .8,—.

Wyjątkowe stanowisko dziedzin chemicznych i pokrewnych w sprawach patentowych wymaga szczególnego ich traktowania pod tym kątem widzenia. Wynalazek chemiczny zawiera prawie zawsze pewne choćby drobne odkrycie naukowe, które według prawa nie może być przedmiotem patentu. Bardzo często chodzi o nową substancję, której jako takiej prawo również patentować nie pozwala. Dochodzi do tego jeszcze szereg innych ograniczeń prawnych odnoszących się do metod analitycznych, do środków spożywczych i używek, do środków leczniczych i sposobów traktowania ciała ludzkiego, zwierząt i roślin. Wszystkie te sprawy w postaci tej w jakiej się ich rozwiązania nasuwają badaczowi t. j. w postaci zrozumienia roli i funkcji składników materialnych i energetycznych danego układu nie nadają się do patentu a w wielu wypadkach i możliwość opatentowania sposobów postępowania, narzucanych przez to zrozumienie, jest również ograniczona. To też szczególnej zručności trzeba, aby przez ten las przeciwności doprowadzić wynalazek do pożądanego patentu.

Problemy te źródłowo omówił autor w swej książce: *Chemie und Patentrecht* wydanej w r. 1928¹⁾. Obecnie omawiana książka to niejako tom drugi tej pracy. Omówiono prawa, jakie stosują: Francja, Holandia, Belgja, Szwajcaria,

Włochy, Austria, Węgry, Polska, Czechosłowacja, Rumunia, Jugosławja, Danja, Norwegja i Szwecja. W wielu wypadkach autor korzystał z współpracy sił miejscowych; w Polsce: Związku Polskich Rzeczników Patentowych.

W opisie stanu prawnego w poszczególnych krajach autor stosuje jednolity na ogół schemat. Cytuje najpierw odnośny tekst ustawy i omawia w formie komentarza stosunki prawne dla pojęć substancji chemicznej, sposobu przemysłowego, materiałów, półproduktów, stopów, metod badania, środków spożywczych, lekarstw wreszcie górnictwa, rolnictwa, leśnictwa i ogólne prawne przeszkody jak np. prawo o dobrych obyczajach. W końcu po krótko podaje formalne wymogi prawne.

Takie jednolite pod względem pojęciowym potraktowanie zagadnienia w ustawodawstwie poszczególnych państw jest bardzo cenne i niezbędne dla jasnego zdania sobie sprawy z położenia patentowego, w szczególności gdy chodzi o wynalazek, który chcemy chronić na arenie światowej. To też obie książki znajdują się z pewnością w rękach wszystkich rzeczników oraz w bibliotekach wszelkich ośrodków pracy twórczej i wyalazczej. Brak jeszcze omówienia praw patentowych, prócz państw pomniejszych, dla świata anglosaskiego, portugalsko-hiszpańskiego i rosyjskiego oraz dla państw zamorskich z Europą nie związanych. Należy więc z pewnością oczekiwać dalszych tomów.

Wiadomości Techniczno Artyleryjskie Nr. 12 i 18: Sprawozdania z prac badawczych sekcji uzbrojenia i sekcji broni chemicznej Politechniki Warszawskiej. Zesz. 1 i 3: 1932. Zawierają: Prof. inż. Płużański Stanisław i inż. Berger R. Zachowanie się materiału przy procesach cieplnych podczas wyrobu pocisków działowych. Dr. inż. Urbański Tadeusz: Z badań nad krusznością materiałów wybuchowych. Dr. inż. Urbański T. i inż. Zacharewicz Jerzy: Badania nad własnościami wybuchowymi izonitroamin Cz. I. Dr. inż. Urbański T. i inż. Wesołowski Tadeusz to samo Cz. II. Dr. inż. Urbański T. i inż. Hackel Juliusz. Badania nad produktami nitracji skrobi.

Wiadomości bieżące

Nouvelle de jour.

Przyczyny i przebieg wybuchu w Neunkirchen. Fachowa gazownicza literatura niemiecka wiele miejsca poświęca opisowi straszliwej katastrofy w Neunkirchen¹⁾, prowadząc gorącą dyskusję nad ustaleniem przyczyn wybuchu. Radca Jacobi, opierając się na wynikach śledztwa, przepro-

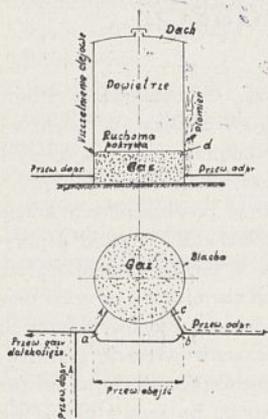
wadzonego przez Nadzorczą Radę Przemysłową w Saarbrücken, i na zeznaniach świadków ujmuje w następujący sposób przebieg wypadku.

Katastrofę wywołał wybuch suchego zbiornika na gaz, zbudowanego przez firmę M. A. N. w 1931 r., który zresztą do czasu katastrofy działał bez zarzutu. Maksymalna pojemność zbiornika wynosiła 120 000 m³. W chwili wybuchu

¹⁾ Przemysł Chem. 13 31. (1929).

zawierał on tylko 15.000 m³ gazu koksowniczego pod ciśnieniem 250 mm słupa wody. Załączony szkic w ogólnych założeniach wyjaśnia konstrukcję zbiornika i plan przewodów.

Gaz fabryczny z koksowni tłoczono wprost do przewodów dalekosiężnych; część jego szła przez przewód ab o średnicy 650 mm na fabrykę. Nadmiar gazu odprowadzano do zbiornika; przytem gaz wprowadzano i pobierano przez przewód przy a. Zasuwa w c była zamknięta na stałe.



Rycina 1.

Wykonanie montażu końcowego spowodowało katastrofę. O godzinie 14-tej trzech „doświadczonych monterów” bez dozoru majstra i inżyniera przystąpiło do dopasowania i uszczelnienia części przewodu ab. W końcowym stadium roboty natrafiono na przeszkodę. Nie można było połączyć flanszy rury obejściowej z flanszą rury doprowadzającej, gdyż ta znajdowała się o 2 cm poniżej pierwszej i pomiędzy nimi wytworzyła się przerwa 2 cm szeroka. Jeden z robotników, spawacz, począł przepalać kabłąk podpory, na której spoczywał przewód ab, żeby go obniżyć. Miejsce pracy znajdowało się w odległości 20 cm od przerwy w rurociągu i — 1,25 m od zasuwy w a. Widocznie zasuwy odcinające w a i b nie były dość szczelne, i w rurze ab wytworzyła się mieszanina wybuchowa gazu z powietrzem, która zapaliła się od iskier przy spawaniu. Nastąpił wybuch wstępny, który rozzerwał zasuwy w a i b i uszkodził przewód odprowadzający przy c. Gaz zaczął uchodzić ze zbiornika i zapalił się czy to, od płomienia fali wybuchowej, czy też od rozżarzonych iskier metalowych. Fala ognia, wysoka na 50, a szeroka na 5 m oblała ścianę zbiornika. Zamknięto dopływ gazu z pieców koksowniczych, ale ognia ugasić nie zdołano, gdyż żar uniemożliwiał dostęp. Właściwy pożar trwał tylko 5 minut. Rozpalone ściany zbiornika spowodowały ulotnienie się i spalenie oleju uszczelniającego, wskutek czego gaz przenikł do przestrzeni pomiędzy ruchomą pokrywą i dachem, wytwarzając mieszaninę wybuchową. Od rozpalonych blach zapaliła się mieszanina — i o godz. 18,05 zbiornik wyleciał w powietrze, rujnąc część huty i 65 domów mieszkalnych. 65 ludzi poniosło śmierć, 100 ciężkie rany, a wiele zostało lekko rannych. Trzej sprawcy katastrofy, chociaż poparzeni i dotknięci wstrząsem nerów, uszli z życiem.

Radca Jacobi, polemizując z innymi fachowcami,

Na dwa tygodnie przed wybuchem przystąpiono do przeczyszczenia przewodu obejściowego, odcinając go zasuwami w a i b. Gaz skierowano drogą okólną przez a, zbiornik i c. Przewód ab częściowo rozebrano, przedmuchiано i przeczyszczono parą wodną. Złożono i poddano spawaniu w częściach uszkodzonych. Roboty spawalne prowadzono w pobliżu zbiornika, jednak ukończono je szczęśliwie na 6 godzin przed wybuchem. Dopiero nieostrożne i, jak widać lekkomyślne,

twierdzi, że wybuch gazu nastąpił powyżej ruchomej pokrywy zbiornika, gdyż główny kierunek fali wybuchowej zaznaczył się zgóry na dół, rzucając pokrywę wdół i częściowo tylko rujnąc przewody sąsiednie, ale nie rozrzucając ich na strony. Tylko ściany boczne zostały rozrzucone na odległość do 400 m. Poniżej ruchomej pokrywy nie mogła się wytworzyć mieszanina wybuchowa, gdyż gaz w zbiorniku znajdował się pod ciśnieniem, a kompresor był zatrzymany na 15 min przed wybuchem; a więc w przewodach nie mogło się wytworzyć podciśnienie, a, co zatem idzie, powietrze nie mogło wtargnąć do zbiornika.

Katastrofa w Neunkirchen spowodować powinna, zdaniem autora, rewizję stanowiska, co do stosowania suchych zbiorników na gaz z ruchomą pokrywą, które są nieodporne na zetknięcie się płomienia ze ścianami zewnętrznymi. W pobliżu tych zbiorników nie powinno się przeprowadzać żadnych prac monterskich, przy których stosowanoby ogień lub istniałaby możliwość wytwarzania się iskier. O ile zachodzi tego potrzeba, przewody należy rozmontować i pracę wykonać poza obrębem zbiornika. Wskazane jest również przy tych pracach używanie młotków z brązu zamiast ze stali. Na razie w prasie fachowej w dalszym ciągu roztrząsa się przyczyny wybuchu — oraz porusza zagadnienie wyższości mokrych zbiorników na gaz nad suchymi. Jan Krzyszkiewicz

DENOG, znak dobroci towaru. Po za zwykłym handlowym znakiem ochronnym, wydawanym przez urząd patentowy tak jak i wzór użytkowy lub patent, posiada ustawodawstwo Rzeszy Niemieckiej jeszcze wytwór nowych czasów: ochronny znak dobroci towaru (Güteschutzzeichen) nadawany przez inny urząd mianowicie „Państwowy Wydział warunków dostawy” (Reichsausschuss für Lieferbedingungen). Dzieje się to przez publikowanie wykazów takich znaków uznanych. Ostatnio i znak DENOG, oznaczający towar znormalizowany, znalazł się w takim wykazie.

Zużycie celulozy bagasy. Bagasa, pozostałość trzciny cukrowej po dializie, odpada w ilości $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ miliona tonn w Ameryce Północnej. Departament rolniczy Stanów Zj. oddaje obecnie do rąk przemysłowców metodę opracowaną przez swych chemików (Lunch i Gross) a polegającą na użyciu taniego kwasu azotowego, który pozwala otrzymać białą papkę celulozową z bagasy, mogąca stanowić surowiec dla przemysłu sztucznych włókien. Metoda polega na moczeniu bagasy w słabym kwasie azotowym w ciągu kilku godzin w średniej temperaturze z następującem jednogodzinnem ogrzewaniem, poczem następuje przemycie i zagotowanie z rozcieńczonym roztworem sody żrącej, co daje delikatną, dającą się bielić papkę celulozową. Praca przebiega więc w naczyniach otwartych, bez wielkiego zużycia ciepła, energii motorycznej i w krótkim stosunkowo czasie.

Regularną produkcję złota podjęto w Boliden w okręgu Västerbotten w północnej Szwecji. Jest tam ruda pirytowa z poważnymi domieszkami siarczków arsenu oraz miedzi i z wysoką zawartością metali szlachetnych. Szczególnie ruda zawierająca arsen jest bardzo bogata i zawiera ponad 80 g Au na t. Fabryki przerabiające budują się w Rönnskär. Liczy się na roczną produkcję 7 t złota. Tak więc jedno z przedsiębiorstw Kruegera, które uważano za stracone, okazuje jednak, że posiada techniczne podstawy istnienia.

1) Gas u. Wasserfach 76. 120, 132, 133, 147 (1933).