

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ROCZNIK 23

ORAZ

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 14

TREŚĆ:

| | |
|--|-----|
| STEFAN BISKUPSKI. O metodzie szybkiego oznaczenia minerałów potasowych w surowcu kałuskim | 197 |
| DR INŻ. JÓZEFA JAŻWIŃSKA. Nowy pogląd na równanie Duhema i prawo Raoult | 207 |
| INŻ. EDMUND KATZ. Zależność równowagi układu olej smarowy—rozpuszczalnik selektywny od ilościowego stosunku obu składników i temperatury procesu | 210 |
| JAN WIERTELAK i MICHAŁ DZIERZGOWSKI. Wpływ czasu i temperatury na ilościowe oznaczenie ligniny metodą kwasu siarkowego | 227 |
| KAZIMIERZ IHNATOWICZ, Synteza kwasów tłuszczowych | 235 |
| K. SARNECKI. Rozpuszczalność w kwasach tlenku glinu zawartego w poszczególnych składnikach glin | 241 |
| Ze Sprawozdań Polskiej Akademii Umiejętności | 244 |

SOMMAIRE:

| | |
|--|-----|
| STEFAN BISKUPSKI. Sur une méthode de dosage rapide des minéraux potassiques dans les sels bruts de Kałusz | 197 |
| DR ING. JÓZEFA JAŻWIŃSKA. Notes sur l'équation de Duhem et la loi de Raoult | 207 |
| ING. EDMUND KATZ. Les déplacements d'équilibre dans le système huile de goudron—solvant sélectif en fonction de la proportion des composants et du régime de température | 210 |
| JAN WIERTELAK i MICHAŁ DZIERZGOWSKI. L'influence du temps et de la température sur les résultats du dosage de la lignine au moyen de l'acide sulfurique | 227 |
| KAZIMIERZ IHNATOWICZ. La synthèse des acides gras | 235 |
| K. SARNECKI. La solubilité dans les acides de l'alumine contenue dans les différents constituants des argiles | 241 |
| Comptes-rendus de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres | 244 |

O metodzie szybkiego oznaczenia minerałów potasowych w surowcu kałuskim

Sur une méthode de dosage rapide des minéraux potassiques dans les sels
bruts de Kałusz

STEFAN BISKUPSKI

Zakład Mineralogii i Petrografii U. J. K.

Nadeszło 4 maja 1939

W badaniach petrograficznych używa się do ilościowego określania budowy skał metod chemicznych i mikroskopowych. W toku rozbiórów chemicznych, zwłaszcza tzw. skał magmowych (granitów i tym podobnych), oznacza się około piętnastu składników, które przeliczone na stosunki molekularne dają możliwość zobrazowania mineralnego badanego elementu. Przeprowadzenie odpowiedniego rachunku przy zastosowaniu zasad stechiometrii nie przedstawia trudności o ile składniki mineralne, wchodzące w skład badanej skały, zostały uprzednio chemicznie dokładnie poznane. Pewne trudności wśród takich obliczeń powstają wówczas, gdy nie przeprowadzono osobnych analiz wyodrębnionych ze skały składników, lecz za podstawę wzięto jedynie jakościowy skład mineralny skały, stwierdzony w badaniach mikroskopowych, oraz ich teoretyczne wzory chemiczne. Jeżeli w takim przypadku część składników okazywałaby zmienność składu chemicznego a poszczególne pierwiastki występowałyby w różnych stosunkach w różnych minerałach, obliczony z wyników chemicznej analizy skały jej skład mineralny dałby wyniki jedynie prawdopodobne. W zagadnieniach petrograficznych wydaje się często ważniejsze zobrazowanie skały pod względem mineralnym niż chemicznym. Wynikła stąd dążność do zastąpienia analizy chemicznej analizą innego rodzaju, któraby podawała wyniki badań bezpośrednio w procentach składników mineralnych zawartych w skale. Takimi metodami, dobrze w ostatnich czasach opracowanymi, są analizy grawimetryczne (za pomocą ciężkich cieczy, szlamowania itp.) oraz mikroskopowe. W niniejszym artykule zajmiemy się wyłącznie analizami mikroskopowymi.

Mikroskopową analizę skał, której początek sięga czasów pierwszej konstrukcji aparatów polaryzacyjnych, przeprowadza się na tle cienkich płytek tzw. szlifów grubości około 30 mikronów. Analiza taka była zrazu wyłącznie jakościowa. W toku badań mikroskopowych wyróżniano na podstawie optycznych cech (reakcyj interferencyjnych w świetle spolaryzowanym) poszczególne składniki mineralne jako odrębne jakości. O ile wymiary badanych składników nie są zbyt drobne, przeprowadzenie w mikroskopie jakościowej analizy skały nie przedstawia już dziś prawie żadnej trudności. Zadanie ilościowej analizy mikroskopowej było w początkach natury technicznej przy czym jak wiadomo dopuszczalne są większe błędy. Powstało ono na tle dążności do szybkiego ilościowego określenia mineralnego składu skały w celu uchwycenia korelacji między tym składem a własnościami technicznymi badanego materiału¹⁾. Tą drogą powstała tzw. planimetryczna analiza skał dla której jednakże zrazu nie obliczano granicy błędów. Wprowadzony do badań technicznych a także naukowych tok postępowania planimetrycznego opierał się między innymi na następujących zasadach geometrycznych: Wobec tego, że składniki mineralne w szlifach są średnio tej samej grubości, ich pomiary ilościowe ograniczają się do wyznaczenia powierzchni, zajmowanych przez poszczególne składniki skały w preparacie. Przez umieszczenie w okularze mikroskopu tzw. siatki planimetrycznej, złożonej z drobnych kwadratów, można obliczyć ilość jednostek przypadających na powierzchnię poszczególnych minerałów. Stąd, po obliczeniu sum dla poszcze-

¹⁾ J. H i r s c h w a l d: *Handbuch der bautechnischen Gesteinsprüfung* Verl. Gebr. Borntraeger, Berlin, 1912.

gólnych składników łatwo dojść można do procentów powierzchni, względnie objętości. Pomiary powierzchni minerałów za pomocą liczenia ilości elementów (kwadratów) można zastąpić pomiarami długości przekrojów poszczególnych składników, przesuwających się wzdłuż linii prostej, zaopatrzonej w podziałkę. Wyniki otrzymane tą drogą są zgodne z tymi, jakie uzyskuje się przy użyciu metody siatkowej. Dokładność tego rodzaju analizy planimetrycznej zależy w pierwszym rzędzie od struktury skały tzn. od wielkości bezwzględnej poszczególnych jej składników oraz ich stosunków. Jest rzeczą jasną, że im skała jest bardziej gruboziarnista, tym więcej należało by zmierzyć przekrojów na jednym jej szlifie oraz tym więcej szlifów poddać planimetryowaniu. Występujące tu korelacje zostały po raz pierwszy w badaniach petrograficznych ściśle określone przez M. Turnau²⁾ przy opracowywaniu granitu tatrzańskiego. Autorka ta wykazała na tle pomiarów dziesięciu uprzednio chemicznie zanalizowanych próbek wymienionego granitu, iż dla uzyskania wyników wystarczająco zgodnych z analizami chemicznymi wykonanymi bezpośrednio, należy splanimetrwać trzy szlify wymienionej skały, mierząc w każdym 300 niezależnych ziarn. Obliczony na podstawie znajomości budowy chemicznej poszczególnych składników (kwarcu, ortoklazu, plagioklaz, biotyty, muskowitu oraz minerałów akcesorycznych) z analiz planimetrycznych skład chemiczny okazał się w badaniach M. Turnau wystarczająco zgodny z wynikami rozbiórów wykonanych bezpośrednio. Największe różnice (dochodzące do 2% wag.) odnosiły się do zawartości SiO_2 , składnika występującego w największej ilości. W badaniach petrografii regionalnej różnice te nie są duże, stąd też można było na podstawie doświadczeń wymienionej autorki zastąpić w późniejszych badaniach granitu tatrzańskiego jego analizy chemiczne rozbiorem planimetrycznym.

Odkryta przez M. Turnau planimetryczna reguła (3 szlify po 300 ziarn) nie była jednak jeszcze uniwersalna dlatego, że odnosiła się do materiału skalnego o stałej drobnoziarnistej i prawie jednolitej strukturze. Dla skał gruboziarnistych i o nierównym ziarnie należałoby w konsekwencji opracować inną regułę. Reguła taka napewno wskazywałaby na konieczność użycia do planimetrycznej analizy większej ilości szlifów oraz większej ilości ziarn. Nietrudno przewidzieć, że ilości te mogły-

by w niektórych przypadkach wzrosnąć tak nadmiernie, iż byłoby korzystniej wykonać bezpośrednio rozbiór chemiczny. Należy tu podkreślić jeszcze jeden ważny moment. Wyniki analizy chemicznej skały oddają nam wiernie stosunki panujące w badanym materiale w chwili jego użycia do analizy. W badaniach planimetrycznych przy sumowaniu przekrojów odpowiednich składników nie wnikamy zbyt głęboko w ich strukturę wewnętrzną, w stan zachowania itp., lecz ograniczamy się wyłącznie do ogólnego stwierdzenia jakości minerałów, którą charakteryzujemy odpowiednią nazwą. W takich badaniach staramy się odcyfrować niejako pierwotną budowę mineralna skały bez uwzględnienia wtórnych zmian, którym uległa w rozwoju geologicznym (wietrzenie). Wynika z tych rozważań, iż analiza chemiczna bezpośrednia nie może dać nigdy wyników zgodnych z analizą obliczoną na podstawie rozbioru planimetrycznego. W zagadnieniach specjalnych byłaby zatem używalność metody planimetrycznej tak długo niepewna, jak długo nie znalezionoby sprawdzianu jej dokładności (granice błędu).

Mając powyższe na uwadze zajął się J. Tokarski bliżej dwoma problemami dotyczącymi planimetrycznej analizy a mianowicie jej uniwersalnością oraz jej sprawdzianami. Na tle analizy planimetrycznej granitu z Ośnicka na Wołyniu wykazał ten sam autor wspólnie z H. Gawińską³⁾, że analizę planimetryczną można z równą łatwością wykonywać na tle preparatów sporządzonych ze sproszkowanej skały w miejsce wykonanych z niej szlifów. W odnośnych badaniach okazało się, iż osiągnięte tu wyniki są identyczne (o tym samym zakresie błędów) z wynikami analizy planimetrycznej szlifów. Mając na uwadze bardzo podobne rozsiewy wielkości ziarn poszczególnych składników skalnych uzyskanych drogą sproszkowania i przesiewania materiału przygotowanego do analizy zastąpiono wreszcie w toku analizy granitu z Ośnicka pomiary wielkości przekrojów ziarn ich prostym wyliczeniem. Wyniki jakie tą drogą uzyskano były korzystniejsze. Miarą tego była większa zgodność bezpośredniej analizy chemicznej granitu z analizą obliczoną na zasadzie wyliczeń ziarn niż na zasadzie ich pomiarów.

Powyższe badania były niewątpliwie zachęcające do ostatecznego opracowania uniwersalnej metody analizy planimetrycznej materiału sproszkowanego. Jak wyżej za-

²⁾ M. Turnau: *Bemerkungen zur geometrischen Methode der Gesteinsanalyse*. Bull. intern. acad. polon. sci. Classe sci. math. nat. A. 1933.

³⁾ J. Tokarski i H. Gawińska: *Wyniki analizy mikroskopowo-planimetrycznej granitu Ośnicka na Wołyniu*. Bull. intern. acad. polon. Sci. Classe sci. math. nat. A. 1938.

znaczono chemiczną analizą naturalnej skały nie może być ścisłym sprawdzianem metody proszkowo-planimetrycznej a to dlatego, że składniki (minerały skałotwórcze) takiej skały są zawsze mniej lub więcej wtórnie zmienione (zwietrzałe). W jej toku, przy wyliczaniu ziarn różnych składników, notuje się jedynie rodzaj minerału np. plagioklaz, kwarciec, biotyt itp., nie wchodząc w bliższe określanie ich wewnętrznej struktury niejednokrotnie mocno zmienionej. Innymi słowy w analizie proszkowej odtwarza się niejako pierwotny skład skały. Wyliczony stąd skład chemiczny skały będzie się zatem różnił od wyników rzeczywistej chemicznej analizy tej samej skały.

W celu ostatecznego sprawdzenia ścisłości analizy metodą proszkowo-planimetryczną wykonano ją w Zakładzie Mineralogii i Petrografii U. J. K. na materiale przygotowanym syntetycznie. W tym celu odważono odpowiednie ilości kwarcu, plagioklazu, ortoklazu, biotyту, muskowitu i amfibolu oraz sporządzono z nich mieszaniny w najrozmaitszych stosunkach. Z takich mieszanin sporządzono następnie odpowiednie preparaty, które poddano w końcu analizie proszkowo-planimetrycznej. Wobec uprzedniego dokładnego oznaczenia ciężarów gatunkowych wymienionych minerałów oraz dokładnego odważania ich ilości, składy mieszanek były z góry oznaczone w procentach objętościowych i wagowych z dokładnością do setnych procentu. W ten sposób rozporządzano dokładnym sprawdzianem dla analizy proszkowej. Okazało się, że zależnie od ilości preparatów oraz ilości wyliczonych ziarn z każdego z nich średni błąd w analizie proszkowej jest różny. Tak np. przy użyciu trzech preparatów danej mieszanki oraz wyliczaniu 300 ziarn z każdego z nich błąd ten wahał się, zależnie od przeprowadzającego pomiaru, w granicach od 0,22—0,78%, przy wyliczaniu 600 ziarn wynosił 0,31%, zaś przy użyciu tej samej ilości preparatów oraz wyliczaniu 1000 ziarn z każdego błąd ten wynosił 0,16%. Błędy te dotyczą procentów objętościowych lub wagowych minerałów. Jest rzeczą jasną, że po przeliczeniu wyników analizy proszkowej na wyniki analizy chemicznej znikną one zupełnie wskutek rozkładu na większą ilość składników chemicznych⁴⁾.

Wobec powyższych wyników nie ulega wątpliwości, że ta nowa metoda³⁾ analizy

planimetryczno-proszkowej jest najlepsza ze znanych dotąd metod planimetrycznej analizy i powinna mieć w przyszłości szerokie zastosowanie w petrografii zwłaszcza tzw. regionalnej, której zadaniem jest dostarczenie możliwie dużej ilości rozbiórów elementów skalnych.

W związku z powyższym powstało zagadnienie rozszerzenia zastosowania tej nowej metody badania na materiały skalne odrębnej natury. Wybór padł na złoża potasowych soli kałuskich, między innymi dlatego, że niewątpliwie w praktyce fabrycznej zachodzi potrzeba szybkiego oznaczania składników surowca, który ma być poddany koncentracji. O ile nam wiadomo analiza takiego surowca zostaje przeprowadzona drogą chemiczną, przy czym główny nacisk kładzie się na oznaczenie potasu. Ponadto w tej samej praktyce zwraca się uwagę na formę wiązania potasu w surowcu (na łatwo i trudno rozpuszczalną), czyli na jakość minerałów występujących w złożu soli, jak to wynika z pracy J. Kwiatkowskiego i D. Längauera⁵⁾ w której podano metodę analityczną dotyczącą oznaczania łatworozpuszczalnego potasu w surowcach soli. Uwagę naszą zwraca szczególnie następujący ustęp tej pracy na str. 427: „Na podstawie analizy chemicznej surowca trudno jest ściśle odpowiedzieć na pytanie ile potasu (K_2O) zawartego jest w postaci łatwo rozpuszczalnych soli, a ile w postaci trudno rozpuszczalnych. Analiza grawimetryczno-optyczna w warunkach ruchowych jest trudna do przeprowadzenia.” Wymienieni autorowie, stawiają zatem z punktu widzenia mineraloga zagadnienie umiejętności odróżniania i analitycznego oznaczania różnych minerałów złoża solnego. Czy słusznym jest ich twierdzenie, że w warunkach ruchowych metody optyczne mogą zawieść, okaże się poniżej z wyników naszej pracy. W toku tej pracy, mając na uwadze możliwość praktycznego zastosowania metody proszkowej J. Tokarskiego zanalizowano surowiec z Kałusza, dostarczony z Zakładu Przerobczego w formie grubo zmielonego agregatu wielomineralnego. Wśród jego elementów mineralnych znajdowano osobniki dochodzące do 0,5 cm średnicy. Analiza wstępna mikroskopowa wykazała, że surowiec ten składa się z następujących minerałów: anhydrytu, halitu, kaimitu, kizerytu, polihalitu, sylwinu oraz ilu. Najważniejsze własności (fizyczne i chemiczne) tych składników zestawiamy poniżej w załączonej tablicy I.

⁴⁾ Powyższe szczegóły, odnoszące się do proszkowej analizy krzemianów, zostały zaczerpnięte z oddanej do druku pracy Prof. J. Tokarskiego p. t. „Planimetryczna analiza skał krystalicznych w stanie sproszkowanym”. Praca ukaże się w Biuletynie Pol. Akad. Umiejętności, w bieżącym roku.

⁵⁾ O oznaczaniu łatworozpuszczalnego potasu w surowcach solnych. Przemysł chem. 22, 426 (1938).

T A B L I C A 1

Chemiczne i niektóre fizyczne własności minerałów potasowych

Chemische Zusammensetzung und einige physikalische Eigenschaften der Kalimineralien

| Nazwa Name | Skład chemiczny Chem. Formel | Układ*) System | n_α | n_γ | Δ | 2 V | Łupliwość Spaltung | c. wł. sp. Gw. |
|---------------|---|-------------------|------------|------------|----------|--------|---------------------------------|-------------------|
| Anhydryt | CaSO ₄ | III | 1,570 | 1,614 | + 0,044 | 43,47° | (001) dokł. deutl. | 2,963 |
| Halit | NaCl | VII | 1,544 | | | | (100) dosk. vollk. | 2,168 |
| Kainit | MgSO ₄ ·KCl+3H ₂ O | II | 1,494 | 1,516 | - 0,022 | 84,33° | (001) dokł. deutl. | 2,132 |
| Kizeryt | MgSO ₄ +H ₂ O | II | 1,523 | 1,586 | + 0,063 | 57,00° | (111) } dokł. (113) } deutl. | 2,569 |
| Polihalit | 2CaSO ₄ ·K ₂ SO ₄ · ·MgSO ₄ ·2H ₂ O | I | 1,548 | 1,567 | - 0,019 | 70,00° | (100) dokł. deutl. | 2,778 |
| Sylwin | KCl | VII | 1,490 | | | | (100) dosk. vollk. | 1,991 |

Wymieniony surowiec kałuski przygotowywano do analizy proszkowej w sposób następujący: 200 g materiału przesiano przez trzy sита o 900, 4500 i 10000 oczek na 1 cm² (DIN 1171). Część pozostała surowca na sicie pierwszym tłuczono w moździerzu i przesiewano tak długo, aż całość jego przezeń przeszła. W ten sposób otrzymano trzy frakcje, z których pierwsza o najdrobniejszym ziarnie przeszła przez sito trzecie, druga o średniej wielkości ziarna przez sito drugie i trzecia o najgrubszym ziarnie przez sito pierwsze. Frakcji pierwszej otrzymano 42,4%, drugiej 11,9% i trzeciej 45,7%. Po uzyskaniu tych frakcyj wykonano próbne preparaty celem przekonania się, która z nich odpowiada koniecznym warunkom analizy planimetryczno-proszkowej. Okazało się, że frakcja I nie nadaje się do takiej analizy z powodu zbyt drobnego ziarna. Frakcja II była najkorzystniejsza, gdyż ziarno minerałów było wystarczająco, duże a przerostów dwóch różnych minerałów było bardzo mało. Frakcja III najgrubsza przerostów tych miała stosunkowo dużo. W ciągu analizy proszkowej tej frakcji postępowano zatem w ten sposób, że dane ziarno składające się z dwóch zrośniętych minerałów dzielono proporcjonalnie wedle wzrokowego oszacowania. Przed sporządzeniem preparatów mikroskopowych każdą frakcję wymieszano jak najdokładniej w celu uzyskania jednakowego rozszewienia wszystkich składników. Na szkiełku przedmiotowym rozsypano próbkę możliwie równomiernie, starając się uniknąć z jednej strony wzajemnego nakrywania się ziarn, z drugiej zaś, by odstępy między poszczególnymi ziarnami nie były zbyt duże. Po zanurzeniu ziarn w balsamie kanadyjskim

nakrywa się je szkiełkiem nakrywkowym. Po sporządzeniu trzech preparatów z frakcji II i III wykonano jeszcze jedną kontrolę mikroskopową dla stwierdzenia czy minerały w preparacie są równomiernie ułożone. W tym celu pod małym powiększeniem obserwuje się minerał, występujący w niskim procencie, czy jest on rozszany równomiernie w danym polu widzenia, czy też występuje w skupieniach. W tym drugim przypadku należy powtórzyć wymieszanie próbki i sporządzić nowy preparat. Załączone fotografie ilustrują wygląd poszczególnych minerałów złoża potasowego oraz ich mieszaniny w preparatach mikroskopowych, przygotowanych do analizy.

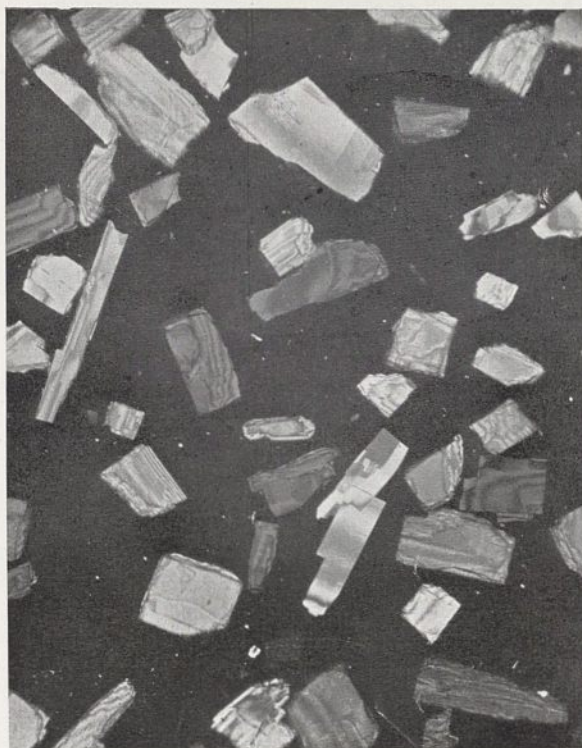
Na tle sporządzonych preparatów wykonano analizę proszkową z frakcji II i III. Wyniki tej analizy są zestawione w tabelicy 2 w procentach objętościowych i wagowych minerałów. W tabelicy 3 zestawiono wyniki analizy chemicznej dokonanej rzeczywiście na przeciętnym surowcu, na surowcu frakcji II oraz wyniki analizy chemicznej obliczonej z analizy proszkowej dla frakcji II i III. W wyliczeniach chemicznych zastosowano teoretyczne wzory minerałów złoża solnego podane w tabelicy I.

W analizie proszkowej nastęrczało początkowo pewne trudności mikroskopowe wyliczanie ilu, zawartego w surowcu kałuskim. II ten obecny tutaj w ilości 8,54% (dla frakcji II i III) przedstawiał się w preparatach mikroskopowych w postaci ziarn zaokrąglonych, nieprzeźroczystych lub półprzeświecających. Analiza mikroskopowa wykazała, że owe ziarna ilu są przesiąknięte solą kamienną oraz anhydrytem. Procent tej soli i anhydrytu mógł być określony wyłącznie na podstawie wzrokowego szacowania. Szacowanie odbywało się w ten sposób, że każde ziarno substancji ilastej, podczas

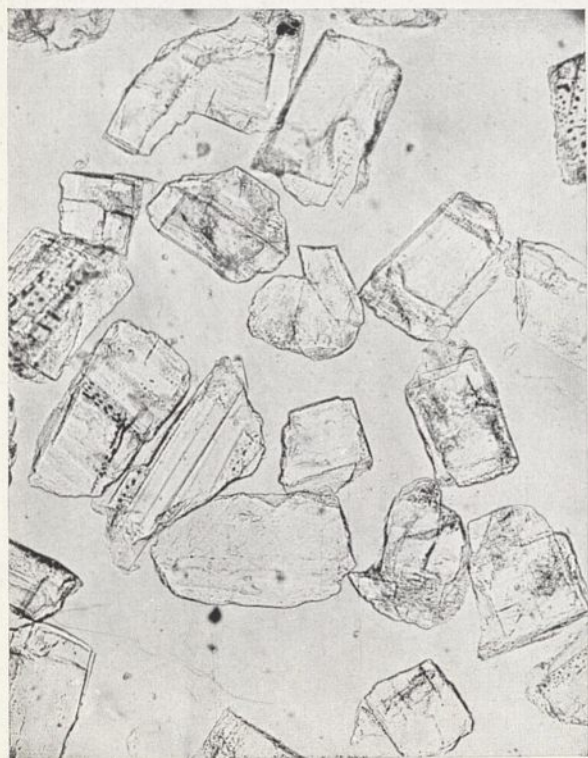
*) Liczby I—VII oznaczają układy krystalograficzne od najniższej symetrycznego począwszy.

Mikrofotografie pojedynczych mineralów w złożach kałuskich oraz ich mieszanin.

Mikrophotographien der einzelnen Kalimineralien und deren Mischungen.



Rycina 1.
Anhydryt. (Nikole skrzyżowane) Anhydrit (Nicols gekreuzt)
150 X



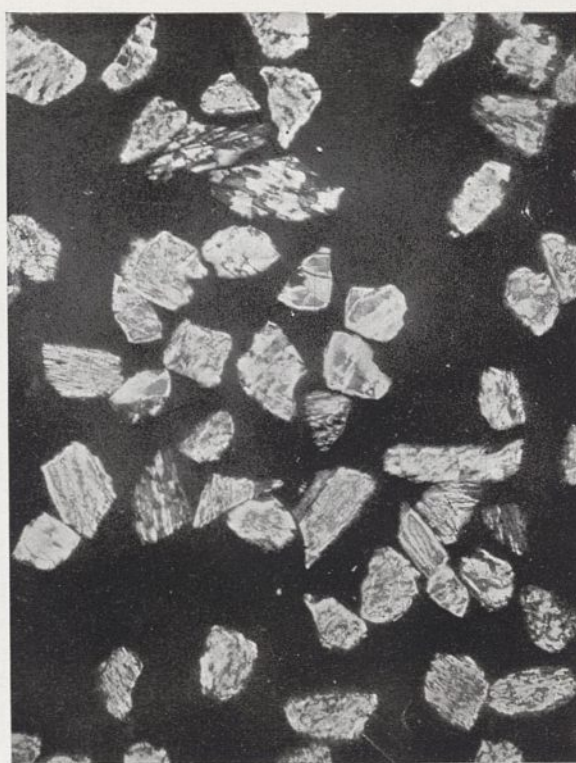
Rycina 2.
Halit. 200 X



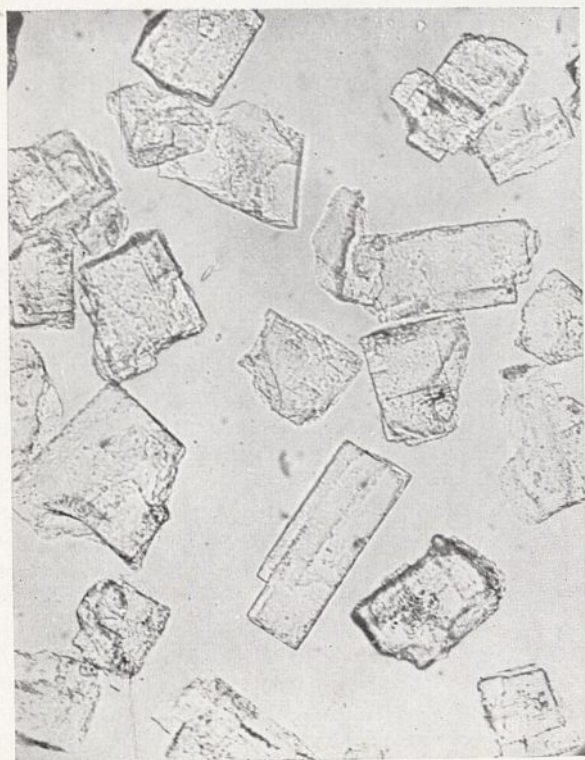
Rycina 3.
Kainit. (Nikole skrzyżowane) (Nicols gekreuzt) 200 X



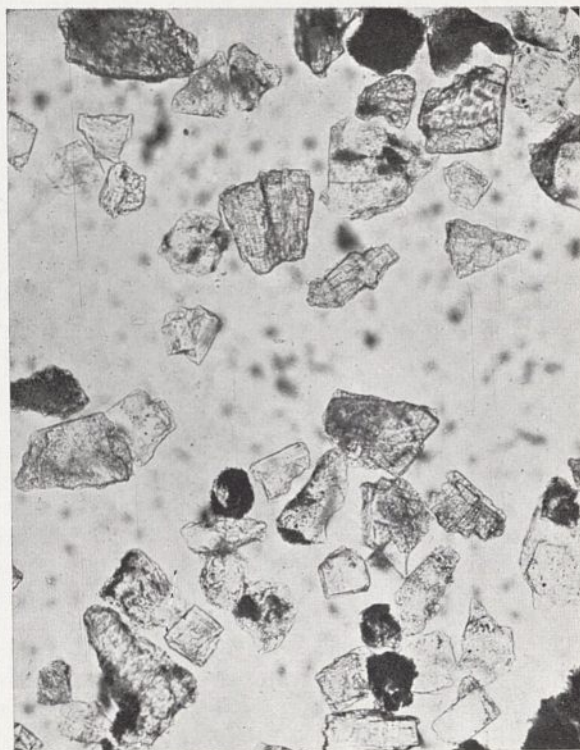
Rycina 4.
Kizeryt. (Nikole skrzyżowane). Kieserit (Nicols gekreuzt).
150 X



Rycina 5.
Polihalit. (Nikole skrzyżowane) Polyhalit (Nicols gekreuzt).
150 X



Rycina 6.
Sylwin. Sylvit 200 X



Rycina 7.
Surowiec. Der Rohstoff. 150 X

TABLICA 2

Wyniki analizy planimetryczno-proszkowej
Die Ergebnisse der pulver-planimetrischen Analyse.

| Nazwa Name | %% objętościowe | | %% wagowe | |
|----------------------------|--------------------|---------|--------------|---------|
| | Volumen %% | | Gewicht %% | |
| | Fr. II | Fr. III | Fr. II | Fr. III |
| Halit | 45,70 | 43,60 | 43,10 | 41,02 |
| Sylwin | 15,54 | 15,78 | 13,46 | 13,64 |
| Polihelit | 10,44 | 10,92 | 12,61 | 13,16 |
| Kainit | 5,89 | 6,60 | 5,46 | 6,11 |
| Kizeryt | 0,25 | 0,28 | 0,28 | 0,31 |
| Anhydryt | 10,09 | 10,36 | 13,00 | 13,32 |
| Il (Tonsubstanz) | 12,09 | 12,46 | 12,09 | 12,44 |
| suma | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

TABLICA 3

Wyniki analiz chemicznych

a — wykonano, b — obliczono

Die Ergebnisse der chemischen Analyse

a — bestimmt, b — berechnet

| | a Analiza chemiczna Chem. Analyse | | b Analiza proszkowa Pulver Analyse | |
|----------------------------|---|--------|--|---------|
| | Złoże Rohstoff | Fr. II | Fr. II | Fr. III |
| Na | 17,87 | 18,11 | 18,36 | 17,67 |
| K | 9,94 | 9,89 | 9,55 | 9,83 |
| Ca | 5,21 | 5,83 | 5,50 | 5,67 |
| Mg | 1,13 | 0,97 | 1,09 | 1,18 |
| Cl | 34,93 | 36,00 | 35,48 | 34,61 |
| SO ₄ | 19,17 | 19,09 | 19,51 | 20,35 |
| H ₂ O | 2,06 | 1,57 | 1,97 | 2,15 |
| Il (Ton) | 9,86 | 8,54 | 8,54 | 8,54 |
| Suma | 100,17 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

jej wyliczenia w mikroskopie, dzielono według prawdopodobieństwa określanego wzorkowo na dwie części składowe tj. na sól kamienną względnie anhydryt oraz il. Błędy tą drogą powstałe były, oczywista, bardzo duże (około $\pm 5\%$ ilu w stosunku do całkowitej analizy). Błąd ten zredukowano w ten sposób, że oznaczono il w badanej próbce niezależnie przez rozpuszczenie na sączku składników solnych za pomocą gorącej wody a pozostałość oznaczono wagowo jako substancję ilastą. Doświadczenia wykazały, że tą drogą można w przeciągu pół godziny pozbawić złoże solne wszystkich składników poza ilem i anhydrytem (kontrola mikroskopowa i chemiczna pozostałości nierozpuszczalnej). Analiza chemiczna części nierozpuszczalnej wykazała, iż składa

się ona w %% wagowych z: 4,76 SiO₂; 1,65 Al₂O₃; 0,62 Fe₂O₃; 0,61 MgO; +H₂O 0,45; strata przez prażenie = 0,45, Ca 4,42 i SO₄ 10,59. Substancja ilasta zawierała zatem w %% wagowych w stosunku do całkowitej analizy 8,54 ilu oraz 15,01 anhydrytu. Składnik anhydrytowy wymienionej substancji został w ostatecznym zestawieniu wyników analizy dodany do właściwej grupy jonowej. Znając skład chemiczny ilu, który dla danego złoża jest prawdopodobnie stały, można było w oznaczeniach mikroskopowych przeprowadzić odpowiednią korekturę. W tablicy 3 zostało to uwzględnione.

Liczby przytoczone w tablicy 3 dostarczają dowodu na to, iż skład chemiczny surowca kałuskiego da się łatwo określić drogą proszkowej analizy wystarczająco ściśle nie tylko dla celów fabrycznych, ale i naukowych. Maksymalny błąd analizy wyliczonej w stosunku do wykonanej wynosi zaledwie 0,52%. Porównując wyniki analizy proszkowej frakcji II i III zauważymy stosunkowo duże różnice w pozycjach Cl i SO₄. Większa ilość Cl, frakcji II oraz większa ilość SO₄ frakcji III może być wytłumaczona dzięki różnicom występującym w własnościach fizycznych (twardość, kruchość) soli kamienniej i anhydrytu. Anhydryt skoncentrował się przy przesiewaniu, we frakcji III w pewnej nadwyżce w stosunku do innych składników złoża. Jednakże wyliczony skład tej frakcji naogół zbliża się bardziej do średnich wyników analizy chemicznej. W praktyce można uniknąć błędów (zresztą niedużych) powstałych z tego tytułu przy planimetryowaniu frakcji II lub III, przez poddanie analizie proszkowej mieszaniny obu frakcyj. Ilość ilu, w obu frakcjach równa, jest niższa o 1,32% od ilości ilu w przeciętnym surowcu, co wskazuje na to, że przez sита przechodzi więcej ilu niż innych składników dzięki jego drobnoziarnistej strukturze i małej spoistości.

Wnio ski.

1) Planimetryczno - proszkowa metoda analizy skał krystalicznych, opracowana przez J. Tokarskiego dla celów petrograficznych i stosowana dotąd z doskonałym wynikiem dla materiałów magmowych, daje się równie dobrze zużytkować dla celów szybkiej ilościowej analizy złoża soli potasowych kałuskich. Błędy jakie przy jej użyciu powstają nie przekraczają 0,52% przy planimetryowaniu trzech preparatów oraz wyliczaniu 300 ziarn z każdego. Błędy te mogą być zredukowane do minimum przy wyliczaniu 1000 ziarn z każdego preparatu, jak to okazało się w badaniach skał magmowych.

2) Dla oznaczenia potasu całkowitego lub też związanego w rozmaite formy (rozpuszczalne i nierozpuszczalne) wystarczy przeprowadzać analizę proszkową przy minimalnej ilości ziarn (300 z każdego preparatu). Oznaczenie potasu tą drogą nie wykracza poza dopuszczalne błędy zwykłej analizy chemicznej.

3) Metoda proszkowej analizy daje wgląd w ilościową strukturę złoża wieloskładnikowego. Daje to dokładną znajomość jego natury mineralnej i niewątpliwie ułatwia w wysokim stopniu postępowanie technologiczne.

4) Pełna analiza planimetryczno-proszkowa może być wykonana, przy wprawie, w stosunkowo krótkim czasie. W naszych doświadczeniach analiza taka trwała przeciętnie półtorej godziny. Jest rzeczą jasną, że w razie oznaczania w preparatach dwóch tylko składników np. sylwinu i reszty, czas trwania analizy proszkowej może być znacznie skrócony.

5) Koniecznym warunkiem stosowalności tej metody przez analityka jest uprzednie dokładne zaznajomienie się z optyczną fizjografią minerałów w złożu solnym oraz nabyć wprawę w mikroskopowym oznaczaniu ich w małych okruskach. W dzisiejszym stanie techniki mikroskopowej, szeroko stosowanej w petrografii, sprawa ta jednakże nie przedstawia większych trudności. Początkującym, względnie praktykom, zaleca się przygotowanie przed podjęciem właściwej analizy złoża wieloskładnikowego odpowiednich preparatów proszkowych z pojedynczych minerałów w celu opanowania wymienionej fizjografii optycznej. W tym celu może oddać wystarczające usługi nawet załączona tablica I. Najlepszym sprawdzianem opanowania metody będzie wykonanie analizy proszkowej na materiale mieszanym sporządzonym syntetycznie.

Panu Profesorowi J. Tokarskiemu Kierownikowi Zakładu, za pomoc i cenne wskazówki w toku mej pracy, składam serdeczne podziękowania.

ZUSAMMENFASSUNG.

Über ein Verfahren zur schnellen Bestimmung der Kalimineralien im Kalirohsalz von Kalusz.

In letzter Zeit wurde von Professor J. Tokarski eine neue Methode der quantitativen planimetrischen

Gesteinsanalyse erdacht, die zunächst an einer grösseren Anzahl von Proben des Granits von der Tatra und von Ośnick in Wołyń durch Mitarbeiter des hiesigen min. petr. Instituts: Dr Biskupski und Fr. Gawińska, genau geprüft wurde. Die neue Methode beruht auf folgendem: Die analysierbare Probe wird entsprechend pulverisiert und das entstandene Pulver durch drei Netze von 10000, 4500 und 900 Maschen pro 1 cm², gesiebt; schliesslich werden aus zwei so entstandenen Fraktionen des Pulvers drei Präparate zur mikroskopischen Untersuchung hergestellt. Die eigentliche Analyse beruht auf dem einfachen Auszählen der verschiedenen Mineralkörner in den genannten Präparaten und auf der Zusammenfassung der Ergebnisse in Volum- oder Gewichtsprozenten. Es genügt die Auszählung von 300 Körnern aus jedem der drei Präparate um sich ziemlich in den Grenzen eines mittleren Fehlers von 0,50% zu halten. Bei einem Auszählen von 1000 Mineralkörnern aus einem jeden der drei Präparate fällt der Fehler in den Bereich der üblichen Grenzen einer genauen chemischen Analyse. Die Genauigkeit der neuen Methode wurde unter anderem an Hand von Proben eines synthetischen Materials geprüft, welches durch Abwägen der einzelnen Komponenten und deren Mischung gewonnen war ¹⁾.

In der vorliegenden Arbeit versucht Verfasser die neue Methode, die von J. Tokarski als *Pulver-Planimetrie* bezeichnet wird, zur planimetrischen quantitativen Analyse der Kalirohsalze aus Kalusz anzuwenden. Das angeführte Zahlenmaterial beweist nun, dass dieser Versuch gut gelungen ist. Es steht also nichts im Wege in Zukunft die neue Methode als universell zu betrachten.

Sie kann in der Fabrikspraxis, wo es sich speziell um technisch genaue, besonders aber um rasche Bestimmung der einzelnen Kalikomponenten handelt, sehr gute Dienste leisten. Die einzige Bedingung, welche bei Anwendung der genannten Methode der Analyse erfüllt sein müsste, ist eine genaue Einübung des Analytikers in der mineralogischen Physiographie der Kalisalzminerale, um dieselben rasch und sicher in Pulverform von einander in Präparaten unterscheiden zu können. Angesichts einer erfolgreichen Ausarbeitung der optischen Untersuchungsmethoden, die in der Petrographie so grosse Dienste leisten, dürfte heutzutage das Erlangen einer solchen Übung nicht schwer fallen. Die Untersuchungen haben erwiesen, dass die ganze Analyse, sammt den Ergebnissen, die in Prozenten der verschiedenen technol. gisch wichtigen Formen der Kalimineralien zusammengestellt werden, nicht mehr als anderthalb Stunden in Anspruch nehmen dürfte. Ob nicht gerade dieser Umstand, neben der erwiesenen Genauigkeit der Einzelbestimmungen, zur Einführung der neuen Methode in die Praxis aufmuntern sollte, sei der Entscheidung der sich für die Kalipraxis interessierenden Kreise überlassen.

¹⁾ Über die Einzelheiten der neuen Methode s. d. in den Fussnoten zum polnischen Text zitierten Arbeiten.

Nowy pogląd na równanie Duhema i prawo Raoult'a

Notes sur l'équation de Duhem et la loi de Raoult

Dr inż. JÓZEFA JAŻWIŃSKA

Zakład Maszynoznawstwa Ogólnego Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 9 maja 1939

W termodynamice roztworów przyjmuje się zwykle, że para nad roztworem podlega prawom gazów doskonałych niezależnie od tego, czy badany roztwór powstaje bez efektu cieplnego, czy też z wyraźnym efektem cieplnym.

Przypuścimy, że mamy dowolny roztwór składników A i B o składzie $n_A + n_B = 1$. W temperaturze T i pod ciśnieniem P_m roztwór ten będzie w równowadze z parą o składzie $m_A + m_B = 1$, różnym od składu cieczy. Założmy, że tak pary nasycone cieczy A i B, jak i para nad roztworem podlegają prawom gazów doskonałych, a więc:

$$V_m = m_A V_{Af} + m_B V_{Bf} \dots (1)$$

$$p_A = m_A P_m \quad (2); \quad p_B = m_B P_m \dots (3)$$

$$V_m P_m = V_{Af} f_A = V_{Bf} f_B = RT \dots (4)$$

gdzie V_m objętość molowa pary nad roztworem w temperaturze $T^{\circ}K$, V_{Af} i V_{Bf} objętości molowe par nasyconych cieczy A i B, f_A i f_B prężności par nasyconych w danej temperaturze, T, p_A i p_B ciśnienia cząstkowe składników A i B nad roztworem, P_m prężność pary roztworu.

Z równań (1) i (4) wynika

$$1: P_m = m_A : f_A + m_B : f_B \dots (5)$$

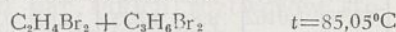
Łącząc równania (2), (3) i (5) otrzymamy

$$p_A : f_A + p_B : f_B = 1 \dots (6)$$

W literaturze podane są wartości na ciśnienia cząstkowe składników oznaczone doświadczalnie. Posługując się tymi danymi sprawdziłam, czy pary składników nad roztworami podlegają równaniu (6). Zestawienie wyników obliczeń zawierają poniżej podane tablice. Ze względu na brak miejsca począwszy od tablicy 2 podawałam jedynie wyniki obliczeń, pomijając wartości ciśnień cząstkowych.

Z podanych zestawień wynika, że najmniejsze odchylenia od równania (6) wykazują roztwory bromku etylenu i bromku propilenu (tablica 1), oraz roztwory benzenu i chlorku etylenu (tablice 2). Dla tych roztworów odchylenia wynoszą około 0,5%. Dla roztworów n-bromku propilu i n-chlorku propilu (tablica 2), oraz roztworów n-heksanu i n-heptanu (tablica 2) odchylenia są już większe i wahają się około 2%. Odchylenia dodatnie, wynoszące powyżej 3% wykazują roztwory benzenu i czterochlorku węgla (tablica 3) roztwory te tworzą się z ujemnym efek-

TABLICA 1¹⁾



| % mol. $C_3H_6Br_2$ | p_A ($C_3H_6Br_2$) | p_B ($C_2H_4Br_2$) | $p_A : f_A +$ $+ p_B : f_B$ |
|------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 0,00 | 0,0 | 172,6(f_B) | 1,0000 |
| 2,02 | 3,2 | 167,8 | 0,9974 |
| 7,18 | 10,2 | 158,6 | 0,9991 |
| 14,75 | 19,9 | 145,1 | 0,9973 |
| 22,21 | 29,4 | 132,2 | 0,9930 |
| 29,16 | 37,3 | 121,4 | 0,9966 |
| 30,48 | 38,1 | 120,8 | 0,9990 |
| 40,62 | 52,9 | 101,7 | 1,0051 |
| 41,80 | 52,9 | 100,5 | 0,9982 |
| 52,63 | 67,7 | 81,9 | 1,0067 |
| 62,03 | 79,3 | 64,0 | 0,9943 |
| 72,03 | 92,5 | 48,0 | 1,0053 |
| 80,05 | 102,5 | 34,3 | 1,0045 |
| 85,96 | 110,4 | 23,5 | 1,0041 |
| 91,48 | 117,1 | 13,8 | 1,0051 |
| 93,46 | 120,1 | 10,1 | 1,0026 |
| 96,41 | 123,8 | 4,6 | 1,0000 |
| 98,24 | 126,5 | 0,8 | 0,9991 |
| 100,00 | 127,2(f_A) | 0,0 | 1,0000 |

TABLICA 2.

| ²⁾ $C_6H_6 + C_2H_4Cl_2$ $t = 49,99^{\circ}C$ | | ³⁾ $n-C_4H_{10}Cl +$ $+ n-C_4H_9Br$ $t = 50^{\circ}C$ | | ⁴⁾ $n-C_6H_{14} + n-C_7H_{16}$ | |
|---|--------------------------------|--|--------------------------------|---|--------------------------------|
| % mol. | $p_A : f_A +$ $+ p_B : f_B$ | % mol. | $p_A : f_A +$ $+ p_B : f_B$ | % mol. | $p_A : f_A +$ $+ p_B : f_B$ |
| | | | | $n-C_6H_{14}$ | $t=30^{\circ}C$ |
| | | | | | $t=50^{\circ}C$ |
| 15,00 | 0,9977 | 94,99 | 0,9774 | 88,64 | 1,0031 |
| 15,00 | 1,0013 | 86,20 | 0,9808 | 79,88 | 0,9886 |
| 29,27 | 1,0000 | 75,02 | 0,9908 | 72,13 | — |
| 29,27 | 0,9978 | 67,20 | 1,0021 | 64,17 | 1,0058 |
| 29,79 | 1,0019 | 57,78 | 0,9868 | 56,72 | 1,0072 |
| 41,56 | 0,9999 | 51,22 | 0,9708 | 48,37 | — |
| 41,65 | 1,0013 | 49,91 | 0,9772 | 46,86 | 1,0256 |
| 52,15 | 0,9996 | 45,59 | 1,0036 | 36,80 | 1,0700 |
| 52,34 | 1,0029 | 36,61 | 0,9988 | 32,18 | — |
| 65,66 | 1,0006 | 29,18 | 0,9930 | 30,47 | 1,0125 |
| 65,66 | 0,9998 | 24,46 | 0,9948 | 16,61 | 1,0121 |
| 75,42 | 1,0003 | 17,74 | 0,9859 | 14,14 | — |
| 75,42 | 0,9991 | 10,76 | 0,9901 | — | — |
| 92,06 | 0,9998 | 4,17 | 0,9904 | — | — |

tem cieplnym⁵⁾. Roztwory chloroformu i acetonu, tworzące się z dodatnim efektem cieplnym⁶⁾, wykazują odchylenia ujemne, dochodzące do 20% (tablica 3). Roztwory wodne alkoholu metylowego (tablica 4), jak również roztwory wodne alkoholu

1) Jan Zawidzki. Z. physik. Chem. 35, 156 (1900).

2) Jan Zawidzki. Z. physik. Chem. 35, 148 (1900).

3) Landolt-Börnstein, II. Erg., 1931, str. 1313.

4) Landolt-Börnstein, II. Erg. 1931, str. 1311.

5) Landolt-Börnstein I. Erg., 1927, str. 856.

6) Landolt-Börnstein I. Erg., 1927, str. 855.

TABLICA 3.

| $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$ $t = 49,99^\circ\text{C}$ | | $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{CCl}_4$ ⁷⁾ $t = 49,99^\circ\text{C}$ | | $\text{CHCl}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ⁸⁾ $t = 35,17^\circ\text{C}$ | | | |
|--|-------------------------|--|-------------------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\% \text{mol. CCl}_4$ | $p_A : f_A + p_B : f_B$ | $\% \text{mol. C}_2\text{H}_5\text{J}$ | $p_A : f_A + p_B : f_B$ | $\% \text{mol. CHCl}_3$ | $p_A : f_A + p_B : f_B$ | $\% \text{mol. CHCl}_3$ | $p_A : f_A + p_B : f_B$ |
| 5,07 | 1,0065 | 3,64 | 1,0090 | 5,88 | 0,9696 | 49,30 | 0,7990 |
| 5,07 | 1,0046 | 3,73 | 1,0080 | 6,03 | 0,9688 | 49,39 | 0,7982 |
| 11,70 | 1,0162 | 8,84 | 1,0255 | 12,03 | 0,9393 | 50,83 | 0,7918 |
| 17,45 | 1,0179 | 9,29 | 1,0262 | 12,32 | 0,9384 | 51,28 | 0,7931 |
| 17,72 | 1,0192 | 19,66 | 1,0397 | 18,18 | 0,9102 | 51,43 | 0,7938 |
| 25,06 | 1,0257 | 19,85 | 1,0449 | 18,53 | 0,9082 | 55,16 | 0,7944 |
| 25,25 | 1,0238 | 28,21 | 1,0569 | 26,57 | 0,8723 | 55,31 | 0,7904 |
| 29,47 | 1,0287 | 28,50 | 1,0548 | 27,04 | 0,8688 | 58,12 | 0,7922 |
| 39,47 | 1,0391 | 40,08 | 1,0622 | 28,84 | 0,8560 | 66,10 | 0,8085 |
| 39,59 | 1,0242 | 40,26 | 1,0653 | 29,10 | 0,8575 | 66,35 | 0,8100 |
| 55,61 | 1,0387 | 49,33 | 1,0622 | 35,68 | 0,8301 | 79,97 | 0,8745 |
| 56,00 | 1,0376 | 49,89 | 1,0754 | 36,06 | 0,8296 | 80,47 | 0,8564 |
| 56,00 | 1,0367 | — | — | 36,64 | 0,8280 | 91,75 | 0,9490 |
| 67,37 | 1,0375 | — | — | 39,66 | 0,8188 | 91,79 | 0,9465 |
| 67,74 | 1,0338 | — | — | 40,50 | 0,8180 | — | — |
| 76,46 | 1,0289 | — | — | 42,32 | 0,8093 | — | — |
| 76,58 | 1,0293 | — | — | 42,48 | 0,8095 | — | — |

TABLICA 4.
Alkohol metylowy i woda

| $\% \text{mol. CH}_3\text{OH}$ | $p_A : f_A + p_B : f_B$ $t = 25^\circ\text{C}$ | $\% \text{mol. CH}_3\text{OH}$ | $p_A : f_A + p_B : f_B$ | | |
|--------------------------------|---|--------------------------------|--|--|--|
| | | | ¹¹⁾ $t = 39,9^\circ\text{C}$ | ¹²⁾ $t = 39,9^\circ\text{C}$ | ¹³⁾ $t = 59,4^\circ\text{C}$ |
| 12,36 | 1,130 | 5,00 | 1,037 | — | — |
| 20,51 | 1,199 | 10,00 | 1,075 | — | — |
| 28,40 | 1,268 | 20,00 | 1,106 | — | — |
| 33,90 | 1,296 | 30,00 | 1,105 | 1,007 | 1,078 |
| 39,32 | 1,312 | 40,00 | 1,156 | 1,046 | 1,099 |
| 50,46 | 1,346 | 50,00 | 1,148 | 1,162 | 1,116 |
| 56,50 | 1,345 | 60,00 | 1,135 | 1,164 | 1,127 |
| 71,09 | 1,350 | 70,00 | 1,104 | 1,100 | 1,148 |
| 78,07 | 1,350 | 80,00 | 1,077 | 1,079 | 1,115 |
| 90,12 | 1,253 | 90,00 | 1,044 | 1,064 | 1,095 |

TABLICA 5.
Alkohol etylowy i woda

| $\% \text{mol. C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $p_A : f_A + p_B : f_B$ $t = 25^\circ\text{C}$ | $\% \text{mol. C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $p_A : f_A + p_B : f_B$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | ¹⁴⁾ $t = 39,46^\circ\text{C}$ | ¹⁵⁾ $t = 54,81^\circ\text{C}$ | ¹⁶⁾ $t = 74,79^\circ\text{C}$ |
| 26,37 | 1,266 | 20,00 | 1,152 | 1,193 | 1,216 |
| 33,29 | 1,303 | 30,00 | 1,240 | 1,265 | 1,260 |
| 42,58 | 1,343 | 40,00 | 1,297 | 1,322 | 1,319 |
| 54,70 | 1,394 | 50,00 | 1,316 | 1,348 | 1,341 |
| 56,40 | 1,394 | 60,00 | 1,352 | 1,377 | 1,342 |
| 66,48 | 1,400 | 70,00 | 1,352 | 1,359 | 1,350 |
| 77,87 | 1,365 | 80,00 | 1,337 | 1,340 | 1,333 |
| 92,55 | 1,215 | 90,00 | 1,250 | 1,246 | 1,240 |

etylowego (tablica 5) wykazują odchylenia dodatnie, efekt cieplny tworzenia się tych roztworów jest również dodatni¹⁶⁾.

⁷⁾ Jan Zawidzki. Z. physik. Chem. **35**, 148, (1900).

⁸⁾ Jan Zawidzki. Z. physik. Chem. **35**, 150, (1900).

⁹⁾ Jan Zawidzki. Z. physik. Chem. **35**, 155, (1900).

¹⁰⁾ Landolt-Börnstein I. Erg., 1927, str. 765.

¹¹⁾ Landolt-Börnstein II. Erg., 1931, str. 1341.

¹²⁾, ¹³⁾ Doroszewski: Fizyczno-chemiczne własności roztworów alkoholowych, Moskwa, 1912, str. 97—99.

¹⁴⁾ Landolt-Börnstein II Erg., 1931, str. 1343.

¹⁵⁾ Doroszewski, l. c.

¹⁶⁾ Landolt-Börnstein II 1923, 1565.

Z zestawienia tego widzimy, że kierunek odchylenia, jakie dają pary roztworu od równania (6) nie jest bezpośrednio związane z znakiem efektu cieplnego, oraz, że wartość liczbową odchylenia wzrasta wraz ze wzrostem stężenia roztworu, kiedy efekt cieplny tworzenia się roztworu jest również największy.

W pracy p. t. *Podstawy termodynamiki roztworów w świetle modelu van't Hoffa*¹⁷⁾ przyjął, że para nad roztworem podlega prawom gazów doskonałych, co wyraźnie zaznaczyłam¹⁸⁾. Wychodząc z tego założenia udowodniłam na zmodyfikowanym modelu van't Hoffa słuszność równania Duhema¹⁹⁾.

$$(\partial \ln p_A : \partial \ln n_A)_T = (\partial \ln p_B : \partial \ln n_B). \quad (7)$$

Równanie Duhema możemy przedstawić w następującej postaci:

$$(n_A : p_A) (\partial p_A : \partial n_A) = - (n_B : p_B) (\partial p_B : \partial n_A) \quad (8)$$

Określmy pochodną równania (6) względem n_A przy $T = \text{const.}$

$$(1 : f_A) (\partial p_A : \partial n_A) = - (1 : f_B) (\partial p_B : \partial n_A) \quad (9)$$

Podzielmy równanie (9) przez równanie (8)

$$p_A : n_A f_A - p_B : n_B f_B = 0 \quad (10)$$

Uwzględniając, że $n_A + n_B = 1$, oraz łącząc równanie (6) z równaniem (10) otrzymamy:

$$p_A = n_A f_A \quad (11); \quad p_B = n_B f_B \quad (12)$$

Równania (11) i (12) są matematycznym wyrazem prawa Raoult'a dla roztworów ciekłych.

Gdyby pary nad roztworami podlegały prawom gazów doskonałych (jak to dotychczas zakładano w termodynamice roztworów), to roztwory podlegałyby prawu Raoult'a niezależnie od efektu cieplnego. Przeczy to omówionym danym doświadczalnym, stąd wniosek, że pary nad roztworami utworzonymi z efektem cieplnym nie podlegają prawom gazów doskonałych, a więc równanie Duhema a słuszne jest jedynie w przypadku gdy do roztworów można stosować prawo Raoult'a i nie ma dotychczas podstaw termodynamicznych do stosowania równania Duhema do zjawisk azeotropowych.

W przypadku azeotropii para wydzielająca się z roztworu i roztwór posiadają ten sam skład tj. $m_A = n_A$, $m_B = n_B$. Gdyby pary te podlegały prawom gazów doskonałych, wówczas dla mieszanin azeotropowych moglibyśmy napisać równanie (6) w następującej postaci:

$$(n_A : f_A + n_B : f_B) P_{az} = 1 \quad (13)$$

W zależności od ciśnienia skład azeotropu ulega zmianie. Na podstawie danych doświadczalnych zaczerpniętych z literatury,

¹⁷⁾ Przemysł chem. **22**, 49 (1938).

¹⁸⁾ Przemysł chem. **22**, 50 (1938).

¹⁹⁾ Przemysł chem. **22**, 66 (1938).

obliczyłam dla roztworów wodnych alkoholu etylowego wartość wyrazu

$$(n_A:f_A + n_B:f_B) P_{az} = k$$

Odpowiednie dane zawiera tablica 6.

T A B L I C A 6.

Roztwory azeotropowe alkoholu etylowego i wody

| P_{az} | $\% \text{ wag. } C_2H_5OH$ A | $t^\circ C$ | f_A mmHg | f_B mmHg | n_A =mA | k |
|------------|----------------------------------|-------------|------------------------|---------------|--------------|--------|
| 760 mm Hg | 95,58 | 78,15 | 749,7 ²¹⁾ | 329,3 | 0,8941 | 1,1514 |
| 4,41 k/gcm | 95,05 | 120,00 | 3223,0 ²²⁾ | 1479,2 | 0,8825 | 1,1450 |
| 7,73 „ | 94,91 | 140,00 | 5666,0 ²²⁾ | 2710,7 | 0,8794 | 1,1314 |
| 12,77 „ | 94,80 | 160,00 | 9366,0 ²²⁾ | 4636,0 | 0,8770 | 1,1365 |
| 20,11 „ | 94,73 | 180,00 | 14763,0 ²²⁾ | 7521,0 | 0,8754 | 1,1241 |

Z zestawienia tego widzimy, że mieszaniny azeotropowe alkoholu etylowego i wody wykazują znaczne odchylenia od równania (13), zatem pary mieszanin azeotropowych nie podlegają prawom gazów doskonałych. Odchylenia te maleją wraz ze wzrostem ciśnienia destylacji.

Z rozważań powyższych wynika, że cała termodynamika roztworów (a więc równanie Kirchhoffa, poprawione prawo Doroszewskiego, równanie Duhema i inne) wymaga dalszych poprawek, które by uwzględniały odchylenia par nad roztworami od praw gazów doskonałych.

Na zakończenie składam podziękowanie Panu Profesorowi Inż. Czesławowi Grabowskiemu za Jego cenne wskazówki udzielane mi podczas opracowywania niniejszego tematu.

Z e s t a w i e n i e w y n i k ó w.

1) Zakładając (jak to zwykle przyjmuje termodynamika reakcyj chemicznych), że zarówno pary nasycone cieczy indywidualnych, jak i pary nad roztworami podlegają prawom gazów doskonałych, wyprowadzono dla roztworów dwuskładnikowych równanie: $p_A:f_A + p_B:f_B = 1$ (6), gdzie p —ciśnienie cząstkowe pary składnika nad roztworem, f —prężność pary cieczy jednoskładnikowej.

2) Udowodniono, że równanie wyrażające prawo Raoult'a dla cieczy dwuskładnikowych jest matematyczną konsekwencją zastosowania równania (6) do równania Duhema: $\partial \ln p_A : \partial \ln n_A = \partial \ln p_B : \partial \ln n_B$ i nie zależy od efektu cieplnego z jakim powstał roztwór. Dochodzimy więc do wniosku, że prawo Raoult'a będzie słuszne zawsze

gdy pary nasycone i nienasycone składników podlegają prawom gazów doskonałych.

3) Posługując się danymi doświadczalnymi zaczerpniętymi z literatury, wykazano, że pary roztworów utworzonych z efektem cieplnym, dających znaczne odchylenia od prawa Raoult'a, dają również znaczne odchylenia od równania (6). Nie mamy więc prawa do par takich roztworów stosować praw gazów doskonałych.

4) Analogiczne obliczenia wykazały natomiast, że roztwory (jak np. bromku etylenu i bromku propilenu, benzenu i chlorku etylenu), które podlegają w przybliżeniu prawu Raoult'a—podlegają również w przybliżeniu prawom gazów doskonałych.

5) Na podstawie analogicznych obliczeń wykazano, że mieszaniny azeotropowe alkoholu etylowego i wody wykazują znaczne odchylenia od równania (6), zatem pary tych mieszanin nie podlegają prawom gazów doskonałych.

6) Równanie Duhema i inne, wynikające z praw gazów doskonałych słuszne są jedynie dla roztworów, które powstały bez efektu cieplnego.

ZUSAMMENFASSUNG.

Eine neue Ansicht über die Gleichung von Duhem und das Gesetz von Raoult.

1) Wenn man (wie dies in der Thermodynamik chemischer Reaktionen gewöhnlich geschieht) voraussetzt, dass sowohl die gesättigten Dämpfe reiner Flüssigkeiten, als auch die Dämpfe über Lösungen den Gesetzen der idealen Gase folgen, so kann man für binäre Lösungen folgende Gleichung herleiten:

$$p_A : f_A + p_B : f_B = 1 \dots \dots \dots (6)$$

wo p den Teildruck des Dampfes des einen Bestandteils der Lösung, f den Sättigungsdruck der reinen Flüssigkeit bedeutet.

2) Es wird der Beweis geliefert, dass das Gesetz von Raoult für binäre Lösungen eine mathematische Folgerung aus der Gleichung (6) und der Gleichung von Duhem:

$$\partial \ln p_A : \partial \ln n_A = \partial \ln p_B : \partial \ln n_B$$

darstellt, und nicht von der Bildungswärme der Lösung abhängt, so dass das Raoult'sche Gesetz immer zu Recht besteht, wenn sowohl die gesättigten, wie auch die ungesättigten Dämpfe den Gesetzen idealer Gase folgen.

3) Auf Grund von in der Literatur vorhandenen empirischen Daten wird gezeigt, dass die Dämpfe von unter Wärmetönung gebildeten und vom Raoult'schen Gesetz bedeutend abweichenden Lösungen, auch von der Gleichung (6) deutliche Abweichungen aufweisen. Deshalb darf in thermodynamischen Betrachtungen nicht angenommen werden, dass die Dämpfe solcher Lösungen den Gesetzen idealer Gase folgen.

4) Analoge Berechnungen bewiesen, dass bei Lösungen wie z. B. von Aethylenbromid mit Aethylenchlorid, Benzol mit Aethylenchlorid, die dem Raoult'schen Gesetze

²⁰⁾ Landolt-Börnstein, III. Erg., 1931, str. 2545.
²¹⁾ Landolt-Börnstein, II. Erg., 1931, str. 1304.
 $t^\circ C$: 78,1, 78,2 f_A mm Hg: 747,6; 760,0
²²⁾ Landolt-Börnstein, II. Erg., 1923, str. 1362.
²³⁾ Landolt-Börnstein II. Erg. 1923, str. 1318—1319
²⁴⁾ $t^\circ C$: 78,1; 78,2 f_B mm Hg: 328,7; 330,0

annährend folgen auch Gleichung (6) annährend erfüllt ist.

5) Weiter wird durch analoge Berechnungen erwiesen, dass azeotropische Mischungen von Aethylalkohol und Wasser bedeutend von Gleichung (6) abweichen.

6) Die Gleichung von Duhem, sowie andere aus den

Gesetzen idealer Gase abgeleitete Gleichungen bestehen nur bei den ohne Wärmeeffekt gebildeten Lösungen zu Recht.

Institut für allgemeine Maschinenkunde
und Apparatebau, der Technischen Hochschule.
Warszawa.

Zależność równowagi układu olej smarowy — rozpuszczalnik selektywny od ilościowego stosunku obu składników i temperatury procesu¹⁾

Les déplacements d'équilibre dans le système huile de goudron — solvant sélectif en fonction de la proportion des composants et du régime de température

Inż. EDMUND KATZ

Rafineria „Galicja” w Drohobyczu

Nadeszł 8 lutego 1939

Wstęp.

Nowoczesne procesy rafinacji olejów smarowych za pomocą rozpuszczalników selektywnych, czerpią swój początek w niektórych pracach i doświadczeniach poczynionych jeszcze przy końcu ubiegłego stulecia. Pomysły te i próby, którym wtedy nie wrócono żadnego powodzenia, zostały następnie zapomniane²⁾, aby po wielu latach przeobrazić się w jeden z najważniejszych procesów otrzymywania nowoczesnych olejów smarowych, bez którego już trudno sobie wyobrazić racjonalny dobór oleju np. dla pracującego w ciężkich warunkach silnika lotniczego.

Rozwój tych sposobów jest dla nas tym bardziej charakterystyczny, że właśnie w Polsce czynione były bodaj że pierwsze próby w światowym przemyśle naftowym, stosowania rozpuszczalników selektywnych do celu rafinacji olejów smarowych³⁾ jak też ich odparafinowania⁴⁾.

Ostatnie lata dały nam bardzo bogatą i szczegółową literaturę, traktującą w wyczerpujący sposób temat selektywnej rafi-

nacji olejów smarowych. Obok prac ogólniejszych, opisów najrozmaitszych odmian tego procesu jakoteż sposobów przeprowadzania na skalę fabryczną⁵⁾, daje się zauważyć dążność niektórych autorów do teoretycznego oświetlenia zjawisk zachodzących przy procesie selektywnej ekstrakcji oleju smarowego, jakoteż ujęcia tychże w pewne ściśle zdefiniowane prawidła⁶⁾.

W pracy doświadczalnej nad selektywną ekstrakcją olejów smarowych, zauważył autor niektóre charakterystyczne zjawiska, które niewątpliwie wywierają zasadniczy wpływ na caokształt tego zagadnienia. Ze swymi spostrzeżeniami podzielił się z ogółem zainteresowanych, wygłaszając komu-

⁵⁾ Burstin H., *Przemysł chem.* 18, 341 (1934). Katz E., *Przemysł chem.* 18, 408 (1934). Consolati, *Erdöl u. Teer* 10, 217 (1934). Wilson R. E., Keith C. P., *Refiner Natural Gasoline Mfr.* 13, (1934). Godlewicz M., Laidler K., *Petroleum* 31, 6 (1935). Composite Catalog, Process Number, Gulf. Publ. 1936. Wiggins W. R., Hall F. C., *J. Inst. Petroleum Tech.* 20, 78 (1936). Hersch R. E., *Nat. Petroleum News*, 28, 30 (1936). Free G., *Oel u. Kohle Erdöl Teer* 13, 420 (1937). Spausta F., *Brennstoff Chem.* 18, 333 (1937). Klinkenberg A., *Le raffinage au moyen de solvants*. II Congrès Mondial du Pétrole, 1937. Niementowski S. *Przegląd chem.* 1, 52 (1938). *The Science of Petroleum*, 1938, III. Kalischevski V. A. *Modern Meth. of Ref. Lub. Oils*, Am. Chem. Soc. Mon., 1938, X—XV. Smoley E. R., Schutte A. H., Davis H. R., *Refiner Natural Gasoline Mfr.* 17, 535 (1938).

⁶⁾ Ferris S. W., Birkhimer E. R., Henderson L. M., *Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.*, 23, 753 (1931). Hunter T. G., Nasch A. W., *World Petr. Congr.* I, 1933, Proc. Vol. II. Kurtz S. S. jr., *Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.* 27, 845 (1935). Hunter T. G., Nasch A. W., *J. Inst. Petroleum Tech.* 20, 49 (1936). Thompson A. J., *J. Inst. Petroleum Tech.* 20, 189 (1936). Poole J. W., *Refiner Natural Gasoline Mfr.* 15, 199 (1936). Klinkenberg A., *Congr. Mond. du Petr.* II, 1937, R. 55—S 2. Rushton J. H., *Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.*, 29, 389 (1937). Thompson F. E. A., *The Science of Petroleum* 1938, III 1829. Hunter T. G., *The Science of Petroleum* 1938, III, 1818.

¹⁾ Praca niniejsza była wygłoszona w skróceniu jako komunikat *Przyczynki do selektywnej rafinacji* na X. Zjeździe Naftowym we Lwowie.

²⁾ Pierwsze próby selektywnej rafinacji tzw. frakcjonowanie na zimnej drodze. Butlerow (1870), Aisinman (1895), Charitschhof (1906), Załoziecki (1900). Engler-Höfer, *Das Erdöl* (1911), III, 777, Gurwitsch *Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung* 1924, 329.

³⁾ Ma się tu na myśli próby rafinowania olejów rozpuszczalnikiem selektywnym (fenolem), prowadzone w Polsce przez prof. T. Kuczyńskiego. Kuczyński, *Przemysł chem.* 7, 155, 197 (1923), Kuczyński pat. pol. 2695 i 3299.

⁴⁾ Doświadczenia autora zastosowania rozpuszczalnika selektywnego w celu odparafinowania olejów, w latach 1927—1929. Katz E., *Przemysł chem.* 18, 408 (1934); tegoż pat. pol. 16738.

nikat na X-tym Zjeździe Naftowym we Lwowie.

Ponieważ problem selektywnej rafinacji staje się coraz bardziej aktualny, konieczne jest jaknajbardziej wnikliwe poznanie zjawisk jakoteż praw fizycznych, które kierują tym procesem. Dlatego też autor postawił sobie w pracy niniejszej za zadanie, rozważyć nieco obszernej spostrzeżenia poczynione w toku jego pracy doświadczalnej nad selektywną ekstrakcją olejów smarowych.

Zanim jednak przystąpimy do omówienia części doświadczalnej niniejszej pracy, przejdziemy ogólnie niektóre zasady i pojęcia dotyczące procesu selektywnej rafinacji i wiążące się z doświadczeniami autora opisanymi w części drugiej.

Część pierwsza

I. Pojęcie selektywności rozpuszczalnika selektywnego i jego zdolności rozpuszczania.

Rozpuszczalniki tzw. selektywne, posiadają zdolność rozpuszczania niektórych grup węglowodorów zawartych w olejach smarowych. Rozpuszczają one dobrze asfalty, żywice, węglowodory aromatyczne, naftenowe, a więc związki, które za pomocą selektywnej rafinacji pragniemy z surowca usunąć, nie rozpuszczają zaś — względnie czynią to tylko w małym stopniu — węglowodory alifatycznych. Rozpuszczalnikami takimi są np. fenol, krezol, anilina, furfurol, SO_2 , chloreks, nitrobenzol, aceton i in., jakoteż połączenia tychże z innymi rozpuszczalnikami nie posiadającymi własności selektywnych, np. SO_2 + benzol, furfurol + benzol, fenol (krezol) + woda itp.

Wszystkie zjawiska i stany równowagi opisane w toku niniejszej pracy, odnoszą się do tego typu rozpuszczalników selektywnych. Rozpuszczalniki te tworzą, przy zastosowaniu ich do procesu selektywnej ekstrakcji, dwie fazy płynne, a mianowicie dolną warstwę rozpuszczalnikową (ekstraktową), składającą się z dużej ilości rozpuszczalnika jakoteż rozpuszczonej w nim pewnej swoistej pod względem chemicznym części oleju wyjściowego (zasada naftenowo-aromatyczna) i górną warstwę olejową (rafinatową) w której rozpuszczona jest niewielka ilość rozpuszczalnika w reszcie oleju (zasada alifatyczna). Oba te roztwory, oleju w rozpuszczalniku i rozpuszczalnika w oleju są przy ustaleniu się równowagi w danej temperaturze nasycone.

Obok tego typu rozpuszczalników selektywnych, istnieją też inne, którymi się w toku tej pracy zajmować nie będziemy, posiadające własności nie rozpuszczania — lecz wytrącania substancji i węglowodorów dobrze rozpuszczalnych przez rozpuszczalniki wyżej wspomniane. Należą tu węglowodory lekkie np. propan, który przy nowoczesnych pro-

cesach jest stosowany w celu wytrącania asfaltu (odasfaltowania olejów⁷⁾. Przy tym procesie, propan nie powoduje powstawania dwóch faz płynnych po ustaleniu się równowagi, lecz powstanie strątu (wydzieliny) asfaltu z jednej fazy płynnej. Przy podwyższaniu jednak temperatury ustalania się równowagi układu olej—propan stopniowo do bezpośredniej bliskości temperatury krytycznej propanu około $+98^\circ$), w miarę malenia ciężaru właściwego upłynionego gazu następuje rozdział systemu na dwie fazy płynne, umożliwiając oddzielenie poszczególnych grup węglowodorów zawartych w surowcu. Przy czym, na skutek rozpuszczania przez płynny propan węglowodorów alifatycznych zaś wytrącania węglowodorów naftenowo-aromatycznych, faza rozpuszczalnikowa jest tutaj roztworem oleju alifatycznego w płynnym propanie, faza olejowa zaś roztworem propanu w wytrąconej części oleju. Odwrotnie niż w przypadku rozpuszczalników poprzednio wspomnianych, faza rozpuszczalnikowa jest przy procesie propanowym fazą rafinatową, zaś faza olejowa jest dolną i odpowiada fazie ekstraktowej przy tychże rozpuszczalnikach.

Stosowanie płynnych węglowodorów do selektywnej rafinacji względnie frakcjonowania olejów smarowych czy to w połączeniu z rozpuszczalnikiem selektywnym pierwszego typu np. propan-krezol⁸⁾, czy też przy zastosowaniu płynnego węglowodoru względnie mieszanin tychże (propan-butan) z węglowodorami gazowymi (metan⁹⁾ dało swój wyraz w wielu procesach technicznych jakoteż dużej ilości patentów.

Głównym czynnikiem, który kieruje przebiegiem procesu selektywnej ekstrakcji jest stopień selektywności danego rozpuszczalnika. Jest to dla każdego rozpuszczalnika tego typu własność charakterystyczna, którą określamy krótko jako jego selektywność. Pod selektywnością rozpuszczalnika rozumiemy mniejszą lub większą zdolność możliwie ilościowego wydzielenia z oleju części, którą pragniemy usunąć, przy równoczesnym możliwie jaknajmniejszym stopniu rozpuszczania reszty oleju. Zupełnie ostry rozdział jest na skutek „nieskończonego” szeregu różniących się od siebie pod względem fizycznym i chemicznym drobin oleju, nie do pomyślenia. Wszystkie te drobiny mianowicie, jako składowe oleju, posiadają charakterystyczne wartości dla stosunku rozdziału i podlegają w układzie olej-rozpuszczalnik selektywny ogólnym prawidłom wzajemnego rozpuszczania¹⁰⁾. Powoduje to, że wspomniane powyżej pojęcie stopnia selektywności jako praktycznej wartości charakterystycznej dla danego rozpuszczalnika, jest wartością średnią względ-

⁷⁾ W Polsce czynione próby jeszcze w roku 1920. *Metan* pat. pol. 1029.

⁸⁾ M. Tuttle, M. B. Miller, *Refiner Natural Gasoline Mfr.*, 12, 453 (1933). M. Tuttle, *Refiner Natural Gasoline Mfr.* 14, 289 (1935).

⁹⁾ M. Godlewicz, S. Pilat, *Przemysł chem.*, 18, 373 (1934), Wilson R. E., Keith P. C., Haylett R. E., *Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.*, 28, 1065 (1936), M. Godlewicz, *Petroleum Z.* 34, z. 8, 1. (1938), E. Neyman-Pilatowa, *Niektóre własności roztworów gazu ziemnego w lek- kich węglowodorach*. Dys. 1939.

¹⁰⁾ Każdy proces selektywnej ekstrakcji oleju smarowego kierowany jest, obojętnie jaki wybraliśmy rozpuszczalnik, przez tezy ogólnego prawa rozdziału $C_1 : C_2 = K$, gdzie C_1 i C_2 przedstawiają objętościowe zagęszczenie substancji, którą pragniemy z oleju usunąć, w poszczególnych fazach olejowej i rozpuszczalnikowej. Stała K zależna jest tylko od temperatury w której przeprowadzamy proces ekstrakcji.

nie wypadkową dla całego szeregu różniących się od siebie grup węglowodorów. Jak wiadomo, możemy do pewnego stopnia przesunąć tę wartość w kierunku bardziej ilościowego rozdziału, np. przez zastosowanie do celu selektywnej ekstrakcji sposobu przeciwnego.

Z selektywności rozpuszczalnika wypływa druga jego własność, mianowicie jego zdolność rozpuszczania¹¹⁾. Obie te własności charakteryzują dany rozpuszczalnik i wspólnie z temperaturą od której są zależne, kierują równowagą olej-rozpuszczalnik w procesie selektywnej rafinacji, czyli warunkują wydajność i jakość rafinatu. W pracy niniejszej okazało się, że obok temperatury, niepoślednim czynnikiem mającym wpływ na przebieg procesu, jest ilościowe ustosunkowanie się obu składowych tzn. oleju i rozpuszczalnika selektywnego.

Jeżeli mówimy o selektywności danego rozpuszczalnika, należy w tym miejscu zauważyć, że w odnośnej literaturze fachowej panuje jeszcze zamieszanie co do charakteru tego pojęcia. Zwracają na to uwagę już Suida i Pöll¹²⁾. Niektórzy autorzy łączą pojęcie dużej selektywności z otrzymaniem wysoko uszlachetnionego rafinatu¹²⁾. Nie jest to słuszne, jeżeli mowa bowiem o stopniu selektywności rozpuszczalnika, ma się raczej na myśli większą lub mniejszą zdolność rozpuszczania niektórych grup oleju. Chodzi więc o część rozpuszczoną w fazie rozpuszczalnikowej, a więc o ekstrakt, nie zaś o nierozpuszczoną część olejową. Większość autorów jest też co do tego zgodna i przyjmuje, że stopień selektywności danego rozpuszczalnika jest tym większy, im bardziej skoncentrowany charakter naftowo-aromatyczny posiada ekstrakt¹³⁾.

¹¹⁾ Jako własność tę należy praktycznie rozumieć zdolność rozpuszczania znacznych ilości węglowodorów o niższym i średnim indeksie lepkości.

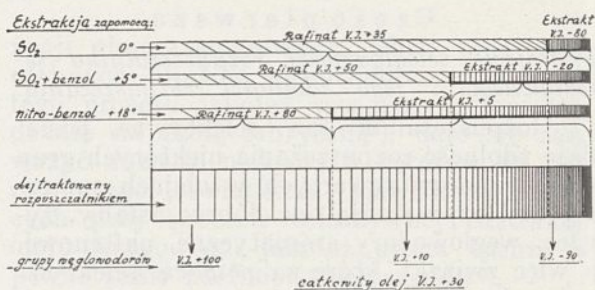
¹²⁾ Suida H., Pöll H., *Petroleum Z.* 34, z. 2, 1 (1938.)

¹³⁾ Np. (wolno cyt.) „SO₂ uważany jest jako rozpuszczalnik o bardzo wysokiej selektywności w porównaniu do innych rozpuszczalników”. Ferris S. W. *The Science of Petroleum* 1938, str. 1875, Ferris S. W., Birkheimer E. R., Henderson L. M., *Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.* 23, 753 (1931). Jak wiadomo daje SO₂ jako rozpuszczalnik selektywny stosowany w niskich temperaturach, najbardziej aromatyczno-naftenowe ekstrakty i mało uszlachetnione rafinaty—lub też: „Podwyższenie temperatury przy procesie selektywnej ekstrakcji powoduje zmniejszenie stopnia selektywności danego rozpuszczalnika, dając równocześnie ekstrakt o mniej wybitnym charakterze naftowo-aromatycznym”. Wiggins R. W., Hall F. C., *J. Inst. Petroleum Tech.* 22, 78 (1936). Patrz też Pilatowa ref. *Przem. Naftowy* 13, 194 (1938). Lub: „Fenol jako rozpuszczalnik selektywny leży na pograniczu między bardzo selektywnymi rozpuszczalnikami jak SO₂ lub furfural, a mniej selektywnymi jak krezol, nitrobenzol”. Stradford R. K., *The Science of Petroleum* 1938, 1910.

Takie same ujęcie powyższej kwestii mieliśmy sposobność zaobserwować też podczas odnośnych referatów i dyskusji na X Zjeździe Naftowym we Lwowie 1938.

Rycina 1 podaje w schematyczny sposób zależność siły rozpuszczania od stopnia selektywności danego rozpuszczalnika w danej temperaturze, czyli wpływ selektywności rozpuszczalnika na efekt procesu, a więc na jakość i wydajność rafinatu.

Widzimy z wykresu, że zbyt wielka selektywność rozpuszczalnika, jak to ma miejsce np. przy płynnym SO₂ stosowanym w niskich temperaturach, nie jest korzystna dla procesu selektywnej ekstrakcji. Z dużą selektywnością mianowicie połączona jest mała zdolność rozpuszczania, w następstwie czego w warstwie olejowej (rafinatowej) pozostaje jeszcze wiele grup węglowodorów o średnich i niskich współczynnikach lepkości. Otrzymujemy wprawdzie duże wydajności rafinatu, lecz stosunkowo mało uszlachetnionego. Natomiast mała ilość otrzymanego



Rycina 1.

Efekt selektywnej ekstrakcji w zależności od stopnia selektywności rozpuszczalnika.

ekstraktu zawiera skoncentrowane grupy olejowe o bardzo niskim współczynniku lepkości.

Z drugiej zaś strony, przy rafinacji selektywnej za pomocą środka o zbyt małym stopniu selektywności (przy tej samej temperaturze) np. przy nitrobenzenie, otrzymujemy na skutek zwiększonej zdolności rozpuszczania mniejszą wydajność, zaś znacznie lepszą jakość rafinatu. Rozpuszczane przez ten rozpuszczalnik w znacznej mierze nisko- i średnio-indeksowe grupy olejowe, powodują równocześnie mniej zdecydowany aromatyczno-naftenowy charakter ekstraktu.

Zbyt duża selektywność rozpuszczalnika jest więc nie zawsze pożądanym czynnikiem przy technicznych procesach selektywnej rafinacji olejów, podobnie też jak i zbyt mały stopień selektywności. Przy wyborze rozpuszczalnika musimy zwrócić uwagę na wzajemny stosunek selektywności do zdolności rozpuszczania danego rozpuszczalnika, mając na względzie praktyczny efekt zabiegu, a więc tak jakość jak i wydajność rafinatu. Szukamy więc rozpuszczalnika, lub dobieramy takie warunki pracy, aby miał on względem naszego oleju wystarczającą (nie za wysoką i nie za niską) selektywność. Musimy na tym miejscu zauważyć, że sto-

pień selektywności rozpuszczalnika jest pojęciem względnym a mianowicie zależy od jakości oleju z którym dany rozpuszczalnik jest w układzie. Mamy tu na myśli charakter chemiczny oleju jakoteż jego ciężar drobinowy. Selektywność danego rozpuszczalnika w stosunku do oleju maleje, im bardziej olej przybiera charakter naftowo-aromatyczny, na odwrót zaś stopień selektywności rośnie ze wzrostem alifatyczności oleju, jakoteż z podwyższaniem się ciężaru drobinowego. Tak np. bardzo selektywny dla przeciętnego oleju płynny SO_2 w niskich temperaturach, przedstawia dla zupełnie aromatyczno-naftowego oleju rozpuszczalnik stosunkowo mało selektywny. Dlatego też przy procesie selektywnej rafinacji przeprowadzanej sposobem stopniowej ekstrakcji, zauważamy z każdym stopniem zwiększającą się selektywność stosowanego rozpuszczalnika względem oleju, co zaznacza się zmniejszaniem zdolności rozpuszczania oleju przez rozpuszczalnik i co za tym idzie coraz to powolniejszym wzrostem współczynnika lepkości oleju rafinatu w następujących po sobie stopniach ekstrakcji. Dochodzimy w ten sposób do praktycznego maksimum efektu rafinacyjnego, czyli do pewnego stanu równowagi, w którym olej rafinat mimo dalszego traktowania rozpuszczalnikiem stosunkowo już mało ulega zmianie, gdyż selektywność rozpuszczalnika względem niego jest już tak wielka, że siła rozpuszczania prawie zupełnie zanika, i tylko znaczny nadmiar stosowanego rozpuszczalnika powoduje jeszcze dalsze zwiększenie się współczynnika lepkości rafinatu¹⁴).

II. Czynniki powodujące zmianę stopnia selektywności rozpuszczalnika selektywnego.

Przejdźmy obecnie do czynników, które pozwalają nam zmieniać dowolnie stopień selektywności danego rozpuszczalnika, a więc naginać jego wielkość stosownie do wymagań procesu.

Stopień selektywności rozpuszczalnika możemy zmieniać:

a) przez podwyższanie lub obniżanie temperatury w której układu się równowaga faz,

b) przez dodatek drugiego rozpuszczalnika nie posiadającego własności stwarzania selektywnego rozdziału,

c) przez dodatek drugiego rozpuszczalnika selektywnego o różnym stopniu selektywności,

d) do pewnego stopnia przez znaczne zmiany ilości stosowanego rozpuszczalnika.

Najważniejsze czynniki dążące do pożądaney zmiany stopnia selektywności rozpuszczalnika, to zmiana temperatury (a) i dodatek drugiego nie selektywnego rozpuszczalnika (b).

Dodatek drugiego rozpuszczalnika o innej selektywności (c), jest sam przez się zrozumiały i nie wymaga wyjaśnień. Jest on praktycznie stosowany np. przy ekstrakcji fenolem, gdzie celem zmniejszenia niekorzystnej przy niektórych surowcach zbyt dużej selektywności tego rozpuszczalnika, dodaje się niekiedy pewną ilość krezolu, co pozwala już w niższych temperaturach, aniżeli przy czystym procesie fenolowym, uzyskać dobre rafinaty.

Ilość stosowanego rozpuszczalnika (d), ma tylko pośredni wpływ na zjawiska połączone ze stopniem selektywności. Mianowicie niekorzystny wpływ zbyt dużej selektywności rozpuszczalnika, a więc małą jego zdolność rozpuszczania w danej temperaturze, można do pewnego stopnia równoważyć przez zastosowanie znacznego nadmiaru jego, jak to przeważnie ma miejsce np. przy płynnym SO_2 w niskich temperaturach. Aby osiągnąć jednak wydatne poprawienie rafinatu, muszą być w tych warunkach stosowane bardzo znaczne ilości rozpuszczalnika i dlatego sposób ten praktycznie mało wchodzi w rachubę. Im większa jest selektywność danego rozpuszczalnika w stosunku do danego oleju, tym większą ilość rozpuszczalnika musimy zastosować aby uzyskać dany stopień rafinacji.

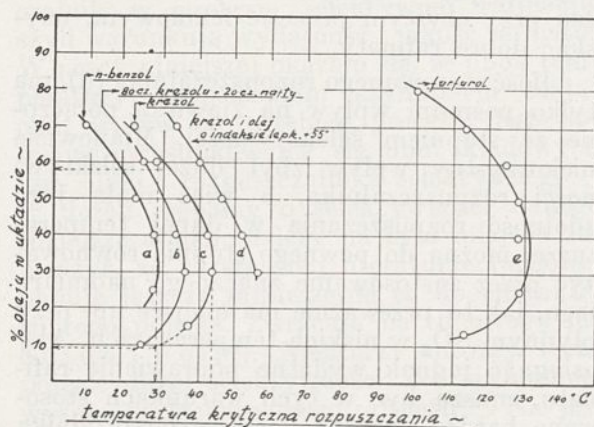
Ze zmianą temperatury zmienia się też stopień selektywności rozpuszczalnika (a). Podwyższając temperaturę procesu selektywnej ekstrakcji, powodujemy zwiększenie zdolności rozpuszczania grup olejowych przez rozpuszczalnik selektywny, czyli powodujemy zmniejszenie stopnia selektywności jego, a co za tym idzie mniejszą wydajność przy lepszej jakości rafinatu. I naodwrot, obniżenie temperatury przy której układu się równowaga procesu, stwarza przez zmniejszenie zdolności rozpuszczania grup olejowych przez rozpuszczalnik selektywny (czyli przez wzrost jego selektywności), większe wydajności oleju rafinatu przy niższym stopniu uszlachetnienia.

Każdy rozpuszczalnik selektywny posiada pewną ściśle określoną wartość dla krytycznej temperatury rozpuszczania w układzie z danym olejem. Im większą jest selektywność rozpuszczalnika dla danego oleju, tym wyżej leży temperatura krytyczna rozpuszczania układu, czyli punkt na skali temperatur, powyżej którego nie powstaje już rozdział faz, tylko następuje zupełne rozpuszczenie obu składowych. I odwrotnie, rozpuszczalniki o bardzo małym stop-

¹⁴) Nadmiarem rozpuszczalnika łagodzić możemy—jak zobaczymy jeszcze później—niekorzystną w danym wypadku zbyt wysoką selektywność.

niu selektywności (lub też o przeciętnej selektywności w połączeniu z olejem np. aromatyczno-naftenowym), posiadają z olejem temperaturę krytyczną rozpuszczania, leżącą stosunkowo nisko np. poniżej $+10^{\circ}\text{C}$.

Krzywe na rycinie 2 przedstawiają krytyczne temperatury rozpuszczania dla danego oleju¹⁵⁾ i rozpuszczalnika o trzech rozmaitych stopniach selektywności, a to: dużym dla furfurołu, średnim dla krezolu i małym dla nitrobenzenu, w zależności od ilościowego składu mieszaniny olej-rozpuszczalnik (krzywe e, c, a).



Rycina 2.

Temperatura krytyczna rozpuszczania, w zależności od stopnia selektywności rozpuszczalnika jako też ilościowego ustosunkowania składowych procesu. Krzywe a, b, c, e dla oleju X i wyszczególnionych rozpuszczalników, krzywa d dla oleju o współcz. lepkości: 55 i krezolu.

Widzimy, że wartość temperatury krytycznej rozpuszczania dla danego rozpuszczalnika i oleju, zależy ściśle od ilościowego składu obu tych czynników. Najwyższą jest ona dla wszystkich trzech rozpuszczalników przy składzie ilościowym około 30—40% oleju w mieszaninie z danym rozpuszczalnikiem selektywnym. Przy mniejszej, jako też zwiększającej się zawartości oleju w układzie, następuje obniżanie się temperatury krytycznej rozpuszczania.

Na całej skali temperatur począwszy od każdorazowej (w zależności od ilościowego składu) temperatury krytycznej rozpuszczania aż do zupełnie niskich—jeżeli tylko na to pozwalają własności oleju, możemy

¹⁵⁾ Ponieważ doświadczenia z tym olejem będą się w pracy niniejszej często powtarzać, nazwijmy go tak w tekście jak i na wykresach olejem X.

Własności oleju X:

| | |
|-----------------------|-------|
| c. wł. 15 | 0,935 |
| temp. zapł. | 220° |
| temp. krzepn. | -12° |
| V/50 °E | 14,60 |
| V/100 °E | 2,13 |
| współczynnik lepkości | 22,6 |
| punkt anil. | 83,8 |

przeprowadzić proces selektywnej ekstrakcji za pomocą każdego poszczególnego rozpuszczalnika, uzyskując całą skalę nasilenia stopnia selektywności, czyli dowolną zmianę efektu rafinacyjnego.

Jeżeli płynny SO_2 stosowany w temperaturze np. 0° , daje rafinat stosunkowo mało uszlachetniony, to rafinacja tym rozpuszczalnikiem w wyższych temperaturach np. $+40^{\circ}$ (i wyżej), daje przy mniejszej wydajności, znaczną poprawę stopnia uszlachetniania rafinatu (przy równoczesnym zatrącaniu przez powiększający się ilościowo ekstrakt, charakteru wybitnie naftenowo-aromatycznego). To samo dotyczy np. furfurołu, który stosować musimy w temperaturze około $+130^{\circ}$, gdyż w niższych np. w temperaturze pokojowej, na skutek zbyt dużej selektywności daje tylko nikłe efekty rafinacyjne, wykazując w tych temperaturach duże podobieństwo pod tym względem do płynnego SO_2 w niższych temperaturach.

Jak już zauważyliśmy, możemy również wpływać na stopień selektywności danego rozpuszczalnika, a tym samym na całokształt procesu rafinacyjnego, stosując dodatek drugiego rozpuszczalnika nie mającego własności selektywnych (b). Cel tego zabiegu może być dwojaki. Albo pragniemy obniżyć niekorzystną nam, zbyt wysoką selektywność rozpuszczalnika względem danego oleju (jak np. w wypadku SO_2)—dodajemy wówczas rozpuszczalnika np. benzolu, lub też zmuszeni trudnościami wpływającymi ze zbyt małej selektywności danego rozpuszczalnika względem danego oleju, podnosimy tę wartość przez dodatek np. alkoholu lub wody (np. do fenolu lub krezolu).

W pierwszym przypadku, przy dodatku benzolu, obniżamy krytyczną temperaturę rozpuszczania zwiększając zdolność rozpuszczania rozpuszczalnika selektywnego i uzyskujemy lepszy efekt rafinacyjny już w niższych temperaturach. Dodatek rozpuszczalnika jak np. benzolu do wysoko-selektywnego rozpuszczalnika, działa, jeżeli chodzi o efekt rafinacyjny, podobnie jak podwyższenie temperatury procesu. Czyli, otrzymujemy w niższej temperaturze efekt rafinacyjny, jakibyśmy otrzymali w wyższej temperaturze z samym rozpuszczalnikiem bez dodatku.

Klasycznym przykładem stosowania takiego łagodzącego selektywność dodatku, jest nowoczesny sposób rafinacji selektywnej olejów smarowych za pomocą płynnego SO_2 . Jak wspomnieliśmy już niejednokrotnie, ta standardowa rafinacja dawnego typu przeprowadzana i dzisiaj jeszcze w niskich temperaturach przy nacie, nie nadaje się do otrzymywania wysoko uszlachetnionych olejów, gdyż na skutek zbyt wysokiej sele-

ktynośći rozpuszczalnika i jego małej siły rozpuszczania składników olejowych o średnim i niskim współczynniku lepkości, prowadzi raczej do półrafinowanych produktów w miejsce rafinatów. Aby elegancki proces E d e l e a n u dotrzymał kroku wymaganiom stawianym nowoczesnym procesom rafinacyjnym, opracowano dwie jego odmiany, mianowicie rafinację za pomocą SO_2 w wyższych temperaturach (ok. 50° i wyżej) i rafinację za pomocą SO_2 +benzol. Oba te sposoby—to znaczy stosowanie SO_2 w wyższych temperaturach jakoteż SO_2 + benzol w niższych dają rezultaty rafinacyjne bardzo do siebie zbliżone, zaś znacznie odbiegające w kierunku lepszego uszlachetnienia przerabianego oleju — od sposobu standardowego. Podobnie stosuje się dodatek benzolu jak już wspomniano do furfurołu przy procesie selektywnej rafinacji za pomocą tego rozpuszczalnika.

Z drugiej znów strony często pragniemy powiększyć stopień selektywności danego rozpuszczalnika. Może to być spowodowane np. zbyt niską selektywnością samego rozpuszczalnika czyli za wielką siłą rozpuszczania grup o średnim i wyższym współczynniku lepkości w danej temperaturze. Często też pragniemy podwyższyć temperaturę krytyczną rozpuszczania danego układu olej-rozpuszczalnik, a to na skutek np. trudności związanych ze zbyt dużą zawartością parafiny w przerabianym surowcu. Niekiedy też wręcz nie dążymy do otrzymania wysoko uszlachetnionych rafinatów (przy małych wydajnościach), jakie skłonne są wyprodukować właśnie rozpuszczalniki odznaczające się stosunkowo niskim stopniem selektywności (np. nitrobenzen), lecz pragniemy dostać większe wydajności średnio rafinowanego produktu, nie chcemy zaś względnie nie możemy dla pewnych powodów obniżyć temperatury prowadzenia procesu. We wszystkich tych przypadkach możemy osiągnąć zamierzone zmniejszenie stopnia selektywności danego rozpuszczalnika względem danego oleju, przez dodanie drugiego rozpuszczalnika nie mieszającego się z olejem jak np. alkohol, woda itp.

Dodatek alkoholu lub wody¹⁶⁾ podnosi temperaturę krytyczną rozpuszczania układu przy wydatnym obniżeniu zdolności rozpuszczania średnio i nisko indeksowych olejów przez stosowany rozpuszczalnik selektywny. Z punktu widzenia efektu rafinacyjnego działa dodatek rozpuszczalnika takiego jak woda lub alkohol, podobnie jak obniżenie temperatury procesu rafinacyjnego przy stosowaniu samego rozpuszczalnika bez

dotatku. Otrzymujemy więc w wyższej temperaturze wydajności i jakość rafinatu podobne do tych, jakiebyśmy otrzymali stosując do rafinacji sam rozpuszczalnik selektywny w niższych temperaturach. Dodawanie np. wody zostało wprowadzone do technicznych procesów selektywnej rafinacji dla powyżej przedstawionych powodów. Stosuje się np. zawodniony fenol lub krezol jako odmiany tych procesów. Zawodnienie rozpuszczalnika może nastąpić albo wprost na początku przed wprowadzeniem go do procesu, lub też stosujemy je przy fazach rozpuszczalnikowych celem zmniejszenia rozpuszczalności zawartych w nich średnio i nisko indeksowych olejów, a co za tym idzie wydzielenia pewnej ilości tych olejów jako wtórnego rafinatu¹⁷⁾.

Jak już raz podkreśliliśmy nie możemy mówić o stopniu selektywności danego rozpuszczalnika w stosunku do wszystkich typów oleju, gdyż własność ta zmienia się ze zmianą charakteru surowca. Rozpuszczalnik stosunkowo mało selektywny dla pewnego oleju staje się bardziej selektywnym dla oleju bardziej alifatycznego. Np. nitrobenzen, rozpuszczalnik odznaczający się stosunkowo niewielką, często niewystarczającą, selektywnością dla olejów nisko i średnio indeksowych (co pociąga za sobą niejednokrotnie konieczność pracy w niższych temperaturach), jest dla surowców wysoko indeksowych rozpuszczalnikiem o wystarczającej selektywności. Na odwrót furfuroł, pracujący zadowalniająco przy olejach średnio i nisko indeksowych—jest już mniej stosownym rozpuszczalnikiem dla oleju wysoko alifatycznego, a to na skutek konieczności stosowania wysokich temperatur, lub też znacznego nadmiaru rozpuszczalnika. Dlatego też wykształciły się pewne typy rozpuszczalników w dostosowaniu do danego surowca. I tak chloreks lub nitrobenzen są stosowane przeważnie do selektywnej rafinacji surowców o wysokim stopniu alifatyczności np. dla krańcowego uszlachetnienia oleju pensylwańskiego. Furfuroł zaś, jako samoistny rozpuszczalnik, stwarza korzystne warunki pracy przy surowcach o niższych indeksach lepkości względnie przy lekkich olejach jako surowcach, tj. takich które z rozpuszczalnikami o mniejszym stopniu selektywności posiadają maksymalną temperaturę krytyczną rozpuszczania, leżącą zbyt nisko. Fenol

¹⁷⁾ Np. sposób S. N. P. Suida H. i Pöll H. Petroleum Z., 34, z. 2, 1. (1938). Celem podkreślenia analogii zjawisk zauważamy, że podobny efekt otrzymujemy praktycznie np. przy furfurole, działając jednak niższą temperaturę w miejsce dodatku alkoholu lub wody, co jak wspomnieliśmy wychodzi praktycznie na jedno. Otóż przy oziębieniu fazy rozpuszczalnikowej otrzymanej przy procesie furfurołowym przy ok. 130° , otrzymujemy pewną ilość takiego wtórnego „rafinatu” podobnie jak to ma miejsce przy krezolu za pomocą wody.

¹⁶⁾ Dodatek ten stosować można tylko przy tych rozpuszczalnikach, które wykazują większą lub mniejszą zdolność mieszania się z wodą jak np. fenol, krezol itp.

i krezol zajmują pośrednie miejsce pomiędzy tymi rozpuszczalnikami¹⁸). Przy doborze rozpuszczalnika dla danego typu surowca kierujemy się więc obok całego szeregu rozmaitych czynników też i warunkami pracy jakie zostają nam przez ten rozpuszczalnik dla tego oleju narzucone (czy temperatura prowadzenia procesu nie będzie musiała być zbyt wysoka, lub też zbyt niska itp).

Przeszliśmy pokrótce najważniejsze czynniki, które kierują przebiegiem procesu selektywnej ekstrakcji. Jak widzimy—działanie rozpuszczalników przy tych sposobach rafinacyjnych daje się przeważnie w stosunkowo szerokich granicach zmieniać i dostosowywać do naszych potrzeb. Wszystkie prawie procesy selektywnej rafinacji stosujące rozmaite rozpuszczalniki, wykazują większą lub mniejszą elastyczność i zdolność dostosowania do surowca i warunków pracy.

Za pomocą zmiany temperatury, ilości stosowanego rozpuszczalnika, lub wreszcie dodatku innego rozpuszczalnika selektywnego lub też nieselektywnego, możemy w zasadzie prawie każdy rozpuszczalnik selektywny jaknajdalej dla procesu wykorzystać.

Część druga (doświadczalna).

Jak już wspomnieliśmy, znajdujemy w literaturze fachowej szereg prac teoretycznych dotyczących równowagi układu olej-rozpuszczalnik selektywny w najrozmaitszych warunkach.

Autorzy interesują się głównie ilościowym rozdziałem obu składowych procesu, a więc oleju i rozpuszczalnika pomiędzy poszczególne fazy i podają szereg metod przeważnie graficznych, dla mniej lub więcej dokładnego wypośrodkowania tych wartości. Za pomocą tych metod¹⁹), obliczają ilość jakoteż jakość rafinatu względnie ekstraktu z postępującym procesem rafinacji, a opierając się na zasadniczym prawie rozdziału, przewidują ilość stopni potrzebną dla osiągnięcia pewnego efektu rafinacyjnego w danych warunkach²⁰).

¹⁸) Zwłaszcza krezol jako rozpuszczalnik selektywny przy zastosowaniu go do średnio indeksowych surowców, wykazuje wystarczającą selektywność przy temperaturze ekstrakcji około $+18^{\circ}$ do $+30^{\circ}$. W porównaniu więc do innych rozpuszczalników tego typu, nie stwarza konieczności utrzymywania czy to zbyt wysokich temperatur (zamknięta aparatura), czy też zbyt niskich.

¹⁹) Autorzy posługują się prawie, bez wyjątku graficznymi metodami opartymi na układzie trójkątów Gibbsa.

²⁰) Musimy tutaj nadmienić, że wszelkie dociekania teoretyczne, jakoteż metody graficzne, służące do poznania składu poszczególnych faz procesu, jakości rafinatu jakoteż ekstraktu w pewnych określonych warunkach pracy, odnoszą się do wszystkich rozpuszczalników omawianego typu. Krzywe tak w układzie trzy jak i dwu osiowym, ilustrujące równowagę systemu olej—rozpuszczalnik selektywny, nie zmieniają nigdy swego zasadniczego kształtu dla poszczególnych rozpuszczalników selektywnych, są tylko dla każdego z nich odpowiednio przesunięte w płaszczyźnie.

Wpływ czynników jak temperatura i ilość rozpuszczalnika na równowagę przy procesie selektywnej rafinacji, jest w literaturze raczej ogólnie potraktowany. Dlatego też autor wziął sobie w pracy niniejszej za zadanie, zbadać możliwie dokładnie wpływ temperatury, jakoteż stosunku olej-rozpuszczalnik na zjawiska zachodzące przy procesie selektywnej ekstrakcji.

Wyższa temperatura procesu, sprzyja—jak ogólnie wiadomo—otrzymywaniu wyżej uszlachetnionych rafinatów. Podwyższając temperaturę w której następuje ustalenie się równowagi przy procesie selektywnej ekstrakcji, zmniejszamy selektywność rozpuszczalnika przy równoczesnym zwiększeniu jego siły rozpuszczania. W fazie rozpuszczalnikowej rozpuszcza się więc coraz to więcej średnio-indeksowych grup olejowych, na skutek czego ta ostatnia zatracą coraz bardziej charakter naftenowo-aromatyczny, zbliżając się swymi właściwościami stopniowo—z coraz to dalszą zwykłą temperaturą—do właściwości oleju wyjściowego. Natomiast olej rafinat, staje się coraz to bardziej alifatyczny. Równocześnie wydajność rafinatu coraz to bardziej maleje, aż dochodzimy do temperatury, która odpowiada krytycznemu punktowi rozpuszczania systemu, a więc do zaniku rozdziału faz.

Im niższa zaś temperatura procesu, tym bardziej naftenowo-aromatyczny jest ekstrakt.

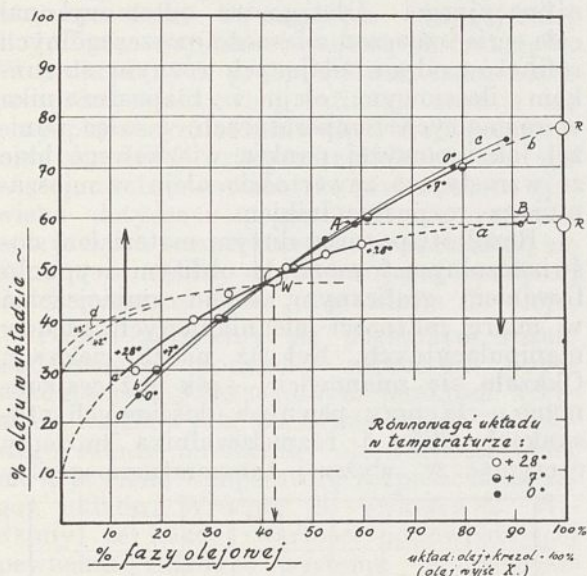
W literaturze znajdujemy szereg wzmianek i uwag zgodnie wyjaśniających powyższe zjawiska. Jednak w pracy niniejszej okazało się, że przy pewnym ustosunkowaniu się ilościowym oleju i rozpuszczalnika, może mieć miejsce odwrotne zjawisko, a mianowicie w wyższej temperaturze możemy otrzymać gorszy rafinat aniżeli w niższej.

Jeżeli zmieszamy dany olej smarowy z rozpuszczalnikiem selektywnym np. z krezolem powyżej temperatury krytycznej rozpuszczania i pozwolamy mieszaninie tej oziębnić się np. do temperatury pokojowej, otrzymamy po ustaleniu się równowagi, zależnie od ilościowego ustosunkowania obu składowych, rozmaite ilości poszczególnych faz olejowej i rozpuszczalnikowej.

Śledząc wykres na rycinie 3, który przedstawia powyższe stany równowagi dla określonego oleju smarowego (olej X, własności podano powyżej) jako też krezolu w danej temperaturze w zależności od ilościowego składu, widzimy, że ze wzrostem zawartości oleju w systemie olej-krezol, rośnie ilość fazy olejowej (krzywa a). Rośnie ona zrazu powoli, aby przekroczyć punkt odpowiadający około 45—50% zawartości oleju w układzie, wykazać wzrost znacznie przy-

śpieszony (krzywa staje się płaska). Po niewielkim już stosunkowo dodatku oleju następuje zupełny zanik warstwy rozpuszczalnikowej (w punkcie R²¹).

Z osiągnięciem tej granicznej wartości odpowiadającej pewnemu ściśle określone mu ilościowemu składowi oleju i rozpuszczalnika, zanika efekt selektywnej ekstrakcji, czyli możliwość zaistnienia dwóch faz i otrzymujemy jako stan równowagi jedną fazę, czyli zupełny roztwór obu składników oleju i rozpuszczalnika.



Rycina 3.

Ilość wydzielonej fazy olejowej z układu: olej X krezol, w zależności od temperatury jako też ilościowego ustosunkowania składników.

Zaobserwujemy obecnie na tymże wykresie (rycina 3.) różny przebieg krzywych, przedstawiających ilość wydzielonej fazy olejowej w zależności od ilościowego składu mieszaniny olej-rozpuszczalnik, podczas ustalania się równowagi rozdziału w rozmaitych temperaturach a mianowicie przy +28°, +7° i 0°, przy tym samym oleju i rozpuszczalniku krezolu (krzywe a, b, c).

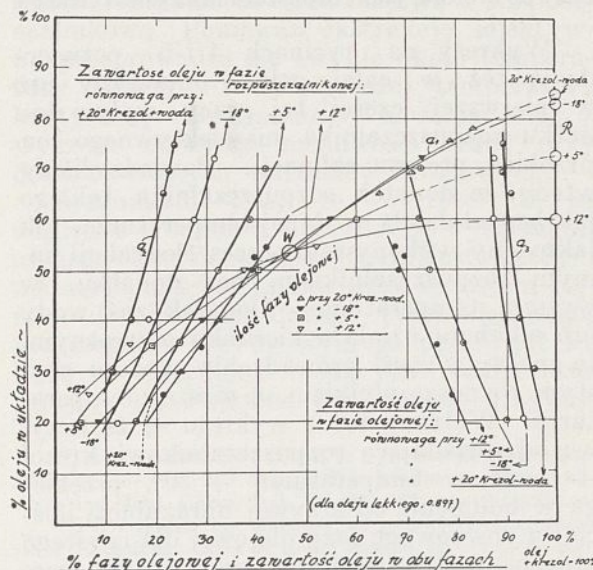
Zauważamy charakterystyczne zjawisko, mianowicie wszystkie krzywe przecinają się

²¹ Punkt R (roztwór) w którym zanika warstwa rozpuszczalnikowa i układ przechodzi w jednofazowy—nie jest jakby się wydawało—hipotetyczny. Jest on przedłużeniem praktycznie przeprowadzonego wypunktowania krzywej. Odpowiada on najwyższej zawartości oleju w układzie, przy której—po ustaleniu się równowagi procesu—powstaje jeszcze męt lub tylko powoli osiadająca zawiesina. (Powyżej tej wartości, roztwory oleju i rozpuszczalnika oziębiane do temperatury ustalenia równowagi, pozostają klarowne). Osiedlanie warstw, jest przy tym punkcie, jako też przy zbliżonych do niego punktach na krzywej, dla podanych poniżej powodów utrudnione i długotrwałe, nie mniej punkt ten dokładnie wyznacza końcowe położenie krzywej, co w naszym wypadku zupełnie wystarcza.

Odnosi się to rzecz jasna też do innych tego rodzaju punktów na tym jako też dalszych wykresach (oznaczone R).

w jednym punkcie odpowiadającym około 45—50% zawartości oleju w układzie. Ilość fazy olejowej, otrzymanej po ustaleniu się równowagi układu olej-rozpuszczalnik przy procesie selektywnej ekstrakcji, jest więc w punkcie odpowiadającym powyższej wartości stosunku ilościowego obu składników, niezależna od temperatury wykonywania procesu. Czyli w każdej temperaturze otrzymujemy przy warunkach ilościowych odpowiadających temu punktowi, te same ilości fazy olejowej, co niema—jak widzimy—miejsca, przy innym ilościowym stosunku oleju i rozpuszczalnika. Punkt w którym krzywe się przecinają, będziemy nazywać w pracy niniejszej punktem wiązkowym i oznaczać W. Autor przeprowadził cały szereg podobnych badań na rozmaitych olejach w połączeniu z krezolem i innymi rozpuszczalnikami i stwierdził, że istnienie punktu wiązkowego jest ogólnym zjawiskiem, dotyczącym procesu selektywnej ekstrakcji.

Wykres na rycinie 4 przedstawia powyższy punkt wiązkowy dla lekkiego oleju ²²) i krezolu, przy różnicy temperatur w których nastąpiło kształtowanie się równowagi faz, od +12 do -18°. Wykres na rycinie 5 określa te zjawiska dla oleju wysokoalifatycznego²³) (uszlachetnionego już poprzednio za pomocą ekstrakcji krezolem), przy czym za-



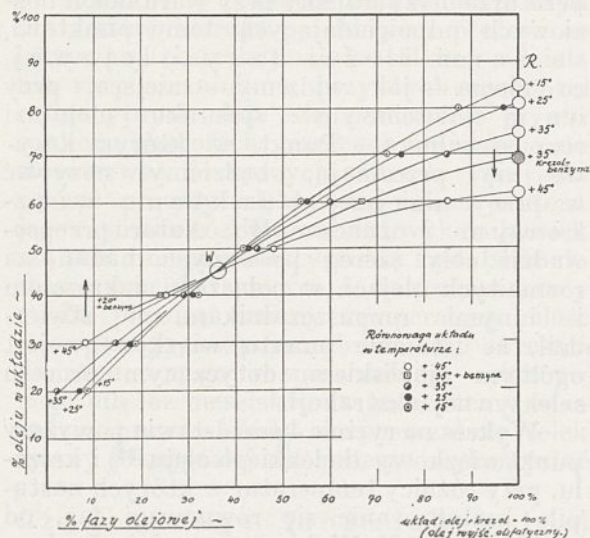
Rycina 4.

Ilość wydzielonej fazy olejowej z układu: lekki olej (0,897, V₂₀=6 E)—krezol, jako też zawartość oleju w obu fazach, w zależności od temperatury i ilościowego ustosunkowania składników. Wpływ dodatku wody do krezolu jako rozpuszczalnika selektywnego, przedstawiają krzywe a₁, a₂, a₃.

²²) c. wł. 0,897, V₂₀ = 6°E.

²³) V. I. +75, V₅₀ = 2,80°E.

uwazamy, że ilościowe różnice wydzielonej fazy olejowej, są przy danym składzie mieszaniny wyjściowej i w zależności od temperatury przy oleju wysoko alifatycznym— dla stosunkowo niewielkich różnic temperatur, znacznie silniejsze aniżeli przy poprzednio omawianych średnio indeksowych olejach (konary krzywych są silniej rozchylone).



Rycina 5.

Ilość wydzielonej fazy olejowej z układu: olej alifatyczny ($V_{50} = 2.80^{\circ} E$; V. I. 75) — krezol, w zależności od temperatury i ilościowego ustosunkowania składowych. Wpływ dodatku benzyny do krezolu, jako rozpuszczalnika selektywnego

Wykresy na rycinach 4 i 5 potwierdzają też w całej pełni omawiany już w pierwszej części tej pracy wpływ dodatku rozpuszczalnika nieselektywnego na przebieg procesu rafinacji. Powiedzieliśmy wtedy, że dodatek rozpuszczalnika takiego jak benzol działa w danej temperaturze, tak jakbyśmy wykonywali proces ekstrakcji samym rozpuszczalnikiem, bez dodatku, w wyższej temperaturze. Dodatek zaś wody lub alkoholu działa w kierunku odwrotnym, to znaczy w myśl prowadzenia procesu czystym rozpuszczalnikiem w niższej temperaturze. Widzimy też z wykresu 4, że krzywa odpowiadająca rozpuszczalnikiem krezol + woda w temperaturze $+20^{\circ}$, przebiega w oddaleniu od krzywej obrazującej ilościową równowagę fazy olejowej dla czystego krezolu w temperaturze np. $+12^{\circ}$, przechodząc w strefę przebiegu krzywych dla niskich temperatur (-18°)²⁴. To samo lecz w znaczeniu odwrotnym, spostrzegamy też wyraźnie na wykresie 5, gdzie dodatek ben-

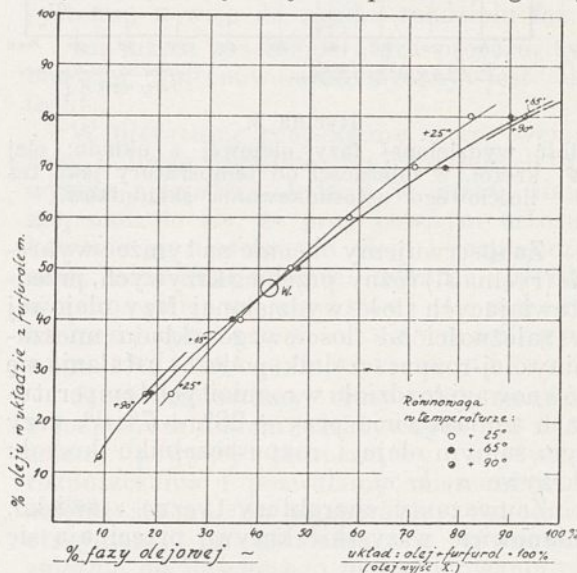
²⁴) To samo, jak widzimy z wykresu, dotyczy też ogólnej równowagi układu. Mianowicie wartości oleju w obu fazach, przy stosowaniu krezolu zawodnionego w temperaturze $+20^{\circ}$, zbliżają się do otrzymanych przy ekstrakcji czystym rozpuszczalnikiem przy -18° .

zyny do rozpuszczalnika krezolu, powoduje przesunięcie konaru krzywej w kierunku ustalenia się równowagi dla czystego rozpuszczalnika, w wyższej temperaturze.

Wreszcie wykres na rycinie 6 przedstawia powstawanie punktu wiązkowego przy furfurole i wyżej stosowanym oleju.

Wyszczególnione zjawiska nie posiadałyby jeszcze takiego znaczenia, gdyby nie fakt, że łączą się one ściśle z jakością otrzymanych każdorazowo rafinatów, czyli wpływają bezpośrednio na ogólny efekt procesu rafinacyjnego. Dlatego też autor wykonał całe serie oznaczeń własności poszczególnych rafinatów odpowiadających różnym stosunkom ilościowym oleju i rozpuszczalnika w rozmaitych temperaturach, a więc poniżej jak i powyżej punktu wiązkowego idąc ze wzrastającą zawartością oleju w mieszaninie z rozpuszczalnikiem.

Rezultat, poparty dużym materiałem doświadczalnym i możliwie obfitym wypunktowaniem graficznym, celem zmniejszenia w miarę możliwości nieuniknionych błędów manipulacyjnych, był aż nadto ciekawy. Okazało się mianowicie — jak już wspomniano — że przy pewnych ilościowych stosunkach oleju i rozpuszczalnika możemy otrzymać w wyższej temperaturze gorszy



Rycina 6.

Ilość wydzielonej fazy olejowej z układu: olej X—furfurol, w zależności od temperatury i ilościowego stosunku składników.

rafinat aniżeli w niższej. Ściślej mówiąc, istnieje pewne maksimum zawartości oleju w układzie olej-rozpuszczalnik selektywny, przy przekroczeniu którego, proces rafinacji selektywnej prowadzony w wyższej temperaturze daje gorszy efekt aniżeli w niższej.

W praktycznym wykonywaniu zabiegów selektywnej ekstrakcji przyzwyczailiśmy się już do tego stopnia do ogólnie znanego i

opisywanego zjawiska polepszania się rafinatów ze zwiększoną temperaturą procesu, że powyższe spostrzeżenia wydają się conajmniej obce. Tym bardziej, że w dostępnej w tym czasie autorowi obszernej literaturze, żaden z autorów kwestii w ten sposób nie oświetlił, poprzestając jedynie na przykładach ogólnie znanego zjawiska poprawiania się efektu rafinacyjnego ze wzrostem temperatury.

Powodem jest prawdopodobnie to, że prace dotyczące powyższych problemów, interesują się przeważnie stosunkiem olej: rozpuszczalnik, wynoszącym przynajmniej 1:1, licząc na jednostopniową ekstrakcję²⁵⁾. W praktycznych próbach i doświadczeniach procesów selektywnej rafinacji stosuje się przy pierwszym stopniu ekstrakcji przeważnie ok. 100% rozpuszczalnika, jeżeli nie więcej, zaobserwowane zaś przez autora zjawiska dotyczące pogarszania się rafinatu w wyższych temperaturach, uwidaczniają się dopiero w strefie, odpowiadającej mniejszej ilości rozpuszczalnika w stosunku do oleju.

Zanim zajmijmy się poznaniem różnic zachodzących pomiędzy rafinacjami odpowiadającymi poszczególnym punktom krzywych wiązkowych, poznajmy wpływ ilościowego składu mieszaniny olej-rozpuszczalnik na krytyczną temperaturę rozpuszczania tegoż układu. Wróćmy do wykresu 2. Widzimy, że każdej wartości odpowiadającej pewnemu składowi systemu olej-rozpuszczalnik, odpowiada pewna wartość dla krytycznej temperatury rozpuszczania. Krzywe wykazują podobny kształt dla rozmaitych rozpuszczalników jak nitrobenzen, krezol + nafta, krezol, krezol w połączeniu z wyższym indeksowym olejem, furfuroł, jedynie z przesunięciem w kierunku absolutnych wartości temperatury, a to w zależności od stopnia selektywności danego rozpuszczalnika²⁶⁾.

Z wykresu widzimy, jak zresztą zauważyliśmy już powyżej, że maksymalna wartość dla krytycznej temperatury rozpuszczania systemu olej-rozpuszczalnik selektywny, przypada prawie dla wszystkich tych rozpuszczalników przy ok. 20—40% zawartości oleju w mieszaninie olej-rozpuszczalnik. Po obu stronach tego maksimum, w kierunku malejącej jako też rosnącej ilości oleju, wartość krytyczna temperatury rozpuszczania maleje, przybierając przy około 10% za-

wartości oleju, prawie tę samą wartość co przy 60—70% zawartości oleju w mieszaninie²⁷⁾.

Punkt maksymalny, w którym rosnąca dotychczas z wzrastającą zawartością oleju w układzie temperatura krytyczna rozpuszczania zaczyna przybierać coraz to niższe wartości, jest przejściowym pomiędzy strefami wzajemnego rozpuszczania oleju i rozpuszczalnika selektywnego. Poniżej tego punktu olej rozpuszcza się w rozpuszczalniku, który znajduje się w nadmiarze, powyżej zaś — ze zwiększającą się zawartością oleju — przybiera tenże rolę głównego rozpuszczalnika w układzie, czyli olej zaczyna rozpuszczać rozpuszczalnik selektywny. Ponieważ zaś wszystkie te rozpuszczalniki rozpuszczają się w oleju lepiej aniżeli olej w rozpuszczalnikach²⁸⁾, wartość dla temperatury krytycznej rozpuszczania po przekroczeniu tego maksimum maleje.

To maksimum temperatury krytycznej rozpuszczania badanego oleju i rozpuszczalnika, wynosi np. dla furfurołu ok. 130°, dla krezolu czystego około 42°, krezolu o zmniejszonej selektywności na skutek dodatku benzyny 36°, zaś dla nitrobenzenu i badanego oleju ok. 28°.

Wykres (rycina 2) podaje więc zarazem najwyższą temperaturę dla danego oleju i rozpuszczalnika przy rozmaitym składzie ilościowym, w której jeszcze jest możliwy teoretyczny rozdział układu na fazę olejową i rozpuszczalnikową. Ponieważ ekstrakcję selektywną przeprowadza się zwykle około temperatury leżącej 10—25° poniżej temperatury krytycznej rozpuszczania, możemy więc z wykresu odczytać możliwości pracy przy doborze różnych warunków ilościowych.

Zrozumiałe jest, że wartości te są względne i odnoszą się tylko do wyszczególnionego oleju. Ze zwiększającym się współczynnikiem lepkości oleju, lub też ze wzrostem ciężaru drobinowego danego typu olejowego, poszczególne krzywe wykresu przesuwają się będą w kierunku rosnących temperatur (krzywa d). Podobne przesunięcia krzywej,

²⁵⁾ Porównaj też Ferris S.W., *The Science of Petroleum* 1938, str. 1875 ryc. 2, Ferris, Birkhimer, Henderson, *Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.* 28, 753, ryc. 2 (1936).

²⁶⁾ Z wykresu np. widzimy, że przy +10° rozpuszcza się w 70 częściach oleju 30 części krezolu, co obliczone procentowo na olej wynosi ok. 43% krezolu rozpuszczonego w oleju. Na odwrót, w tej samej temperaturze, 90 części krezolu rozpuszcza 10 części oleju, co wynosi ok. 11% oleju rozpuszczonego w krezolu. W tej samej temperaturze więc, rozpuszcza się w oleju ok. 4 razy tyle krezolu, aniżeli olej w tymże rozpuszczalniku. Stąd też charakterystycznie odmienny kształt konarów krzywych po obu stronach punktu maksymalnego. Podobnie np. krezol w wodzie rozpuszcza się w ilości ok. 3%, zaś woda w krezolu (w tej samej temperaturze) ok. 16%; ogólny zarys krzywej rozpuszczania dla systemu krezol—woda będzie więc podobny do wyżej omawianego.

²⁷⁾ Wzmianki jak też przykłady w odnośnych pracach dotyczące wpływu temperatury, odnoszą się przeważnie do systemu o znacznym nadmiarze rozpuszczalnika np. 100—900% licząc na olej, czyli opisują zjawiska ustalania się równowagi poniżej punktu wiązkowego. (Ferris S.W. *The Science of Petroleum* 1938, 1876).

²⁸⁾ Krzywe te otrzymał autor z doświadczeń oznaczenia temperatury mętnienia (nasylenia), ograniczonych powyżej temperatury krytycznej rozpuszczania, roztworów oleju i rozpuszczalnika przy rozmaitych składach ilościowych.

lecz w odwrotnym kierunku powoduje dodatek rozpuszczalników jak np. nafty (benzolu), jak to widzimy na krzywej krezolowej *b*. Dodatek zaś np. wody do krezolu przesunie krzywą krezolu *c* w kierunku krzywej dla furfurołu *e*.

Poznawszy zależność wartości temperatury krytycznej rozpuszczania układu olej-rozpuszczalnik od ilościowego ustosunkowania się tych składowych, powrócimy do opisanego powyżej punktu wiązkowego (wykres 3), i zbadamy możliwości jakie zachodzą przy procesie selektywnej ekstrakcji, który przeprowadzamy w rozmaitych temperaturach jakoteż przy rozmaitym ilościowym składzie. Ze wzrostem temperatury ekstrakcji, krzywe przedstawiające ilość wydzielonej fazy olejowej w zależności od stosunku olej-rozpuszczalnik, zmieniają swoje położenie w kierunku strzałek, dążąc niejako do wykonania obrotu w kierunku wskazówki zegara około niezmiennającego swego położenia punktu wiązkowego.

Z wykresu (rycina 2) widzimy, że wartość temperatury krytycznej rozpuszczania np. 28°, odpowiada składowi około 9% badanego oleju + 91% krezolu. Jasnym jest więc, że krzywa wiązkowa (wykres 3) przedstawiająca równowagę fazową przy 28° (krzywa *a*) musi paść na punkt odpowiadający tejże ilości na skali dodatku oleju, nie może zaś przejść poniżej tego punktu. Wszystkie mianowicie punkty na skali, położone poniżej tej wartości, a więc wszystkie zawartości oleju wynoszące mniej jak 9% w mieszaninie z rozpuszczalnikiem, są wyznaczone krzywymi odpowiadającymi niższymi temperaturami niż 28°, gdyż dopiero poniżej tej temperatury następuje dla tych stosunków ilościowych rozdział faz. Stwierdzona eksperymentalnie krzywa, odpowiadająca równowadze przy 28°, przebiega też jak widzimy na wykresie zgodnie z powyższym. Wszystkie ekstrakcje danego oleju za pomocą tegoż rozpuszczalnika, przy zawartości oleju w mieszaninie powyżej 9%, w temperaturze 28°, ustalają swą ilościową równowagę faz według tej krzywej, aż do zawartości oleju w układzie około 58% (patrz wykres 2).

Z wykresu (rycina 3) widzimy, że przy przekroczeniu około 45% zawartości oleju w mieszaninie z rozpuszczalnikiem malejąca dotychczas stosunkowo powoli faza rozpuszczalnikowa (krzywa *a*), w szybkim już tempie zanika zupełnie (zwłaszcza przy ustalaniu się równowagi w wyższych temperaturach) i otrzymujemy przy zawartości ok. 58% oleju przy temperaturze procesu + 28°, zupełny roztwór składników. Wzrost zawartości oleju o ok. 10% w bliskości tego punktu przejściowego np. z 45—58%, powoduje bardzo szybki wzrost zawartości fa-

zy olejowej. Mianowicie przez dodatek 13% oleju, faza olejowa po zupełnym zaniku fazy rozpuszczalnikowej, staje się jedyną fazą a więc roztworem obu składników.

Chcąc jednak otrzymać rozdział warstw, czyli efekt ekstrakcji powyżej wartości 58% dodatku oleju, musimy obniżyć temperaturę w której kształtuje się równowaga faz. Widzimy z wykresu, że krzywa odpowiadająca ilości powstałej fazy olejowej w temperaturze + 7°, jest znacznie bardziej stroma aniżeli krzywa odpowiadająca temperaturze + 28°. Innymi słowy, w temperaturze + 7° otrzymujemy przy danym oleju i rozpuszczalniku rozdział faz przy znacznie większej zawartości oleju w mieszaninie w porównaniu do układu w temperaturze + 28°, w którym już przy około 57% zawartości oleju, zanikał efekt ekstrakcji. Spostrzegamy też, obserwując te krzywe, że ilości faz olejowych są poniżej granicznej wartości odpowiadającej punktowi wiązkowemu (ok. 45% oleju w mieszaninie z rozpuszczalnikiem) w wyższej temperaturze mniejsze aniżeli w niższej. Zaś naodwrot, powyżej tego punktu, a więc przy rosnących dodatkach oleju aż do maksymalnej dla każdej temperatury ilości oleju gwarantującej jeszcze rozdział faz, wydziela się w wyższej temperaturze więcej fazy olejowej aniżeli w niższej.

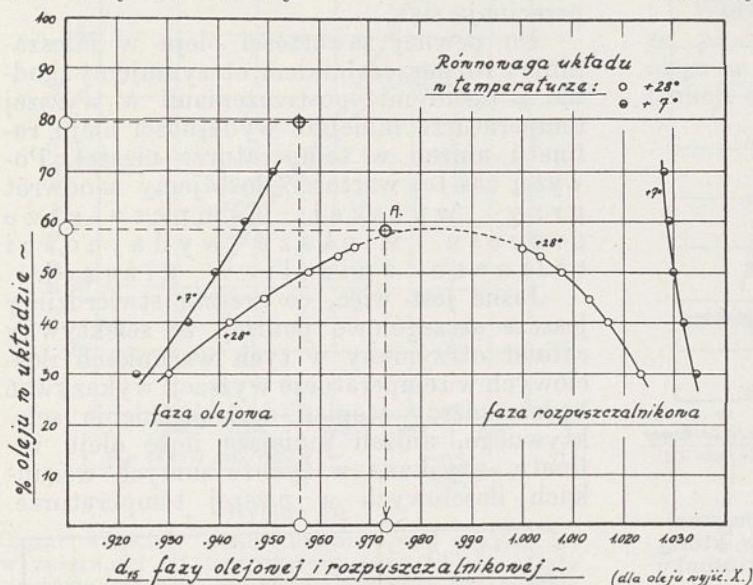
Wzrost ilości fazy olejowej z rosnącym dodatkiem oleju jest powyżej wartości dodatku oleju odpowiadającej punktowi wiązkowemu, nieproporcjonalnie szybszy, aniżeli wzrost tejże fazy, przy powiększającej się zawartości oleju poniżej tego punktu²⁹).

Z wykresu (rycina 2) widzimy, że najwyższa temperatura w której dla badanego oleju i rozpuszczalnika krezolu można uzyskać jeszcze teoretycznie pewien efekt rafinacyjny czyli rozdział faz—leży około 43°. Ponieważ wartości tej odpowiada stosunek ilościowy olej: krezol ok. 35 : 65, krzywa ilościowej równowagi faz odpowiadająca tej temperaturze, musi wychodzić (wykres 3) z punktu odpowiadającego właśnie takiemu składowi ilościowemu mieszaniny olej-rozpuszczalnik (krzywa hipotetyczna *d*). Kształtowanie się faz powyżej tej temperatury jest przy oleju i rozpuszczalniku niemożliwe, jaki by nie był ilościowy skład mieszaniny olejowo-krezolowej. Powyżej więc hipotetycznej krzywej *d* w układzie wiązkowym (poniżej punktu wiązkowego), żadna krzywa przebiegać już nie może, zaś krzywa *d*, reguluje ilościową równowagę faz w najwyższej dla

²⁹) Odpowiada to omawianym już różnicom stopnia rozpuszczania oleju w rozpuszczalniku selektywnym i naodwrot rozpuszczalnika w oleju.

tego systemu możliwej temperaturze przy rozmaitych składach mieszaniny.

Jeżeli więc wykonamy proces selektywnej ekstrakcji tegoż oleju zapomocą krezolu w temperaturze bardzo zbliżonej do najwyższej możliwej temperatury krytycznej systemu, a więc teoretycznie np. przy 42° i stosunku oleju do krezolu np. 40 : 60, otrzymamy około 10 — 15% fazy olejowej (wykres na rycinie 3). Jeżeli zaś podwyższymy zawartości oleju w systemie o około 6 — 7%, otrzymamy natychmiast nieproporcjonalnie duże — bo dochodzące do 60 — 80% ilości fazy rafinатовej.



Rycina 7.

Ciężar właściwy fazy olejowej i rozpuszczalnikowej, w zależności od temperatury (w której ustala się równowaga), jako też ilościowego stosunku składników procesu.

Położenie krzywych wiązkowych (ich stromość), zależy od charakteru oleju który wchodzi w równowagę z rozpuszczalnikiem. Im bardziej alifatyczny charakter posiada olej, tym bardziej stromo przebiegają krzywe, nawet dla wyższych temperatur. I tak na wykresie (rycina 5), który przedstawia krzywe równowagi ilościowej faz, dla takiego oleju, zauważamy, że przy temperaturze np. 45° otrzymujemy jeszcze bardzo wyraźny rozdział nawet przy stosunku oleju do rozpuszczalnika 60 : 40, podczas gdy przy niskim indeksowym oleju (wykres 3) już przy 50% oleju w temperaturze ok. 42°, praktycznie nie możemy uzyskać rozdziału faz. Im bliżej maksymalnej temperatury krytycznej rozpuszczania prowadzi się proces selektywnej ekstrakcji, tym bardziej poziomo przebiega górny konar krzywej wiązkowej i tym większy wzrost fazy olejowej odpowiada danemu wzrostowi dodatku oleju w strefie powyżej punktu wiązkowego.

Kształtowanie się faz przy wyższej zawartości oleju w mieszaninie jest tym powolniejsze, im wyższa jest temperatura w której odbywa się ustalenie równowagi. Tłumaczy się to zmniejszaniem się różnic ciężaru właściwego pomiędzy warstwą olejową a rozpuszczalnikową, ze wzrostem zawartości oleju w mieszaninie wyjściowej. Na wykresie 7 przedstawiającym ciężary właściwe poszczególnych warstw, które ustaliły się w różnych temperaturach spostrzegamy, że różnica zachodząca pomiędzy ciężarem właściwym fazy olejowej i rozpuszczalnikowej ustalonych w temperaturze np. +28°, zmniejsza się szybko przy podwyższaniu zawartości oleju w układzie. Przy 30% zawartości oleju (w układzie) różnica ta wynosi około 0,090, przy 50% oleju 0,050, przy 53% ok. 0,032, aby wreszcie przy dalszym podwyższeniu zawartości oleju do ok. 58%, w bardzo szybkim tempie przybrać wartość zerową. Ciężar właściwy jednej fazy tworzącej się w tym stanie układu, równa się ciężarowi wypadkowemu roztworu o składzie ok. 58% oleju i 42% rozpuszczalnika (punkt A).

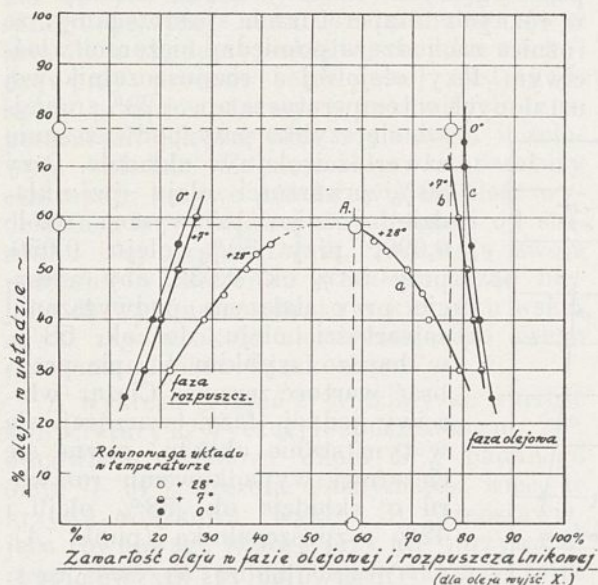
Obserwując zaś krzywe przedstawiające ciężary właściwe fazy olejowej i rozpuszczalnikowej, przy temperaturze ustalania się równowagi faz + 7°, przy rosnących zawartościach oleju w mieszaninie, zauważamy, że różnice ciężarów właściwych poszczególnych warstw są znacznie większe aniżeli przy ustalaniu się równowagi przy 28°.

Różnice te są znaczne nawet w bezpośredniej bliskości zaniku faz, który ma przy tej temperaturze miejsce przy ok. 78% zawartości oleju w mieszaninie.

Im wyższa temperatura procesu ekstrakcji, tym prędzej zanika różnica ciężarów właściwych poszczególnych faz ze wzrostem zawartości oleju w układzie³⁰⁾.

³⁰⁾ Wskutek malejącej różnicy w ciężarze gatunkowym, rozdział warstw w tej strefie zanikania różnic, jest manipulacyjnie dosyć utrudniony. Jednak poznanie własności olejów zawartych i w tych warstwach było konieczne dla uzupełnienia graficznego wypunktowania i tym samym poznania całokształtu tych często niejasnych i skomplikowanych zjawisk. Pozwalano przeto na długotrwałe odstawienie się warstw (kilka dni) w pomieszczeniach gwarantujących przez cały okres odstawiania stałą temperaturę. Sam rozdział warstw przez odpuszczenie warstwy dolnej, przeprowadzano bardzo starannie z wystarczająco długim okresem odciekania (ciągle w tej samej temperaturze) tak, że po odpuszczeniu głównej ilości warstwy dolnej pozostająca zawsze na ścianach naczyńia jeszcze pewna ilość tej warstwy, zgromadziła się ilościowo na dole rozdzielacza i można ją było ponownie odpuścić. Czynność tę powtarzano kilkakrotnie. W ten sposób udało się, uzyskać zupełnie ostre rozdziały mimo wspomnianych trudności.

Zanim przejdziemy do ostatecznego zbadania różnic jakościowych zachodzących pomiędzy poszczególnymi olejami rafinatami w zależności od temperatury ekstrakcji jakoteż ilościowego stosunku oleju do rozpuszczalnika, zbadajmy ilościowy skład fazy olejowej i rozpuszczalnikowej, a tym samym wydajności rafinatu i ekstraktu w powyższych warunkach³¹⁾.



Rycina 8.

Zawartość oleju w fazie olejowej i rozpuszczalnikowej, w zależności od temperatury (w której ustala się równowaga) oraz ilościowego stosunku składników procesu.

Wykres (rycina 8) przedstawia zawartość oleju w obu fazach przy rozmaitych stosunkach ilościowych olej-rozpuszczalnik, w zależności od temperatury w której ustala się równowaga procesu. Faza olejowa (rafinatu) zawiera w wyższej temperaturze (krzywa a) mniej oleju aniżeli w niższej (krzywe b i c). Naodwrot faza rozpuszczalnikowa wykazuje w niższej temperaturze mniejsze zawartości rozpuszczonego w niej oleju aniżeli to ma miejsce w temperaturze wyższej. Punkt A jest najniższą wartością do której zbliżyć się może zawartość oleju w fazie olejowej przy danym procesie ekstrakcji w temperaturze 28°. Odpowiada ona zawartości oleju

³¹⁾ Z poszczególnych warstw oddmuchiowano krezol zapomocą pary wodnej do temperatury 275°. Czynność tę, ze względu na badany olej, przeprowadzano jaknajbardziej starannie i porównawczo. Wykonano wiele ślepych prób, celem przekonania się czy zachodzą pewne zmiany w oleju przy oddestylowaniu rozpuszczalnika w powyższy sposób. Wykonywano też równolegle wydzielenie oleju z poszczególnych faz, zapomocą wielokrotnej ekstrakcji ługiem sodowym, fazy rozcieńczonej lekką benzyną (po czym benzynę oddmuchiowano). Metody te dowiodły, że przy starannej i porównawczo przeprowadzonej destylacji rozpuszczalnika otrzymuje się praktycznie niezmienny olej zawarty w danej fazie.

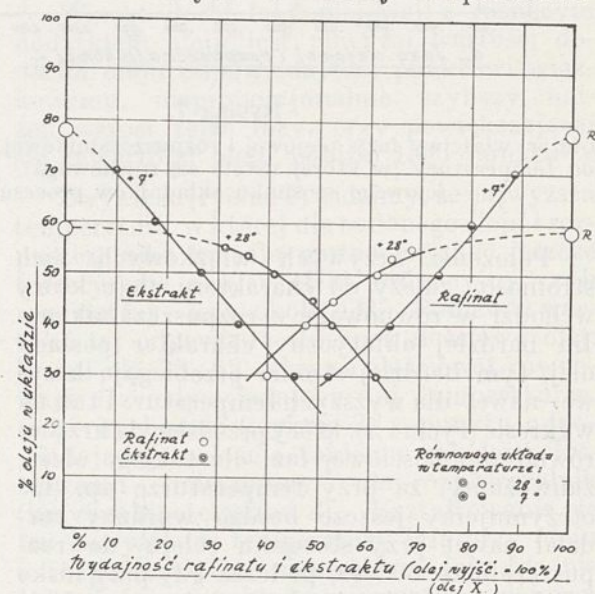
ok. 58% i leży w bezpośredniej bliskości względnie w samym przejściu układu dwufazowego w jednofazowy w tej temperaturze.

Z ilości poszczególnych faz jako też ze znalezionych w nich doświadczalnie zawartości oleju, obliczono wydajność oleju i ekstraktu na olej wyjściowy, w zależności od stosunku olej-rozpuszczalnik selektywny oraz temperatury. Wartości te przedstawiono na wykresie (rycina 9).

Widzimy z niego, że podobnie jak krzywe wiążkowe, tak też i krzywe wydajności odpowiadające różnym temperaturom, przy rozmaitym stosunku olej:rozpuszczalnik, przecinają się.

Do pewnej zawartości oleju w mieszaninie z rozpuszczalnikiem, otrzymujemy zgodnie z ogólnymi spostrzeżeniami w wyższej temperaturze mniejsze wydajności oleju rafinatu aniżeli w temperaturze niższej. Powyżej zaś tej wartości, dostajemy naodwrot przy wyższej temperaturze procesu większe wydajności rafinatu aniżeli w niższej.

Jasne jest więc, co zresztą stwierdzimy jeszcze szczegółowo poniżej, że selektywny rafinatu otrzymany w tych warunkach ilościowych w temperaturze wyższej, wykazywać będzie niższy stopień uszlachetnienia selektywnego, aniżeli mniejsza ilość oleju rafinatu, uzyskana w tychże samych warunkach ilościowych w niższej temperaturze.



Rycina 9.

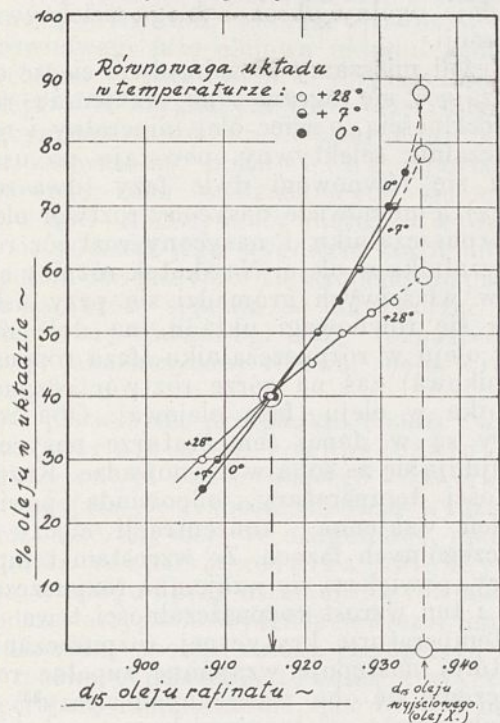
Wydajność rafinatu i ekstraktu (w odniesieniu do oleju wyjści. X) w zależności od temperatury (w której ustala się równowaga) i ilościowego stosunku składników procesu.

Wykresy (ryciny 10, 11, 12) podają własności olejów rafinatów otrzymanych przez ekstrakcję danego oleju (olej X) krezolem, przy rozmaitych składach ilościowych w różnych

temperaturach. Z wykresów wynika zupełnie jasno, że powyżej pewnej zawartości oleju w układzie, otrzymujemy w wyższej temperaturze gorszy rafinat aniżeli w niższej. Ta maksymalna zawartość oleju, regulująca ten dwukierun-

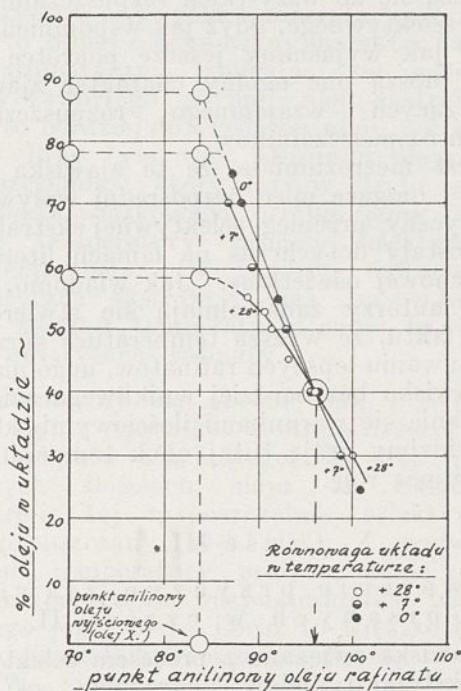
kowy wpływ temperatury na efekt procesu, waha się przy naszym oleju i krezolu w praktycznych granicach 45—55%. W rzeczywistości — po uwzględnieniu odchyłek i błędów, które przy tego rodzaju pracy doświadczalnej mimo największych starań są prawie nieuniknione — ta graniczna strefa jest znacznie bardziej zacieśniona i obraca się praktycznie około różnicy 2—3% zawartości oleju w układzie. Otrzymane na podstawie doświadczeń wykresy 10—12 są co do tej granicy zupełnie zgodne i wszystkie wyznaczają ją na ok. 40—45% zawartości oleju w mieszaninie z rozpuszczalnikiem.

Widzimy z tych przedstawień graficznych, że powyżej pewnej granicznej zawartości oleju w układzie, wyższa temperatura ekstrakcji daje olej o wyższym ciężarze właści-



Rycina 10.

Ciężar właściwy oleju rafinatu (olej wyjśc. X) w zależności od temperatury przy której ustala się równowaga i ilościowego stosunku składników procesu.

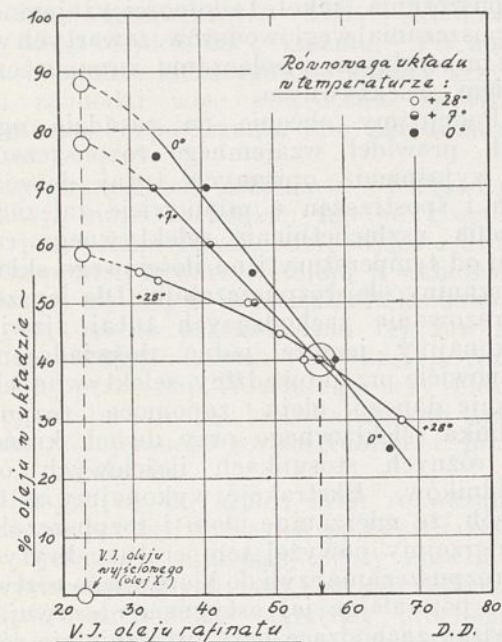


Rycina 12.

Punkt anilinowy oleju rafinatu (olej wyjśc. X) w zależności od temperatury w której ustala się równowaga i ilościowego stosunku składników procesu.

wym, wyższej lepkości i niższym indeksie viskozowym, jakoteż niższym punkcie anilinowym, czyli olej mniej uszlachetniony w porównaniu do oleju otrzymanego w takich samych warunkach ilościowych w niższej temperaturze. Wszystko to wskazuje, że proces ekstrakcji przebiega tu w kierunku otrzymania gorszych rafinatów aniżeli to ma miejsce w niższej temperaturze z zachowaniem tych samych ilościowych warunków, dla surowców wyjściowych.

Powyższe zjawiska przestudiowano też doświadczalnie na innych olejach i otrzymano najzupełniej podobne rezultaty



Rycina 11.

V. I. oleju rafinatu (olej wyjśc. X) w zależności od temperatury w której ustala się równowaga i ilościowego stosunku składników procesu.

Jeżeli zastanowimy się nad zjawiskiem krzywych wiążkowych (wykres 3), to i bez eksperymentalnego stwierdzenia musimy dojść do wniosku, że rafinaty otrzymane w strefie leżącej powyżej punktu wiążkowego, będą w wyższej temperaturze gorsze, aniżeli rafinat uzyskany w tych samych warunkach ilościowych w niższej temperaturze. Punktowi np. *A* (wykres 3), który odpowiada pewnemu stopniowi uszlachetnienia oleju (przy wydajności ok. 58%) przez ekstrakcję w temperaturze + 7°, odpowiada punkt *B* na krzywej dla 28°, który przedstawia wydajność około 92% „rafinatu”, a więc tym samym prawie zerowy stopień uszlachetnienia oleju w porównaniu z odpowiadającym punktem *A* w niższej temperaturze. Jasne jest, że spostrzeżenia te odnoszą się do wszystkich rozpuszczalników typu selektywnego, gdyż jak wspomnieliśmy już i jak wyjaśnimy jeszcze pokrótce poniżej, noszą one ogólny charakter zjawisk dotyczących wzajemnego rozpuszczania dwóch rozpuszczalników.

Jest niezrozumiałe, że te zjawiska ciekawe i mogące mieć bezpośredni wpływ na praktyczny przebieg selektywnej ekstrakcji, nie zostały dotychczas na łamach literatury fachowej oświetlone. Jak wiadomo, odnośni autorzy zadawalniają się stwierdzeniem faktu, że wyższa temperatura sprzyja powstawaniu lepszych rafinatów, uogólniając to zjawisko bez bardziej wnikliwego zainteresowania się warunkami ilościowymi, które jak widzimy grają tutaj obok temperatury decydującą rolę.

Część III.

Rozważenie przyczyn zjawisk opisanych w części II.

Zjawiska związane z procesem selektywnej ekstrakcji olejów smarowych, są jak już wspomnieliśmy kierowane przez ogólne tezy prawa rozdziału. Mówi ono w odniesieniu do tego procesu, że współczynnik rozdziału, czyli stosunek objętościowej koncentracji części olejowej którą pragniemy z oleju usunąć, w obu fazach rozpuszczalnikowej i olejowej, jest po ustaleniu się równowagi wielkością stałą, zależną tylko od temperatury (Prawo podziału trzeciego składnika³²).

Jeżeli między nie mieszające się ze sobą rozpuszczalniki, rozdzielają się, rozpuszczając się w nich rozmaite ciała, to rozdział ten następuje dla każdego z tych ciał tak, jakby inne były nieobecne. To znaczy, że każda chemicznie odmienna grupa drobin zawartych w oleju, rozdziela się pomiędzy

oba rozpuszczalniki a więc olej i rozpuszczalnik selektywny, w pewnym stałym zależności od temperatury stosunku. Ten rozdział, odbywający się w zależności od rozmaitych stopni rozpuszczania poszczególnych drobin oleju przez oba rozpuszczalniki, daje ogólny obraz zabiegu selektywnej ekstrakcji.

Jeżeli mieszamy ze sobą dwie cieczce odznaczające się ograniczoną wzajemną rozpuszczalnością, a więc olej mineralny i rozpuszczalnik selektywny, powstają po ustaleniu się równowagi dwie fazy (dwa roztwory), a mianowicie nasycony roztwór oleju w rozpuszczalniku i nasycony roztwór rozpuszczalnika w oleju. Na skutek różnicy ciężarów właściwych gromadzi się przy ustalaniu się równowagi układu, na dole roztwór oleju w rozpuszczalniku (faza rozpuszczalnikowa) zaś na górze roztwór rozpuszczalnika w oleju (faza olejowa). Oba roztwory są w danej temperaturze nasycone i znajdują się ze sobą w równowadze. Każdej wartości temperatury, odpowiada pewien stopień wzajemnej koncentracji cieczy w poszczególnych fazach. Ze wzrostem temperatury, powiększa się wzajemna rozpuszczalność i ten wzrost rozpuszczalności trwa aż do temperatury krytycznej rozpuszczania, w której następuje wzajemne zupełne rozpuszczenie się obu zmieszanych cieczy³³).

Jak proste są te zjawiska przy jednolicie złożonych cieczach i jednolitych substancjach, rozpuszczonych tak skomplikowane są one przy mieszaninie najróżnorodniejszych i wykazujących najrozmaitsze własności rozpuszczania (jakoteż zdolności wzajemnego rozpuszczania) węglowodorów, zawartych w oleju mineralnym, w połączeniu z rozpuszczalnikiem selektywnym.

Podejdźmy obecnie na zasadzie ogólnych prawideł wzajemnego rozpuszczania, do wyjaśnienia opisanych tutaj doświadczeń i spostrzeżeń a mianowicie zależności stopnia uszlachetnienia selektywnego rafinatu od temperatury i od ilościowego składu mieszaniny olej-rozpuszczalnik. Dla lepszego zobrazowania zachodzących tutaj zjawisk, wykonajmy jeszcze jedno doświadczenie. Mianowicie przeprowadźmy selektywną ekstrakcję danego oleju z pomocą rozpuszczalnika selektywnego przy dwóch krańcowo różnych stosunkach ilościowych obu składników. Ekstrakcję wykonajmy w ten sposób, że mieszaninę oleju i rozpuszczalnika ogrzejmy powyżej temperatury krytycznej rozpuszczania czyli do klarownego roztworu, i pozwalając jej ostygnąć, obserwujmy zjawiska zachodzące przy ustalaniu się równowagi faz. Zauważymy natychmiast za-

³²) W. Świątosławski. *Chemja fizyczna* 1924, str. 286.

³³) W. Nernst. *Theoretische Chemie*, 1921, str. 567
O. D. Chwolson, *Physik*. 1918, str. 240.

sadniczą różnicę w zachowaniu się stygnących roztworów. Roztwór pierwszy, składający się np. z 5% oleju i 95% krezolu, wydziela podczas ostygnięcia cząsteczki jasnego oleju, które dążą ku górze i gromadzą się na powierzchni, tworząc po ustaleniu się równowagi fazę olejową układu, będącą nasyconym roztworem rozpuszczalnika w oleju. W stygnącym roztworze drugim, będącym mieszaniną np. 70% krezolu i 30% oleju, zauważamy odwrotne zjawisko, mianowicie ruch wydzielających się cząstek w dół. Z całej masy roztworu wydzielają się podczas jego stygnięcia zrazu drobne, potem zwiększające się kropelki rozpuszczalnika, które spadają w dół tworząc po ustaleniu się równowagi fazę rozpuszczalnikową, jako nasycony roztwór oleju w rozpuszczalniku.

W pierwszym przypadku chodzi więc o roztwór oleju w rozpuszczalniku selektywnym i ze stygnącego roztworu ze zmniejszającą się rozpuszczalnością wydziela się rozpuszczony olej. W drugim zaś, mamy roztwór rozpuszczalnika selektywnego w oleju i przy ustalaniu się równowagi podczas ostygnięcia, wydziela się krezol, mniej rozpuszczalny w oleju w niższej temperaturze. Oba roztwory posiadają tę samą krytyczną temperaturę rozpuszczania, jak to widzimy z omówionego już wykresu na rycinie 2. Wrócimy jeszcze do wykresu 2. Górny konar przedstawia więc skład nasyconego krezolem oleju, dolny zaś nasyconego olejem krezolu. Oba konary łączą się w punkcie, który odpowiada temperaturze 42° i składowi około 35% oleju + 65% krezolu. Po obu stronach punktu łączącego oba konary krzywych, zachodzi więc odwrócenie zjawisk wzajemnego rozpuszczania obu składników procesu³⁴).

Przy wszystkich zabiegach selektywnej ekstrakcji, musi zachodzić, zgodnie z ogólnymi prawidłami fizyki, następujące zjawisko: do pewnej zawartości oleju w układzie, rozpuszcza się olej w rozpuszczalniku selektywnym, zaś po przekroczeniu tej zawartości, rozpuszczalnik selektywny zostaje rozpuszczony przez olej. Wszelkie procesy selektywnej ekstrakcji są kierowane tymi zjawiskami wzajemnego rozpuszczania i prawidłami rozdziału.

Zbliżając się do końca tych rozważań, nie trudno już będzie na ich podstawie wyjaśnić opisane w niniejszej pracy zjawisko krzywych wiązkowych, oraz charakterystyczne różnice zachodzące pomiędzy procesem selektywnej ekstrakcji wykonywanym przy rozmaitych stosunkach ilościowych oleju i rozpuszczalnika w różnych temperaturach.

Podczas procesu selektywnej ekstrakcji przy mniejszych ilościach oleju, a więc w strefie poniżej punktu wiązkowego, zwiększamy rozpuszczalność oleju w rozpuszczalniku selektywnym podwyższając temperaturę procesu. Innymi słowy, z podwyższeniem temperatury wzrasta zdolność rozpuszczania rozpuszczalnika, który odbiera olejowi coraz to „lepsze” grupy węglowodorów odznaczające się coraz to wyższym współczynnikiem lepkości. Olej, który po ustaleniu się równowagi w danej temperaturze pozostaje nierozpuszczony, staje się przez to coraz bardziej uszlachetnionym, przy coraz mniejszej wydajności. Faza rozpuszczalnikowa zaś na skutek przybywania do niej ze wzrostem temperatury — coraz to dalszych części oleju, przybiera ze zwykłą temperatury procesu, coraz to mniej zdecydowany charakter naftenowo-aromatyczny, zbliżając się własnościami zawartego w niej oleju-ekstraktu, coraz to bardziej do własności oleju wyjściowego. Przy tym więc stosunku oleju do rozpuszczalnika, który leży w strefie poniżej punktu wiązkowego, otrzymujemy przez niższą temperaturę procesu selektywnej ekstrakcji, coraz to bardziej naftenowo-aromatyczne ekstrakty, zaś na odwrót przez wyższą temperaturę coraz to bardziej alifatyczne rafinaty.

Zastanówmy się obecnie jak przedstawiają się te zjawiska w strefie leżącej powyżej punktu wiązkowego, a więc przy wyższych ilościach oleju w układzie. W strefie tej rozpuszczalnik selektywny jest rozpuszczany przez olej. Z podwyższeniem temperatury procesu, rośnie zdolność rozpuszczania rozpuszczalnika selektywnego przez olej. Coraz to większe ilości rozpuszczalnika rozpuszczają się w oleju. W malejącej fazie rozpuszczalnikowej zostają „selektywnie” rozpuszczone tylko te składowe oleju, które wykazują największą rozpuszczalność w rozpuszczalniku selektywnym. Ponieważ ze wzrostem temperatury coraz to dalsze partie rozpuszczalnika wraz z rozpuszczonym w nich „ekstraktem” przechodzą do oleju, jasne jest, że ze zwykłą temperaturą dostajemy w tych warunkach ilościowych coraz to gorsze rafinaty i coraz to bardziej naftenowo-aromatyczne ekstrakty. Przy obniżeniu natomiast temperatury procesu przy tych samych warunkach ilościowych, olej wydziela rozpuszczony w nim rozpuszczalnik selektywny, który równocześnie zabiera olejowi niskoindeksowe jego składowe, powodując coraz to wyższe uszlachetnienie oleju rafinatu, zaś coraz mniej zdecydowany niskoindeksowy charakter ekstraktu. Przy tych więc stosunkach ilościowych oleju rozpuszczalnika, które leżą w strefie powyżej pun-

³⁴) patrz W. Nernst, *Theoretische Chemie*, 1921, str. 565.

ktu wiążkowego dla danego oleju i rozpuszczalnika, otrzymujemy przez zniżkę temperatury procesu coraz to „lepsze” rafinaty, zaś na odwrót przez wyższą temperaturę ekstrakcji, coraz to bardziej naftenowo-aromatyczne ekstrakty. Przy przekroczeniu więc strefy, który odpowiada punktowi wiążkowemu, następuje ze zmianą temperatury odwrócenie efektu selektywnej ekstrakcji, a to na skutek odwrócenia zjawisk rozpuszczalności zachodzących pomiędzy olejem a rozpuszczalnikiem selektywnym.

Zanalizowaliśmy w ten sposób charakterystyczne zjawiska zachodzące przy procesie selektywnej rafinacji olejów smarowych, i reasumując powyższe możemy wyciągnąć następujące wnioski:

1) Przy pewnym ściśle określonym stosunku ilościowym oleju i rozpuszczalnika przy procesie selektywnej ekstrakcji, otrzymujemy w rozmaitych temperaturach te same ilości fazy olejowej i rozpuszczalnikowej. Stosunek ilościowy obu faz jest więc przy tym ilościowym składzie mieszaniny wyjściowej stały, niezależny od temperatury.

2) Przy pewnym ściśle określonym składzie ilościowym mieszaniny oleju i rozpuszczalnika przy procesie selektywnej rafinacji, wydajność rafinatu jest niezależna od temperatury w której ustala się równowaga faz przy procesie.

3) Przy pewnym ściśle określonym stosunku ilościowym oleju i rozpuszczalnika przy procesie selektywnej ekstrakcji, jakość otrzymanego rafinatu jest niezależna od temperatury w której prowadzimy proces.

4) Przy pewnym stosunku ilościowym oleju i rozpuszczalnika selektywnego, możemy przy wyższej temperaturze procesu otrzymać gorsze rafinaty i bardziej nisko indeksowe ekstrakty aniżeli w niższej temperaturze.

5) Ów „krytyczny stosunek ilościowy” oleju i rozpuszczalnika, odpowiada strefie zamiany roli rozpuszczalnika i cieczy rozpuszczanej, pomiędzy olejem a rozpuszczalnikiem selektywnym.

Powyższe zjawiska mogą mieć niepoślednie znaczenie praktyczne przy wykonywaniu procesu selektywnej ekstrakcji. Możemy mianowicie przypadkiem trafić na ów „krytyczny stosunek ilościowy”, wówczas nasz układ stanie się niewrażliwy na zmiany temperatury w której ustala się równowaga procesu. To znaczy np. zamierzona podwyżka temperatury celem otrzymania lepszego rafinatu, pozostanie w tym wypadku bez skutku. I odwrotnie, dobierając celowo stosunek ilościowy oleju i rozpuszczalnika według owej krytycznej wartości, zabezpie-

czamy się przeciw skutkom niezamierzonych zmian temperatury, które przestają nam „szkodzić”. Zdarzyć się również może, że przekroczywszy nieświadomie ów krytyczny stosunek w kierunku strefy oleju jako rozpuszczalnika³⁵⁾ otrzymamy w wyższej temperaturze gorszy rafinat aniżeli w niższej, i okaże się wówczas, że należy w tych warunkach ilościowych właśnie stosować niższą temperaturę ekstrakcji celem otrzymania korzystniejszego efektu.

Problemy selektywnej ekstrakcji olejów smarowych—jako źródła zaopatrzenia nowoczesnych silników w potrzebne im smary—zasługują w dobie obecnej na bardzo wnikliwe opracowanie. W tej też myśli autor wykonał niniejszą pracę, oraz starał się możliwie szczegółowo przeprowadzić analizę zachodzących tu zjawisk na podstawie praw fizycznych i rozważań wyników doświadczeń.

W. Sz. Dyrekcji rafinerii „Galicja“ pragnie autor na tym miejscu wyrazić podziękowanie za umożliwienie mu wykonania tej pracy.

Streszczenie.

Opisano pojęcie selektywności i siły rozpuszczania rozpuszczalnika selektywnego, jako też wpływ tych wartości na efekt procesu selektywnej rafinacji oleju smarowego.

Zbadano równowagę układu olej-rozpuszczalnik selektywny w zależności od temperatury i ilościowego składu mieszaniny wyjściowej procesu.

Okazało się, że istnieje pewien skład ilościowy układu olej-rozpuszczalnik, przy którym ilość wydzielonych w rozmaitych temperaturach faz rafinatów jest ta sama. Podobnie istnieje pewien charakterystyczny skład ilościowy układu olej-rozpuszczalnik selektywny, przy którym jakość otrzymanego rafinatu jest niezależna od temperatury. Czyli w rozmaitych temperaturach otrzymujemy przy danym składzie ilościowym mieszaniny olej-rozpuszczalnik—zawsze te same własności rafinatu.

Zjawiska te nie mają miejsca przy innym ilościowym składzie układu, i tak przy mniejszej zawartości oleju aniżeli wartość charakterystyczna otrzymujemy w wyższej temperaturze lepsze rafinaty, zaś przy wyż-

³⁵⁾ Stosunkowo łatwo możemy się przekonać w której strefie się znajdujemy, poniżej czy też powyżej punktu wiążkowego, przez obserwację ustalania się równowagi faz stygnącego (ograniczonego przed tym do klarowności) roztworu wyjściowego. Jeżeli zaczyna się wydzielać u góry warstwa rafinatu, jesteśmy poniżej punktu wiążkowego. Jeżeli zaś z masy wydziela się najpierw warstwa dolna, system nasz znajduje się w strefie powyżej punktu wiążkowego. Związczą przy niezbyt ciemnych olejach jako surowcach da się to łatwo zaobserwować.

szej ilości tego składnika dostajemy na odwrót w wyższej temperaturze gorszy rafinat.

Starano się wyjaśnić powyższe zjawiska na zasadzie prawideł wzajemnego rozpuszczania. Charakterystyczny skład ilościowy w którym układ nie jest zależny od temperatury, jest punktem zamiany roli rozpuszczalnika i ciała rozpuszczanego pomiędzy olejem smarowym a rozpuszczalnikiem selektywnym.

Summary

The notion of selectivity has been described. The influence of selectivity of the solvent on the effect of the solvent extraction process of lubricating oil has been described and shown diagrammatically.

The relation between the equilibrium and the temperature as well as the oil solvent-ratio for the system: lubricating oil-selective solvent has been investigated.

It has been found that when using a defined characteristic oil-solvent ratio, the quantity of refined oil layer formed at various temperatures is the same.

At this definite oil-solvent ratio (about 40—55% oil) the refined oil of quality independent of temperature, is obtained.

For higher oil-solvent ratios than the characteristic one there is obtained an improvement of refined oil with temperature, whereas for lower oil-solvent ratios at higher temperatures there are obtained worse products.

The observed phenomena are explained on the basis of extraction theory.

Wpływ czasu i temperatury na ilościowe oznaczenie ligniny metodą kwasu siarkowego¹⁾

L'influence du temps et de la température sur les résultats du dosage de la lignine au moyen de l'acide sulfurique

JAN WIERTELAK i MICHAŁ DZIERZGOWSKI

Zakład Chemii Ogólnej, Oddział Chemii i Technologii Chemicznej Drewna Uniwersytetu Poznańskiego

Nadeszło 22 maja 1939 r.

Pierwotna metoda Ost i Wilkenin²⁾ (1910) hydrolizy celulozy przez działanie 72% -owego kwasu siarkowego została przystosowana do oznaczania ligniny w drewnie i innych substancjach celulozowych. Polega ona na zupełnym zhydrolizowaniu obecnych w badanym materiale węglowodanów przez wspomniany kwas i na zważeniu wymytej i wysuszonej do stałej wagi pozostałości, którą uważa się za „ligninę”³⁾. Szczegółowy opis metody w polskiej literaturze podali Bray i Wiertelak⁴⁾ i Wiertelak⁵⁾. Jak wynika z powyższej wzmianki, mamy do czynienia z metodą konwencjonalną. Ponieważ na hydrolizę węglowodanów mają zasadniczy wpływ warunki hydrolizy, jak stężenie kwasu, temperatura i czas trwania hydrolizy, dalej sposób przygotowania substancji celulozowej do analizy a wreszcie i sposób wykonczenia uzyskanego preparatu, starano się na podstawie wielkiej ilości prac badaw-

czych uchwycić warunki najlepsze, by istotnie pozostałość po hydrolizie przedstawiała materiał możliwie jednolity. Wynikiem tych badań było ustalenie w roku 1935 przez Rittera i Barboura⁶⁾ metody oznaczenia ligniny przy pomocy 72% kwasu siarkowego.

Metoda ich jest następująca: Opilki drzewne (lub inny materiał celulozowy odpowiednio rozdrobniony) ekstrahuje się kolejno 95-procentowym alkoholem, mieszaniną alkoholu i benzenu (w stosunku objętościowym 1:2), oraz gorącą wodą, i wysuszoną po ekstrakcjach pozostałość hydrolizuje się 72% -owym kwasem siarkowym w temperaturze 20° przez dwie godziny. Po tej hydrolizie głównej rozcieńcza się mieszaninę wodą do stężenia 3% H₂SO₄ i poddaje ją hydrolizie wtórnej przez gotowanie w ciągu 4 godzin. Pozostałość po tej hydrolizie wtórnej uważa się za ligninę i oblicza zawartość jej w badanym materiale w stosunku do zupełnie suchej jego masy przed wszystkimi ekstrakcjami. Jeśli poprawka na popiół jest wymagana, oznacza się popiół w ligninie przez zwykłe spalanie.

W późniejszych pracach kwestionowano warunki Rittera i Barboura, szczególnie co do temperatury. Według Hilperta i Littmanna⁷⁾ masa ce-

¹⁾ Praca referowana na IV Zjeździe Chemików Polskich w Wilnie dnia 2/VII 1938 r.

²⁾ H. Ost i L. Wilkening, Chem. Ztg. 34, 461 (1910). Przed tymi autorami zastosowali E. Freymy i A. Terreil, Bull. soc. chim. 9, 439 (1868) kwas siarkowy 72% do oznaczania „ligninowej kutykuli”.

³⁾ W dalszym ciągu stosować będziemy termin „lignina” bez cudzysłowu do wszelkiej pozostałości po hydrolizie choćby nawet z toku doświadczeń wynikało, że pozostałość ta nie jest jednolita.

⁴⁾ M. W. Bray i J. Wiertelak, Roczniki Nauk. Roln. i Leśn. 25, 203 (1931).

⁵⁾ J. Wiertelak, Roczniki Nauk Roln. i Leśn. 34, 129 (1935).

⁶⁾ G. J. Ritter i J. H. Barbour, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 258 (1935).

⁷⁾ R. S. Hilpert i E. Littmann, Ber. 68, 16 (1935).

luluzowa sodowa, wykazująca normalnie około 6% ligniny, staje się zupełnie rozpuszczalna w 72% H_2SO_4 , jeśli hydrolizę główną przeprowadza się nie w $+20^0$ a w $+6^0$. W podobny sposób słoma, hydrolizowana w temperaturze -12^0 do -15^0 , miałyby według nich przechodzić zupełnie do roztworu (z wyjątkiem składników nieorganicznych). Ponieważ również Ender i Uebel⁸⁾ znajdują silny wpływ temperatury na ilość pozostałej ligniny, postawiono sobie jako cel niniejszej pracy zbadanie dokładne wpływu temperatury na ilość i jakość otrzymanej po hydrolizie pozostałości.

Zrozumiałe jest, że reakcja między tkaną roślinną a kwasem siarkowym, tak jak każda reakcja między substancją stałą a cieczą wymaga dość długiego czasu, i że istnieje jakieś optimum tej reakcji. Zbędne przedłużenie działania stężonego kwasu powoduje bowiem degradację i rozpuszczenie ligniny⁹⁾ a równocześnie tworzenie się związków huminowych z węglowodanów prostych powstałych w toku hydrolizy¹⁰⁾, które mogą się kondensować z wyodrębnianą ligniną¹¹⁾. Uchwycenie optimum reakcji jest niesłychanie trudne, czego dowodem są przepisy poszczególnych metod, żądające czasu trwania hydrolizy od 48 do 2 godzin, a nawet dla masy celulozowej przy użyciu katalizatora do 4 minut¹²⁾.

Te rozbieżności w przepisach co do czasu trwania hydrolizy głównej skłoniły nas do przeprowadzenia szczegółowych badań również nad wpływem czasu na ilość i jakość otrzymanej ligniny. Celem ostatecznym pracy było opracowanie na podstawie otrzymanych wyników metody oznaczenia ilościowego ligniny w substancjach celulozowych. Pamiętać jednak trzeba, że i ta metoda, przy nieznanym budowy chemicznej ligniny, pozostanie nadal metodą konwencjonalną.

Część doświadczalna.

1. Materiały.

Do badań nad oznaczeniem ligniny zastosowano następujące materiały:

1) Opilki tartaczne z białej sosny wschodniej (*Pinus strobus* L.).

2) Opilki z bieli sosny Loblolly (*Pinus taeda* L.).

⁸⁾ W. Ender i O. Uebel, Cellulosechem. 17, 102 (1936).

⁹⁾ E. Ungar, Dissertation, Zürich 1914. str. 63 według E. Hägglund, Holzchemie str. 117.

¹⁰⁾ R. S. Hilpert i E. Littmann, Ber. 67, 1551 (1934).

¹¹⁾ A. G. Norman i S. H. Jenkins, Biochem. J. 28, 2147 (1934).

¹²⁾ A. Noll, F. Bolz i H. Fiedler, Papier Fabr. 30, 613 (1932).

3) Opilki z brzozy białej (prawdopodobnie *Betula papyrifera*, Marshall).

4) Masę celulozową siarczynową z tejże białej brzozy.

5) Sieczkę ze słomy pszennej z poletek doświadczalnych Wydziału Rolniczo-Leśnego Uniwersytetu Poznańskiego.

6) Sieczkę ze słomy żytniej pochodzenia jak 5.

7) Celulozę normalną, uzyskaną z surowej bawełny, amerykańskiej, mieszanki C-40, o długości włókien 25,4 mm, z partii 1854 typu *brief middle fine*, dostarczonej przez Zakłady Włókiennicze K. Scheiblera i L. Grohmana, S. A. w Łodzi. Celulozę normalną z bawełny przygotowano metodą amerykańską¹³⁾.

8) Sacharozę, przygotowaną z kryształu handlowego przez trzykrotne przekrystalizowanie z wodnego roztworu przy końcowym wytrąceniu alkoholem etylowym.

9) Ksylozę, produkt Scheringa, pro analisi.

10) Arabinozę, produkt Scheringa, pro analisi.

Opilki drzewne przesiano przez sita, a do doświadczeń użyto tej frakcji, która przeszła przez sito o 550 okach na cm^2 a zatrzymała się na sicie o 960 okach na cm^2 . Sieczkę ze słomy rozdrobniono w młynku tarczowym, potem kulkowym, i przesiano jak opilki drzewne. Masę celulozową rozdrobniono w specjalnym przyrządzie, który dał puch podobny do waty. Cukrów nie rozdrabniano wcale.

Tak otrzymane substancje zanalizowano według metod analizy chemicznej drewna i masy celulozowej, opisanych szczegółowo przez Braya i Wiertelaka na innym miejscu⁴⁾. Nie oznaczono jedynie ligniny, gdyż tym zagadnieniem zajmuje się niniejsza praca. Średnie wyniki analizy z co najmniej dwóch zgodnych oznaczeń zestawiono w tablicy 1.

Użyte w badaniach cukry niskocząsteczkowe, mianowicie sacharoza, ksyloza i arabinoza wykazały przy analizie wilgoć=0 i popiół=0.

2. Metodyka doświadczeń nad oznaczeniem ligniny

Dla oznaczenia ligniny wyekstrahowano powyższe surowce, z wyjątkiem celulozy normalnej i cukrów, według wskazań Ritiera i Barboura⁶⁾ najpierw 95% (obj.) alkoholem etylowym, potem mieszaniną benzenu i alkoholu (w stosunku 2:1 na obj.) obie ekstrakcje w aparatach Soxhleta, i w końcu gorącą wodą destylowaną przez 4 godziny, w kolbach Erlenmeyera. Pozostałość po tych ekstrakcjach została

¹³⁾ Ch. Dorée. The methods of cellulose chemistry. Londyn, 1933, str. 5.

TABLICA 1
Skład chemiczny substancyj celulozowych, użytych w badaniach nad oznaczeniem ligniny¹⁴⁾

| | Biała sosna wschodnia | Sosna Loblolly | Biała brzoza | Masa celulozowa siarczynowa | Słoma pszenna | Słoma żytnia | Celuloza normalna |
|------------------------------------|-----------------------|----------------|--------------|-----------------------------|---------------|--------------|-------------------|
| Wilgoć | 8,7% | 9,9% | 9,5% | 7,4% | 9,6% | 9,8% | 6,3% |
| Popiół | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 1,0 | 5,8 | 6,7 | 0,4 |
| Rozpuszczalność | | | | | | | |
| w zimnej wodzie | 5,9 | 2,1 | 1,5 | 1,2 | 11,0 | 14,5 | — |
| w gorącej wodzie | 7,1 | 3,5 | 2,0 | 1,4 | 13,0 | 17,1 | — |
| w 1% NaOH | 24,6 | 15,7 | 19,7 | 14,0 | 44,0 | 47,2 | — |
| w eterze etylowym | 5,0 | 6,2 | 0,8 | 2,4 | — | — | — |
| w alkoholu etylowym | 7,7 | 6,8 | 1,8 | 2,5 | 6,9 | 9,6 | — |
| Celuloza Crossa i Bevana | 53,5 | 60,3 | 60,9 | 94,2 | 52,2 | 50,7 | 99,7 |
| Pentozany całkowite | 9,5 | 9,9 | 24,7 | 8,6 | — | — | — |
| Metoksyłe całkowite | 5,3 | 4,3 | 6,2 | 0,4 | — | — | — |

TABLICA 2
Wpływ temperatury hydrolizy głównej na ilość ligniny w rozmaitych substancjach.
(Czas trwania hydrolizy głównej 2 godziny).

| Substancja użyta | Zawartość ligniny przy hydrolizie w temperaturze: | | | | | |
|---------------------------------------|---|-------|-----------------------|-------|-------|-------|
| | około 0° | 9° | 20° | 40° | 60° | 89° |
| Biała sosna wschodnia | 59,7% _a (-4°) | 52,7% | 26,0% | 26,6% | 34,3% | 50,1% |
| Sosna Loblolly | — | — | 25,6 | 25,9 | 33,6 | 49,8 |
| Biała brzoza | 49,8 (0°) | 42,5 | 18,2 | 21,2 | 39,3 | 51,8 |
| Masa celulozowa siarczynowa | — | — | 2,3 | 2,3 | 11,5 | 33,8 |
| Słoma pszenna | 46,3 (0°) | 41,6 | 16,5 | 18,2 | 34,1 | 44,5 |
| Słoma żytnia | — | — | 15,2 | 17,2 | 32,1 | 43,1 |
| Celuloza normalna z bawełny | I. 1104,1(0°) ¹⁵⁾ | — | I. 0,6 ¹⁶⁾ | — | — | — |
| | II. 83,5 | — | II. 0,8 | — | — | — |
| | śr. 93,8 | — | III. 0,1 | — | — | — |
| | | — | śr. 0,5 | — | — | — |
| Sacharoza | — | 0 | 0,2 | — | — | — |
| Ksyloza | — | 0 | 0 | 8,7 | 48,3 | 51,8 |
| Arabinoza | — | — | 0 | — | — | — |

jeszcze wymyta gorącą wodą, wreszcie odwodniona przy pomocy zimnego alkoholu i po odessaniu alkoholu wysuszona na powietrzu w atmosferze laboratoryjnej. W tych czynnościach materiały badane straciły na wadze (przez łączne rozpuszczenie w alkoholu, benzenie-alkoholu i wodzie gorącej):

| | |
|----------------------------------|--------|
| Biała sosna wschodnia | 9,6 % |
| sosna Loblolly | 8,6 % |
| biała brzoza | 3,2 % |
| masa siarczynowa z białej brzozy | 3,3 % |
| słoma pszenna | 15,8 % |
| słoma żytnia | 19,8 % |

W materiałach wyekstrahowanych i wysuszonych na powietrzu oznaczono następnie w osobnych próbach zawartość wilgoci, w celu przeliczenia wyników analiz w stosunku do materiału zupełnie suchego.

¹⁴⁾ Wszystkie dane obliczono na podstawie zupełnie suchej masy substancji badanych.

¹⁵⁾ Wysoka wydajność ligniny w przypadku celulozy normalnej w 0° tłumaczy się niemożnością wymycia kwasu. Wyszuszony preparat przedstawia się jako bryła żywicowata.

¹⁶⁾ Duże wahania w wydajności ligniny w 20° tłumaczą się nieoczyszczeniem celulozy normalnej od jakiegś domieszki nie ulegającej hydrolizie. Wydajność ligniny tutaj należy więc przyjąć za 0%.

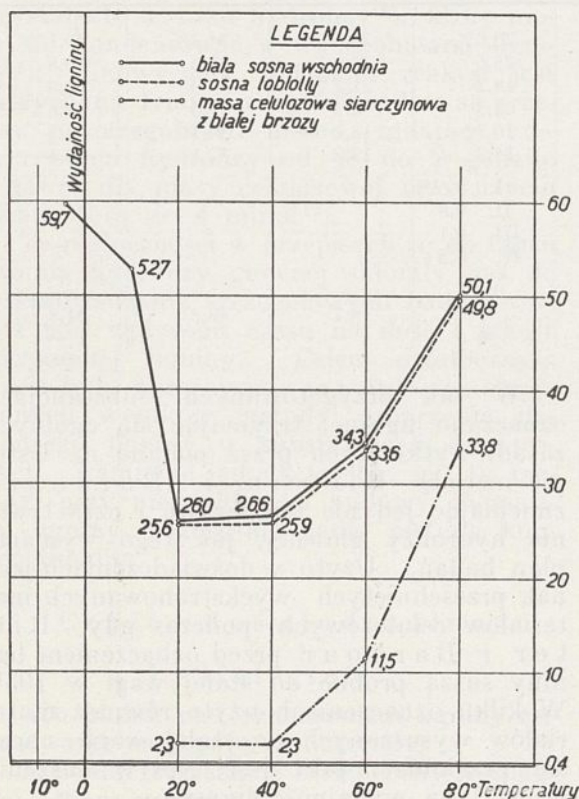
W tak przygotowanych substancjach oznaczano ligninę, trzymając się ogólnych zasad, wytkniętych przez podaną w wstępie metodę Rittersa i Barboura zmieniając jedynie temperaturę i czas trwania hydrolizy głównej, jak tego wymagał plan badań. Użyto w doświadczeniach jednak przeschniętych wyekstrahowanych materiałów celulozowych, podczas gdy Ritter i Barbour przed oznaczeniem ligniny suszą próbkę do stałej wagi w 105°. W kilku oznaczeniach użyto również materiałów wysuszonych do stałej wagi, chcąc się przekonać, jaki jest wpływ suszenia w 105° na wydajność ligniny.

3. Wpływ temperatury hydrolizy głównej na wydajność ligniny

Dla zbadania wpływu temperatury na przebieg hydrolizy, zachowano wszystkie warunki identyczne, jak tego wymaga metoda Rittersa i Barboura, zmieniając jedynie temperaturę hydrolizy głównej. Temperatury od 20° wzwyż utrzymywano w ciągu 2 godzin w regulowanym automatycznie termostacie, temperaturę 9° otrzymywano

w termostacie, chłodzonym silnym strumieniem wody wodociągowej, przy czym w ciągu badania wahanie temperatury nie przekraczało $\pm 0,2^{\circ}$. Temperaturę „około 0° ” otrzymywano w lodówce. I tu wahania temperatury były w granicach $\pm 0,2^{\circ}$. W tym ostatnim przypadku dokładną temperaturę podano przy każdym doświadczeniu w nawiasie. Pewne ulepszenie wprowadzono za Enderem i Uebelem⁸⁾. Dla uniknięcia bowiem nadmiernego podniesienia się temperatury przy zetknięciu się substancji celulozowej z kwasem siarkowym ostudzono uprzednio kwas o kilka stopni poniżej temperatury, w której hydrolyza miała się odbywać. W ten sposób temperatura hydrolyzy nawet na chwilę nie była wyższa niż temperatura termostatu.

Wpływ temperatury na wydajność ligniny w badanych materiałach zestawiono w tablicy 2. Liczby podane są średnie z co najmniej dwóch zgodnych oznaczeń, a obli-

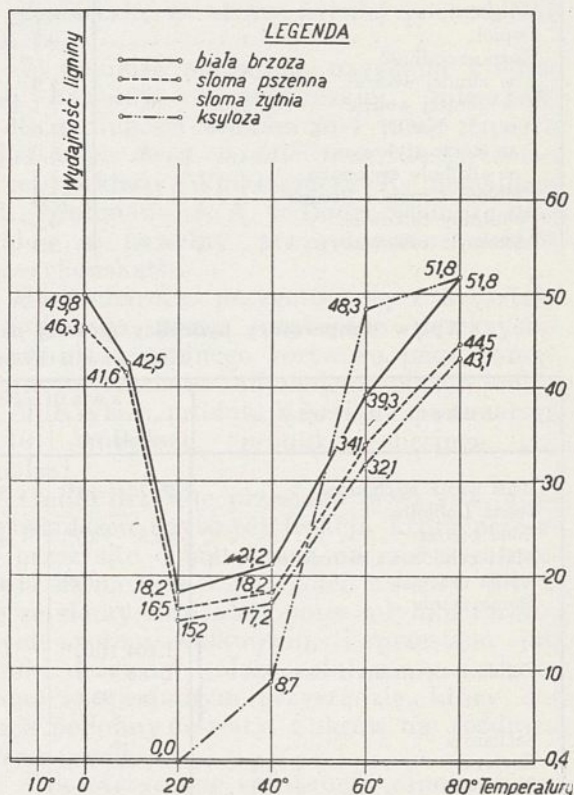


Rycina 1.

zione na podstawie zupełnie suchej wagi materiałów surowych (przed wszelkimi ekstrakcjami). Wyniki zestawione w tablicy 2 podano graficznie w rycinach 1 i 2.

We wszystkich przypadkach badanych spotykamy zasadniczo ten sam efekt hydrolyzy głównej przy zmianie temperatury: dla każdej substancji istnieje minimum wydajności ligniny w temperaturze 20° (czas

trwania hydrolyzy głównej 2 godziny), przy czym u wszystkich substancji, które zawierają mało pentozanów (rycina 1), obszar tego minimum jest stosunkowo szeroki, gdyż sięga od 20° do 40° , natomiast u substancji, zawierających dużo pentozanów (rycina 2),



Rycina 2.

obszar minimum temperatury jest stosunkowo wąski. Obniżenie temperatury już o 10° powoduje gwałtowny wzrost wydajności pozornej ligniny, oczywiście na skutek niepełnego zhydrolizowania towarzyszących węglowodanów, co objawiło się jaśniejszą barwą otrzymanych preparatów ligniny. Jeśli ligninę, otrzymaną w tych warunkach w 20° , uznamy tymczasowo za czystą ligninę, wzrost wydajności pozornej ligniny przy hydrolyzie w 10° C wyniesie dla białej sosny wschodniej około 100% dla brzozy białej około 134% a dla słomy pszennej około 152%, obliczając procenty w stosunku do wydajności ligniny w 20° . Dalsze obniżenie temperatury o 10° powodowało dalszy, choć łagodniejszy wzrost wydajności pozornej ligniny.

Podwyższenie temperatury hydrolyzy głównej wywołało również wzrost wydajności pozornej ligniny, choć spowodowany inną okolicznością. Od czasów Sabbatani¹⁷⁾ wiemy, że stężony kwas siarkowy w podwyższonej temperaturze prze-

¹⁷⁾ L. Sabbatani, Kolloid-Z. 14, 29 (1914).

prowadza węglowodany w węgiel. W preparowanej przez nas ligninie obecny więc jest węgiel lub pierwsze produkty zwęglania węglowodanów, co istotnie objawiło się znacznym pociemnieniem preparatów. Reakcja zwęglania węglowodanów jest dość powolna, gdyż wzrost pozornej ligniny przy hydrolizie w temperaturze o 20° wyższej t.zn. w 40° wynosi:

| | | |
|-----------------------------|-------|------|
| dla białej sosny wschodniej | około | 2 % |
| dla białej brzozy | około | 16 % |
| dla słomy pszennej | około | 10 % |

Dalsze podwyższenie temperatury do 60° i jeszcze o 20° do 80° powoduje poważniejsze zanieczyszczenie ligniny produktami zwęglania węglowodanów, co najlepiej można zaobserwować na wykresach (ryciny 1 i 2).

Ogólny przebieg części krzywych na prawo od minimów, a w szczególności wzrost wydajności ligniny w obszarze temperatur od 40° do 60° w stosunku do wydajności w obszarze temperatur od 20° do 40° potwierdza spostrzeżenie Sherrarda i Harrisa¹⁸⁾, że podniesienie temperatury hydrolizy powoduje silny rozkład zhydrolizowanych węglowodanów.

Krzywe należące do drewna drzew iglastych (biała sosna wschodnia i sosna Loblolly) oraz krzywe słomy (pszennej i żytniej) przebiegają prawie równolegle względem siebie. Tłumaczy się to dużą analogią składu chemicznego między obu drewnami a słomą pszenną i żytnią (porównaj tablica 1).

Według przebiegu krzywych wydajności ligniny w zależności od temperatury hydrolizy możnaby podzielić substancje badane na dwie grupy:

- 1) na grupę drewna iglastego,
- 2) na grupę słomy (i drewna liściastego).

Zdaje się, że różnice spostrzeżone spowodowane są obecnością większych ilości pentozanów w grupie słomy i drzew liściastych. Przypuszczenie to potwierdza i ten fakt, że masa celulozowa siarczynowa z białej brzozy, a więc z drewna liściastego, należy jednak do grupy drewna iglastego pod względem kształtu krzywych. Jest to zrozumiałe, jeśli porównamy zawartość pentozanów białej brzozy (24,7 %) i masy celulozowej (8,6 %). Biała sosna zawiera 9,45 % pentozanów.

Chcąc się przekonać, czy pentozyany istotnie powodują powstawanie pozornej ligniny, przeprowadzono oznaczenie „ligniny” kwasem siarkowym w rozmaitych temperaturach na czystej ksylozie, zachowując wszystkie warunki oznaczenia. Istotnie otrzymujemy wydajności „ligniny”, choć ligniny tej przecież w ksylozie nie ma. Kształt odpowiedniej krzywej odpowiada

w zupełności krzywym słomy i drewna liściastego, choć jest bardziej stromy, tak, że możnaby ten typ krzywej nazwać typem ksylozy. Jest to zgodne z wywodami Normana i Jenkinsa¹¹⁾, którzy twierdzą, że głównym źródłem powstawania pozornej ligniny są pentozyany i że wśród nich ksyloza zajmuje pierwsze miejsce. Przebieg krzywej dla masy celulozowej przemawia silnie za zastosowaniem hydrolizy wstępnej, zalecanej przez Normana, która usuwa z substancji celulozowych łatwo zwęglające się pentozyany.

Cukier trzcinowy oraz celuloza normalna nie dają w 20° ligniny, czego należało się spodziewać.

4. Wpływ czasu trwania hydrolizy głównej na wydajność ligniny.

W tablicy 3 przedstawiono wpływ czasu trwania hydrolizy głównej w rozmaitych temperaturach na wydajność ligniny. W przy-

TABLICA 3

Wpływ czasu trwania hydrolizy głównej w różnych temperaturach na wydajność ligniny¹⁹⁾

| Temperatura: | 8 min. | 30 min. | 2 godz. | 4 godz. | 8 godz. | 16 godz. | 32 godz. |
|--|--------|---------|------------|-------------|---------|----------|----------|
| <i>Biała sosna wschodnia</i> | | | | | | | |
| 0° | — | — | 59,7 (—4°) | 57,4 | 52,3 | 28,0 | 26,4 |
| 6,5° | — | — | 52,7 (9°) | 39,7 (8°) | 26,5 | 26,2 | 26,3 |
| 20° | — | — | 26,0 | 26,1 | 26,2 | 26,6 | — |
| 40° | — | 26,2 | 26,6 | — | — | — | — |
| 60° | 26,4 | — | 34,3 | — | — | — | — |
| 80° | — | — | 50,1 | — | — | — | — |
| <i>Biała brzoza</i> | | | | | | | |
| 0° | — | — | 49,8 | 48,0 | 31,5 | 16,9 | 17,3 |
| 6,5° | — | — | 42,5 (9°) | 24,2 (7,5°) | 16,8 | 11,5 | 17,8 |
| 20° | — | — | 18,2 | 17,5 | 18,3 | — | — |
| 40° | — | 19,0 | 21,2 | — | — | — | — |
| 60° | 19,9 | 27,2 | 39,3 | — | — | — | — |
| 80° | — | — | 51,8 | — | — | — | — |
| <i>Sosna Loblolly</i> | | | | | | | |
| 20° | — | — | 25,6 | — | — | — | — |
| 40° | — | 25,5 | — | — | — | — | — |
| 60° | 25,6 | — | — | — | — | — | — |
| <i>Masa celulozowa siarczynowa z białej brzozy</i> | | | | | | | |
| 20° | — | — | 2,3 | — | — | — | — |
| 40° | — | 2,1 | — | — | — | — | — |
| 60° | 2,2 | — | — | — | — | — | — |
| <i>Słoma pszenna</i> | | | | | | | |
| 0° | — | — | 46,3 | 45,2 | 36,3 | 17,3 | 17,0 |
| 6,5° | — | — | 41,6 (9°) | 24,2 | 16,8 | 17,0 | 17,0 |
| 20° | — | — | 16,5 | 16,4 | 16,7 | 17,6 | — |
| 40° | — | — | 18,2 | — | — | — | — |
| 60° | — | — | 34,1 | — | — | — | — |
| 80° | — | — | 44,5 | — | — | — | — |

¹⁹⁾ Średnią wydajność z co najmniej dwóch zgodnych oznaczeń podano w procentach substancji zupełnie suchej przed wszystkimi ekstrakcjami.

¹⁸⁾ E. C. Sherrard i E. E. Harris, Ind. Eng. 24, 103 (1932)

padku białej sosny wschodniej wydajność pozornej ligniny przy hydrolizie w temperaturze -4° spada z 59,7% po dwóch godzinach hydrolizowania do 26,4% po 32 godzinach, a więc nie osiągnięto jeszcze w tym czasie minimum wydajności. W temperaturze $+8^{\circ}$ w podobny sposób wydajność pozornej ligniny spada z 52,7% po 2 godzinach do 26,2% po 16 godzinach. Dalsze przedłużenie hydrolizy powoduje już wzrost wydajności ligniny. W 20° uzyskuje się najniższą wydajność przy hydrolizie dwugodzinnej. Chcąc się przekonać, czy zmianę temperatury można skompensować zmianą czasu i odwrotnie, skrócono w dalszych doświadczeniach czas o $\frac{1}{4}$ przy podwyższeniu temperatury o 20° . Odpowiednie dane tablicy 3 wykazują, że w tych warunkach otrzymuje się wydajności ligniny istotnie bliskie minimum w granicach błędów doświadczalnych. Ta kompensata czasu i temperatury jest szczególnie dobrze widoczna również w przypadku sosny Loblolly i masy celulozowej siarczynowej z białej brzozy.

U drewna białej brzozy spotykamy podobne minima co u sosny wschodniej, lecz osiąga się je w czasie o połowę krótszym, niż u drewna gatunków iglastych. Najniższe wartości otrzymujemy u drewna sosny białej w temperaturze 20° przy hydrolizie dwugodzinnej, u brzozy białej w temperaturze $6,5^{\circ}$ przy hydrolizie ośmiogodzinnej, a wartość dość zbliżoną do tej najniższej w temperaturze 20° przy hydrolizie czterogodzinnej. Najniższą wydajność ligniny u słomy pszennej otrzymuje się również w 20° przy czterogodzinnej hydrolizie. Ze względów praktycznych należałoby przy wyborze metody uwzględnić temperaturę dającą się najdogodniej utrzymać na stałym poziomie, więc 20° . Wtedy należy hydrolizować: białą sosnę przez 2 godziny, białą brzozę i słomę pszenną przez 4 godziny. Ten nasz wniosek jest sprzeczny z postulatami, wysuniętymi przez Bamforda i Campbella²¹⁾ oraz Komarowa²²⁾, którzy zalecają dla drewna liściastego łagodniejsze działanie niż dla drewna gatunków iglastych.

W osobnej serii doświadczeń przekonano się, że minima wydajności ligniny rzeczywiście sobie odpowiadają, choć preparaty otrzymane zostały w różnych warunkach. Oznaczono w nich mianowicie zawartość grup metoksyłowych. Wyniki analiz zestawiono w tablicy 4. Zawartość grup metoksyłowych w ligninie bez popiołu obliczono z wartości, otrzymanych doświadczal-

nie na ligninie łącznie z popiołem. Przeliczono później wyniki, uwzględniając zawartość w ligninie popiołu, oznaczonego w osobnych doświadczeniach. Lignina z białej sosny wschodniej zawierała średnio 0,3% popiołu, lignina z białej brzozy średnio 0,7% popiołu, lignina ze słomy pszennej średnio 7,4% popiołu. Wysoka zawartość popiołu w ligninie ze słomy tłumaczy się zawartością popiołu (a w nim krzemionki) w samej słomie (patrz tablicę 1), którego kwas siarkowy nie usuwa.

TABLICA 4
Zawartość grup metoksyłowych w preparatach ligninowych otrzymanych w różnych warunkach²³⁾

| Warunki hydrolizy | Wydajność ligniny w procentach zupełnie suchego surowca | Zawartość OCH_3 w procentach zupełnie suchej ligniny bez popiołu |
|------------------------------|---|--|
| <i>Biała sosna wschodnia</i> | | |
| Temp. 20° , 2 godz. | 26,0% | 15,2% |
| „ 0° , 32 godz. | 26,4% | 15,2% |
| „ $6,5^{\circ}$, 8 „ | 26,5% | 15,5% |
| <i>Biała brzoza</i> | | |
| Temp. 20° , 2 godz. | 18,2% | 22,4% |
| „ $6,5^{\circ}$, 32 „ | 17,8% | 22,4% |
| <i>Słoma pszenna</i> | | |
| Temp. 20° , 2 godz. | 16,5% | 14,2% |
| „ $6,5^{\circ}$, 8 „ | 16,8% | 14,4% |
| „ 0° , 32 „ | 17,0% | 13,9% |

Jak wynika z tablicy 4, zawartość grup metoksyłowych jest w poszczególnych grupach ligniny równa. Tym samym należy przyjąć, że istotnie minima wydajności odpowiadają ligninie, a nie mieszaninie ligniny z węglowodanami niehydrolizowanymi lub produktami ich zwęglania. Tablica 4 potwierdza wiele razy spostrzeżony fakt, że lignina z drewna gatunków iglastych jest innego charakteru (uboższa w grupy metoksyłowe) niż lignina z drzew liściastych zawierająca dużo grup metoksyłowych²³⁾. Z naszych doświadczeń wynika dalej, że lignina ze słomy ($OCH_3=14,2\%$) zbliżona jest charakterem swym do ligniny z drzew iglastych ($OCH_3=15,2\%$), co jest o tyle godne uwagi, że słoma sama swym charakterem chemicznym jest podobna raczej do drewna liściastego (np. w zawartości pentozanów), a różni się od nich jedynie zawartością popiołu, co jest łatwo zrozumiałe.

Na tym miejscu warto porównać wyniki niniejszej pracy z rezultatami głośnej pracy Hilperta i Littmanna⁷⁾, którzy twierdzą, że „słoma składa się wyłącznie z węglowodanów” i że „skład lignin ze słomy odpowiada składowi lignin z cukrów”, które przecież są tylko pozorne.

²¹⁾ K. F. Bamford i W. G. Campbell, Biochem. J. 30, 341 (1936).

²²⁾ F. P. Komarow. Bumażnaja Prom. 13, Z. 1 str. 32 (1934), według Chem. Abstr. 29, 3827 (1935).

²³⁾ Wszystkie wartości są średnie z dwóch zgodnych wyników.

²⁴⁾ Porównaj np. A. von Wacek, Holz 1, 543 (1938)

Wyniki, podane dla słomy w tablicy 3, przeczą wyraźnie przypuszczeniu, żeby przez przedłużenie czasu działania kwasu siarkowego można uzyskać rozpuszczenie ligniny. W naszych doświadczeniach nawet 32 godzinne działanie kwasu siarkowego na słomę pszenną w 0° nie spowodowało obniżenia wydajności ligniny poniżej 17%, a przedłużenie tego czasu dałoby, po przejściu minimum, znów podwyższenie się wydajności ligniny wskutek zwęglania węglowodanów. Wskazują na to: dla słomy pszennej seria prób wykonanych w 20°, i analogiczne próby dla białej brzozy w 0°. Potwierdzenie tego, że słoma zawiera ligninę, znajdujemy zresztą w zawartości grup metoksylowych (tablica 4) w ligninie wyodrębnionej ze słomy. Z pośród węglowodanów β -celulozie²⁴⁾ przypisywana jest najwyższa zawartość grup metoksylowych, i szacowana jest na około 6,0%. Zwykle preparaty celulozowe zawierają grup metoksylowych około 1,0% (co może polegać zresztą na niedostatecznym oddzieleniu z nich ligniny). Trudno snuć domysły, skąd by się w naszej ligninie ze słomy znalazło w trzech zupełnie różnych preparatach, w sześciu próbach średnio $14,2 \pm 0,3\%$ OCH_3 , gdyby słoma surowa ligniny nie zawierała. Hilpert i Littmann traktowali 1 g słomy 100 do 200 g 72% H_2SO_4 przez 24 godziny, przy czym przez cały czas zawiesina była silnie mieszana (gewirbelt) przez szybko wirujące mieszadło skrzydełkowe.

Na podstawie naszych wyników musimy przyjąć, że zastosowanie metody Hilperta i Littmanna spowodowało koloidową dyspersję rzeczywistej ligniny ze słomy, która następnie przechodziła przez sączki, lub też że intensywne działanie kwasu spowodowało degradację i rozpuszczenie ligniny, jak o tym wspomina Ungar⁹⁾. Praca Hilperta i Littmanna tym samym nie dała dowodu na nieobecność ligniny w słomie.

5. Wpływ suszenia surowców celulozowych przed hydrolizą główną na wydajność ligniny.

Metoda Rittera i Barboura⁶⁾ przewiduje przed hydrolizą główną wysuszenie surowców celulozowych do stałej wagi w temperaturze 105°C, co trwa około 8 godzin. W niniejszej pracy dokonywano dotychczas wszystkich oznaczeń ligniny bez tego suszenia, gdyż suchą masę badanych próbek obliczano z wiadomej zawartości wilgoci. Chcąc się przekonać, o ile suszenie długotrwałe może wpłynąć na oznaczenie ligniny, wykonano serię doświadczeń, których wyniki zestawiono w tablicy 5.

Z danych tablicy 5 wynika, że istnieją pewne różnice w wydajności ligniny zależnie od tego, czy materiał celulozowy przed hydrolizą główną suszono czy też nie. Odnosi się to jednak raczej do temperatur wyższych hydrolizy głównej. Dla proponowanej przez nas temperatury 20° różnice wydajności ligniny z materiału suszonego a nie-suszonego przed hydrolizą są małe i niezdecydowane. Tym samym jest obojętne dla wyników analizy, czy materiał celulozowy zostanie do hydrolizy głównej użyty w stanie zupełnie suchym czy tylko przeschniętym.

TABLICA 5

Wydajność ligniny w materiałach celulozowych w zależności od uprzedniego ich suszenia²⁵⁾

| Materiał celulozowy | Warunki hydrolizy głównej | Wydajność ligniny | |
|---------------------|---------------------------|--------------------|-----------------------|
| | | substancja suszona | substancja niesuszona |
| biała sosna . . . | 20°—2 godz. | 25,9% | 25,8% |
| biała brzoza . . . | 30°—2 godz. | 52,5 | 51,8 |
| „ „ . . . | 60°—2 „ | 41,1 | 39,3 |
| „ „ . . . | 20°—2 „ | 18,0 | 18,2 |
| „ „ . . . | 0°—26 „ | 18,3 | 18,3 |
| sosna Loblolly . . | 20°—2 godz. | 26,3 | 25,3 |
| słoma żytnia . . | 40°—2 godz. | 17,1 | 16,6 |
| „ „ . . . | 20°—2 „ | 14,7 | 14,6 |
| słoma pszenna . . | 40°—2 godz. | 18,0 | 17,8 |
| „ „ . . . | 20°—2 „ | 16,3 | 16,1 |
| masa siarczynowa . | 30°—2 godz. | 34,8 | 33,8 |
| „ „ . . . | 20°—2 | 2,3 | 2,6 |

6. Projekt metody normalnej oznaczenia ligniny w drewnie i innych materiałach celulozowych.

Biorąc pod uwagę wyniki pracy niniejszej co do czasu trwania oraz temperatury hydrolizy głównej, oraz uwzględniając wyczerpujące doświadczenia Sherrarda i Harris¹⁵⁾ nad wpływem stężenia kwasu siarkowego na wydajność ligniny, należy do znanej i obecnie dość powszechnie stosowanej metody Rittera i Barboura⁶⁾ wprowadzić pewne ulepszenia, tak że metoda w nowym brzmieniu będzie następująca:

Wykonanie oznaczenia:

Odważa się około 2 g odpowiednio rozdrobionej przeschniętej substancji celulozowej o znanej wilgoci do starowanego tygła porowatego (alundowego lub jenajskiego z porowatym dnem) i ekstrahuje w aparacie Soxhleta kolejno 95%-owym (obj.) alkoholem, potem mieszaniną alkoholu i benzenu (w stosunku obj. 1:2) a po odciągnięciu rozpuszczalnika i wymyciu 25 cm³ alkoholu ekstrahuje się ją 400 cm³ wody na łaźni

²⁴⁾ C. F. Cross i E. J. Bevan, *Cellulose*, Londyn, 1916, str. 158.

²⁵⁾ Wszystkie wartości są średnie z co najmniej dwóch zgodnych oznaczeń, a obliczone w procentach zupełnie suchego surowego materiału.

wodnej przez 3 godziny. Następnie sący się przez poprzednio użyty tygielek, myje najpierw gorącą wodą, potem kilkakrotnie alkoholem, aby usunąć jaknajdokładniej wodę z substancji. Po dokładnym odssaniu przenosi się substancję do naczynka wagowego i miesza dobrze z 25 cm³ kwasu siarkowego 72 (± 0,1) %-owego, uprzednio ostudzonego do temperatury 10° do 15°, oblewając nim ściany tygla. Naczynko z mieszaniną oraz umieszczony w innym naczynku tygielek, wstawia się do termostatu, uregulowanego na 20°C. W tej temperaturze przebywa substancja przez dwie godziny w przypadku drewna iglastego, a przez 4 godziny w przypadku drewna liściastego lub słom. Następnie przenosi się mieszaninę do erlenmajerki i rozcieńcza kwas do stężenia 3%-owego dodając 960 cm³ wody. ostudzonej do temperatury 10—15°. Zawartość erlenmajerki utrzymuje się w stanie łagodnego wrzenia przez 4 godziny, po czym zbiera się niehydroлизованą pozostałość na tyglu, przemywa dokładnie gorącą wodą dla usunięcia kwasu siarkowego, suszy w 105° i waży. W razie potrzeby oznacza się popiół w ligninie przez zwykłe spalanie.

Zawartość ligniny oblicza się w stosunku do zupełnie suchej substancji analizowanej. Przykład obliczenia:

| | |
|---|----------|
| Odważono substancji celulozowej | 2,0000 g |
| o zawartości wilgoci | 10% |
| ligniny bez popiołu uzyskano | 0,4000 g |

$$\text{zawartość ligniny} = \frac{\text{ilość ligniny w g} \times (100 + \% \text{H}_2\text{O})}{\text{ilość subst. odważonej do anal.}}$$

$$= \frac{0,4000 \times (100 + 10)}{2,0000} = 22,0\%$$

Spełniamy miły obowiązek, dziękując JWPanu Profesorowi Dr Stanisławowi Glixelemu za życzliwą zachętę, udzielenie miejsca w pracowni oraz udostępnienie wszystkich potrzebnych w pracy pomocy naukowych.

Streszczenie

Oznaczono ligninę przez hydrolizę w 72% kwasie siarkowym w białej sośnie wschodniej, sośnie Loblolly, białej brzozie, masie celulozowej siarczynowej z białej brzozy, słomie pszennej, słomie żytniej, celulozie normalnej z bawełny, arabinozie, ksylizie i sacharozie, zmieniając: a) temperatury od 0° do 80°, b) czas od 8 minut do 32 godzin.

Stwierdzono, że podniesienie temperatury ponad 20° a przedłużenie czasu w tej temperaturze ponad 4 godziny podczas hydrolizy głównej powoduje zwęglenie węglowodanów, towarzyszących ligninie, głównie pen-

tozanów. W temperaturach niższych niż 20° hydroliza główna musiałaby trwać zbyt długo, aby spowodować zupełne zhydroli-zowanie węglowodanów, którym zwykle lignina towarzyszy.

Opierając się na wynikach niniejszej pracy oraz uwzględniając spostrzeżenia Ungara⁹⁾ wysnuto wniosek, że twierdzenie Hilperta i Littmanna⁵⁾, jakoby słoma i masy celulozowe nie zawierały ligniny, polega na błędnym tłumaczeniu doświadczeń, wykonanych przez wspomnianych autorów.

Na podstawie dokonanych spostrzeżeń nad wpływem czasu i temperatury oraz wyników doświadczeń Sherrarda i Harrisa¹⁵⁾ nad wpływem stężenia kwasu siarkowego na przebieg hydrolizy węglowodanów podano projekt metody normalnej oznaczania ligniny w substancjach celulozowych za pomocą 72% kwasu siarkowego, który w niektórych szczegółach różni się od znanej metody Rittera i Barboura⁶⁾.

SUMMARY.

The determination of lignin in wood and other cellulosic material by the sulfuric acid method, although frequently in use, still meets some criticism. In the present paper investigations on the influence of time and temperature of the action of sulfuric acid on various cellulosic substances have been described. The following substances were used: sawdust of Eastern white pine, Loblolly pine and white birch, sulfite pulp from white birch, wheat straw, rye straw, normal cellulose prepared from American cotton, arabinose, xylose and sucrose. The hydrolysis of the carbohydrates in these substances was effected at temperatures from 0° to 80° centigrade, and during periods from 8 minutes up to 32 hours. It was found, that a rise of temperature above 20° centigrade and a lengthening of time at this temperature beyond 4 hours during the main hydrolysis results in a partial charring of the carbohydrates, especially of the pentosans. At temperatures below 20° centigrade complete hydrolysis of the carbohydrates, which are intimately mixed with the lignin to be isolated, lasts too long.

The results here reported and the observations made by Ungar⁹⁾ permit the following conclusion: the statement of Hilpert and Littmann⁷⁾ that straw and pulps do not contain lignin, and that the lignin-like substance obtained by a hydrolysis of straw with sulfuric acid is of the same nature as the charred product formed on hydrolysis of pure simple sugars is based on an erroneous explanation of the results of their experiments. Lignin obtained from straw in our investigations shows methoxyl contents similar to those of softwood lignin.

Taking into consideration our experiments on the influence of time and temperature as well as the thorough investigations of Sherrard and Harris¹⁵⁾ on the influence of the acid concentration on the rate of hydrolysis of carbohydrates a standard method of lignin determination in cellulosic substances with the use of 72% H₂SO₄ is proposed. The method differs in some details from the known method of Ritter and Barbour⁶⁾.

Synteza kwasów tłuszczowych.

La synthèse des acides gras

KAZIMIERZ IHNATOWICZ

Nadeszło 24 kwietnia 1939

Tłuszcze, jak wiadomo, należą do tej kategorii surowców, których—nawet w skali światowej rzecz biorąc—nigdy w nadmiarze niema. Odgrywają zaś jako materiał techniczny i spożywczy pierwszorzędną rolę. Rozdział surowców tłuszczowych na świecie, o czym miałem już swego czasu możność pisać¹⁾, jest tego rodzaju, że istnieją kraje posiadające nadmiar tłuszczów względnie ich surowców i kraje o małej zdolności produkcyjnej surowców tłuszczowych. Ponieważ zaś odgrywają one tak pod względem technicznym jak też pod względem spożywczym pierwszorzędną rolę, przeto nie jest dziwne, że np. w Niemczech, kraju o dużej konsumpcji tłuszczowej, a małej zdolności produkcyjnej tłuszczowych surowców musiały występować zagadnienia związane z kwestią syntezy tłuszczów.

Zagadnienie to zostało ostatnio w skali technicznej rozwiązane w Niemczech. Zanim jednak przejdę do omówienia wspomnianego zagadnienia, pragnę zwrócić uwagę na prace idące w kierunku otrzymania tłuszczów nie tylko w drodze chemiczno-technicznej, ale leżące w płaszczyźnie prac biochemicznych²⁾. Prace te ac kolwiek nie doprowadziły do rezultatów w skali technicznej, opierają się na badaniu działalności głównie *Endomyces vernalis*, pleśniaka wydzielonego przez Lindnera z soku drzewa brzoźowego w roku 1922, jak też i różnego gatunku drożdżaków, przy czym wysokość temperatury jak i koncentracja pożywki węglowodanowej odgrywają rolę pierwszorzędną. Niewątpliwie ważną kwestią jest zagadnienie dopływu powietrza, okazało się bowiem, że biochemiczna reakcja wytwarzania tłuszczów, gromadzących się w komórce drobnoustroju przechodzi najlepiej w naczyniach płaskich³⁾, o dużym stosunku powierzchni do objętości płynu pożywki. Nie mniej ważnym momentem jest konieczność zachowywania dużego spokoju⁴⁾ przy wyżej wspomnianych procesach biologicznych, co również utrudnia przeprowadzenie fermentacji kadziowej, związanej z ewentualnym przedmuchem powietrza. Wymienione trudności są też powodem, dla którego nadzieje związane przez Lindnera z biochemiczną syntezą tłuszczów nie wyszły dotąd ze stadium badań. Nieznany jest również zupełnie mechanizm reakcji, przetwarzających węglowodany na tłuszcze, a również i dane dotyczące stopnia wydajności są bardzo sprzeczne. Tak np. dla drożdży prasowanych przyjmuje się wydajność 5—12,5%, dla drożdży fermentacji dolnej 1,3—12%, dla *Endomyces vernalis* 40% a nawet i więcej, dla *Penicillium javanicum* 50% w odniesieniu do suchej substancji zbioru. Zasluguje również na wzmiankę praca Giordaniégo i Marellego⁴⁾, którzy przemianę węglowodanów na neutralny tłuszcz badali dwiema różnymi metodami:—a) bezpośrednio obserwując nad *Aspergillus niger* i *Penicillium javanicum* na płynnych pożywkach różnego składu, przy czym z *Penicillium javanicum* otrzymano grzybnicę, zawierającą 15%

tłuszczu zbliżonego pod względem fizycznym i chemicznym do oleiny. (Badań nad *Endomyces vernalis* jeszcze nie ogłoszono); b) badania nad drożdżami w kierunku technicznego ich zużytkowania dla produkcji tłuszczów wykazały, że drożdże hodowane przy bardzo małej ilości wilgoci i zatrute parami alkoholu etylowego wykazują niezwykle powiększenie tłuszczu w komórkach, powiększenie dochodzące do 30—35-krotnej ilości normalnej zawartości tłuszczu, a która w przeliczeniu na substancję suchą wynosi średnio 4%. Tak samo jak u roślin wyższego rzędu również i u drożdży równowaga pomiędzy węglowodanami a tłuszczem zależna jest od ilości wody w komórce.

Jak już jednak poprzednio wspomniałem synteza biochemiczna tłuszczów nie wyszła dotąd ze stadium prób. Natomiast na drodze innej, a mianowicie na drodze utleniania parafinowych wysokomolekularnych węglowodorów udało się uzyskać ostatnio wyniki dodatnie tak, że sposób omawiany stał się już dzisiaj sposobem prawie że technicznie wykończonym⁵⁾. Myśl sama nie jest nowa, już bowiem w roku 1884 poddaje ją Schaal, prace jednak nad tym zagadnieniem zaczynają się w Niemczech dopiero w roku 1921 w *Badische Soda und Anilin-Fabrik*. Prace nad utlenianiem wysoko molekularnych węglowodorów parafinowych nie były tylko niemieckimi pracami. Zagadnieniu temu poświęcało uwagę wielu innych badaczy jak np. Szerdew w Rosji. Jak jednak wynika ze słów Dra Witzela, kierownika omawianych prac w B. S. A. F. wyniki owych badań są często ze sobą sprzeczne, posiadają jednak i wiele wartościowych momentów, które przyczyniły się również do opracowania obecnie istniejącej metody. W pracach tych dochodzono do rezultatów niejednokrotnie wręcz sprzecznych z obecnie stosowanymi metodami. W roku 1932⁶⁾ stwierdza np. Pflugk, że katalizator w procesach utleniania parafin nie odgrywa żadnej roli, co jednak okazało się nieprawdziwe. Swego czasu twierdzono również, że dla uzyskania odpowiednich efektów utlenienia konieczne jest doprowadzenie powietrza w ilości około 100-krotnie wyższej, aniżeli się dzisiaj stosuje. Wymieniony poprzednio Pflugk⁷⁾ uważa, że optymalna temperatura, przy której zachodzą procesy utlenienia jest temperatura 160⁰, podczas gdy obecnie stosuje się temperaturę 80—120⁰. Błąd poprzednich badaczy polega według Witzela między innymi na tym, że zajmowali się oni jedynie procesem utlenienia, nie licząc się zupełnie z koniecznościami odpowiedniej przeróbki utworzonych produktów utlenienia.

Po wielu wstępnych pracach laboratoryjnych podjęto w roku 1926 w B. S. A. F. pierwsze badania na skalę techniczną, a w roku 1928 oddano pierwsze produkty utlenienia parafin różnym fabrykom w Niemczech, celem zbadania ich stosowalności szczególnie w dziedzinie technologii

¹⁾ Przegląd chem. 2, 357 (1938)

²⁾ Angew. Chem. 50, 294 (1937)

³⁾ Angew. Chem. 50, 951, (1937)

⁴⁾ Angew. Chem. 51, 762 (1938)

⁵⁾ Angew. Chem. 51, 531 (1938); Fette u. Seifen. 46, 21 (1939)

⁶⁾ Fettchem. Umschau 41, 45 (1934)

⁷⁾ Braunkohlenarch. 37, 1—36 (1932)

mydła. Naogół stwierdzono, że uzyskane produkty nadają się do wyrobu mydła. Znaczną trudnością w owym czasie był dający się odczuwać w Niemczech brak parafin, jako podstawowego surowca wyjściowego. (Ilość parafin pochodzących z przerobu węgla brunatnego była niewystarczająca). Na skutek tego nastąpiło w 1931 r. porozumienie pomiędzy *I. G. a Standard Oil Co of New Jersey*, rezultatem czego było wybudowanie większej fabryki doświadczalnej w Baton Rouge U. S. A. o wysokości produkcyjnej 3 tony kwasów tłuszczowych dziennie, produkowanych z parafiny ropowej. W latach 1931 do 1933 przeprowadzono ulepszenia polegające na zwiększeniu wydajności i jakości syntetycznych kwasów tłuszczowych, podczas gdy lata późniejsze dały w wyniku studiów ulepszenia fabrycznej aparatury.

Niezależnie od wspomnianych badań, prowadzonych przez *I. G.* podejmują w roku 1934 badania nad utlenianiem parafin *D. F. W. (Deutsche Fettsäure—Werke)* powstałe ze złania się dwu firm a to: *Henkel w Düsseldorfie i Märkische Seifenindustrie w Witten*. Produktem wyjściowym w tych ostatnich badaniach były parafiny otrzymane w drodze syntezy *Fischer—Tropscha*. Wymienione *D. F. W.* budują w 1937 r. fabrykę opartą na zasadzie utlenienia wspomnianych parafin, co zbiegło się równocześnie z koniecznością rozbudowy otrzymywania syntetycznych kwasów tłuszczowych w związku z coraz to trudniejszym położeniem Niemiec w zakresie zaopatrzenia w tuczce. W tymże samym roku 1937 następuje porozumienie *I. G. z D. F. W.* rezultatem czego jest wymiana wzajemna doświadczeń i spostrzeżeń poczynionych w zakresie omawianej syntezy. Okazało się, że procesy samego utleniania są u obu firm identyczne, natomiast procesy przerabiania surowych produktów utleniania są bardziej wykończone w pracach *I. G.* Efektem tych wzajemnie udzielonych sobie spostrzeżeń było doprowadzenie procesów utleniania i oczyszczania surowych produktów utleniania parafin do możliwej doskonałości, w oparciu na coraz to większe możliwości wykorzystywania syntetycznych parafin, uzyskiwanych metodą *Fischer—Tropscha*.

Techniczny proces otrzymywania kwasów tłuszczowych jest procesem wielostopniowym. Składa się zasadniczo z dwu faz, a mianowicie:

- 1) z fazy utleniania,
- 2) z fazy oczyszczania produktów utleniania.

Ta faza druga natomiast rozpada się na szereg czynności, którymi są:

a) zmydlenie otrzymanego produktu utleniania, b) oddzielenie substancji niezmydlonych, c) rozkład surowego mydła, d) destylacja kwasów tłuszczowych.

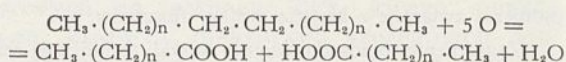
Jest to podział zasadniczy, który nie wyklucza włączenia tak przed fazą utleniania, jak też pomiędzy nią a poszczególnymi procesami przeróbki względnie oczyszczania, procesów mycia, blichowania, filtracji etc.

Utlenienie prowadzi się zasadniczo przedmuchiwaniem powietrza przez stopioną masę parafin w stosunku 18 m³ powietrza na 80 kg masy. Nie jest wykluczone prowadzenie utleniania za pośrednictwem czystego tlenu, a próbowano również w zakładach *I. G.* utleniania za pomocą tlenków azotu względnie kwasu azotowego; ta ostatnia metoda doprowadzała w ostatecznym wyniku do takich samych produktów jak przy stosowaniu powietrza. Ze względu na taniłość procesu, moment szczególnie ważny, zde-

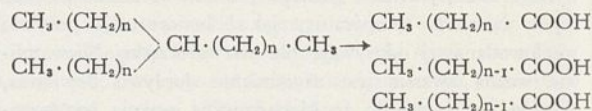
cydowano się ostatecznie na zastosowanie procesów utleniania za pomocą przedmuchu powietrznego. Z biegiem doświadczeń okazało się konieczne zachowywanie parafin w płynnym stanie skupienia, przeprowadzenie bowiem węglowodorów w stan skupienia gazowy zmienia produkt utleniania, dając nie kwasy tłuszczowe, ale cały szereg ciał wysoko utlenionych. Ciśnienie w czasie utleniania utrzymuje się normalne, gdyż prowadzenie oksydacji pod ciśnieniem zwiększonym daje również wyniki niekorzystne.

Przy utlenianiu stosuje się temperaturę 80–120° przy czym powstają różne substancje lotne, przechodzące razem z gazami, a które przez oziębienie za pośrednictwem chłodnicy wodnej dają t. zw. „destylat”; resztę gazów wypuszcza się w powietrze. Z badań nad otrzymanymi produktami utleniania okazało się, że są to przeważnie produkty o pojedynczym łańcuchu węglowym. Główną reakcją, która zachodzi w procesie oksydacyjnym jest reakcja:

1 parafina + 5 O = 2 kwasy tłuszczowe t.zn., że reakcja utleniania połączona jest z rozszczepieniem molekuly węglowodoru na dwie molekuly kwasu, a więc:



Z przebiegu tej reakcji wynika, że 1) otrzymane produkty utleniania mają łańcuch węglowy krótszy aniżeli materiał wyjściowy, 2) że rozszczepienie węglowodoru następuje prawdopodobnie w połowie łańcucha, 3) jeżeli drobina węglowodoru zbudowana jest nie z pojedynczego łańcucha, ale w składzie swoim posiada łańcuchy boczne, to proces utleniania zachodzi zwykle przy węglu najslabiej uwodornionym. Np.:



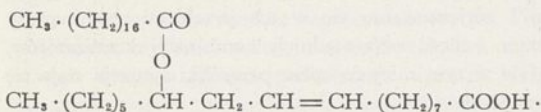
Tym się też tłumaczy, że produkty utleniania, o czym wspomniałem poprzednio składają się z samych łańcuchów pojedynczych. 4) Charakterystycznym momentem jest również to, że utlenienie zachodzi przez atakowanie grup metylenowych, a nigdy grup metylowych. Ze wspomniane reakcje zachodzą według podanego schematu stwierdzono, utleniając w sposób podany czysty eikosan C₂₀H₄₂. Produkty reakcji kwaśnego charakteru (utlenianie prowadzono do liczby zmydlenia = 75) po oczyszczeniu poddano estrowaniu z alkoholem metylowym. Estry metylowe poddano frakcjonowanej destylacji, a wyosobnione indywidualnie badano na liczbę zmydlenia. Z wysokości liczby zmydlenia określano ciężar molekularny, a z niego dedukowano długość łańcucha węglowego w otrzymanych produktach utleniania.

Mechanizm reakcji utleniania nie jest jeszcze całkowicie wyjaśniony. Z przedstawionego obrazu krzywych (rycina 1) wynika, że w porównaniu do teoretycznej krzywej c, krzywa a odpowiadająca surowym kwasom wykazuje zmniejszenie ilości kwasów wysoko molekularnych, zjawisko zaś jeszcze większego cofnięcia ilości tych kwasów występuje w produkcie kwaśnym, oczyszczonym, co wyraża krzywa b.

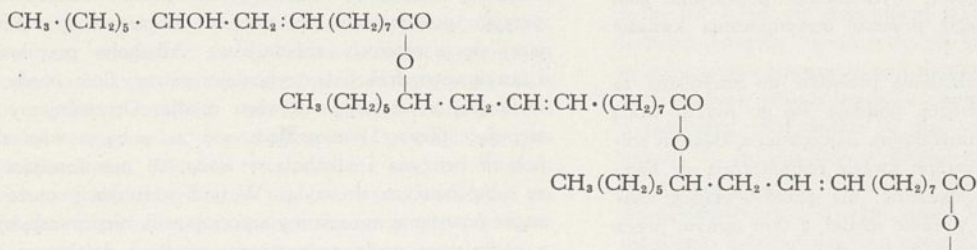
Prawdopodobnie więc podczas oczyszczania razem z różnymi nadutlenieniami usunięta została również część kwasów wysokomolekularnych. W każdym bądź razie okazuje się, że ilość otrzymanych wysokomolekularnych kwasów

jest mniejsza, aniżeli to odpowiada wynikom teoretycznym, natomiast ilość kwasów niskomolekularnych jest albo bliska teoretycznie obliczonej ilości, albo ją nawet częściowo przekracza. Stwierdzenie tego stanu rzeczy doprowadza do wniosku, że 1) utlenianie zachodzi przez atakowanie grup metylenowych położonych prawdopodobnie w środku łańcucha węglowego, 2) że utworzone wyżej molekularne kwasy zostały w trakcie procesu oksydacyjnego utlenione do niżej molekularnych kwasów, przez utlenienie jednej z grup metylenowych łańcucha węglowego kwasu wyżej molekularnego.

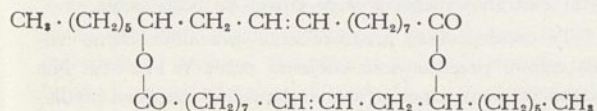
Obok normalnych kwasów tłuszczowych występują jako produkty utlenienia najróżniejsze oksykwasy. Część tych oksykwasów przechodzi na laktony, część tworzy laktydy, część zaś estolidy. Tak więc w produktach utlenienia znajdujemy normalne kwasy tłuszczowe, oksykwasy, laktony, laktydy, estolidy obok pewnej ilości ketokwasów. Wiadomo że oksykwasy są produktem zanieczyszczającym normalne kwasy tłuszczowe i przedstawiają w dodatku szkodliwy czynnik w procesie zmydlenia kwasów na mydła sodowe. Sole sodowe oksykwasów bowiem wykazują dużą odporność na działanie elektrolitów i w procesie gotowania mydła przechodzą w znakomitej większości do ługu dolnego względnie kleju dolnego, dając tym samym zmniejszenie wydajności mydła; a jeżeli część ich zostanie zaokładowana przez wysolone mydło, to barwą swoją brązową i nieprzyjemnym zapachem wpływają szkodliwie na jakość produktu. Laktony pod działaniem ługu zostają wprowadzone zmydłone, ale jako efekt zmydlenia dają także sole oksykwasów. Pod działaniem ługu żrącego, aczkolwiek trudniej, zmydlają się i estolidy, będące wynikiem zestryfikowania grup karboksylowych kwasów z grupami hydroksylowymi oksykwasów np.



przy czym może nastąpić i zestryfikowanie za pośrednictwem grup karboksylowych i hydroksylowych oksykwasów ze sobą np.

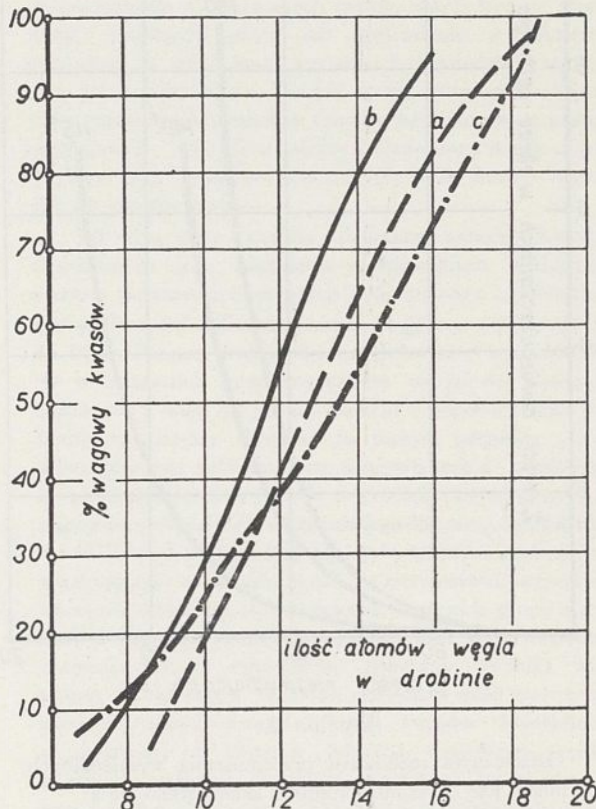


i td. względnie mogą się utworzyć i laktydy np.:



Efektom ostatecznym zmydlenia estolidów czy laktydów jest znowu powstanie soli sodowych odpowiednich oksykwasów, ze wszystkimi ich ujemnymi cechami. W produktach utlenienia znajdują się również i ketokwasy, które ze względu na barwę i zapach również niekorzystnie oddziałują na mydło.

W procesie utleniania parafin dążyć należy do zastosowanie takich czynności i warunków, któreby doprowadzały do jak najmniejszego wytwarzania się wspomnianych pochodnych tlenowych. W technicznym procesie utleniania dochodzi się do wspomnianego celu przez przestrzeganie następujących warunków pracy:



Rycina 1.

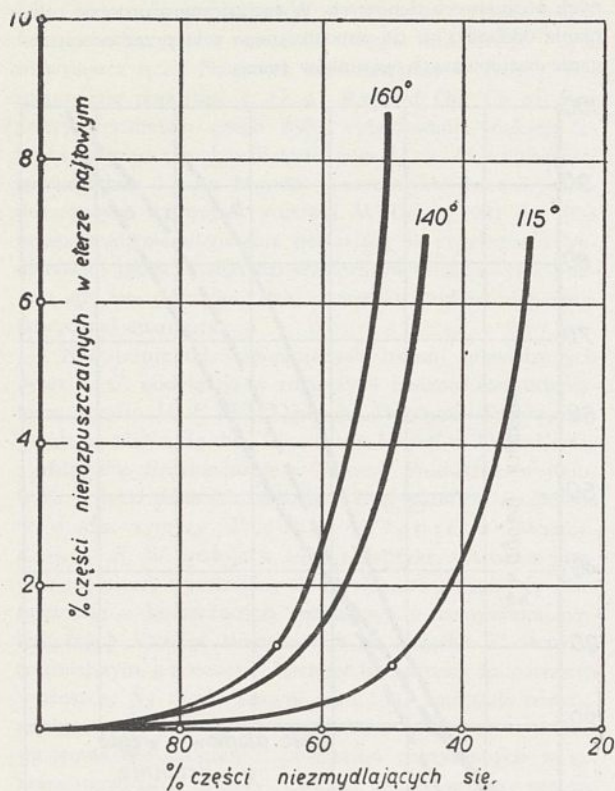
- 1) Przerwanie procesu utleniania w momencie, w którym utlenione jest 47—50% parafin. (Rycina 2).
- 2) Stosowanie możliwie niskich temperatur 80—120° (Rycina 2).

3) Dobór odpowiednich katalizatorów względnie ich kombinacji, mających za zadanie przede wszystkim przeprowadzenie utlenienia w temperaturach niskich, jak też zastosowanie takich kombinacji katalizatorów, które by prowadziły reakcję w kierunku utworzenia jak najmniejszych ilości oksykwasów, względnie zupełnie wyeliminowały ich powstawanie. Katalizatorem jest prawdopodobnie zasadniczo stearynian manganowy i oleinian kobaltowy.

4) Odpowiednie rozdzielanie (rozprzestżenie) powietrza utleniającego, co się osiąga przez przeprowadzenie strumienia powietrza przez porowate płyty porcelanowe.

5) Ponieważ reakcja utleniania parafin jest reakcją egzo-

termiczną, przeto konieczne jest zastosowanie chłodzenia, któreby temperaturę utrzymywało na żądanej wysokości 80—120°.



Rycina 2.

Ostatecznym rezultatem przestrzegania wymienionych warunków jest uzyskanie produktu składającego się z:

a) niezmięnionej parafiny, b) normalnych kwasów tłuszczowych, c) oksyproduktów poprzednio wymienionych, d) produktów utlenienia jak ketony i aldehydy, zawarte w niezmięnionej parafinie.

Ażeby z podanej mieszaniny przejść do otrzymania właściwego produktu tj. normalnych kwasów tłuszczowych należy wykonać czynności, wymienione poprzednio jako faza druga technicznego procesu otrzymywania kwasów tłuszczowych.

Zanim produkt utlenienia przejdzie do zmydlania za pośrednictwem sody żrącej, poddaje się go myciu wodą zmieszaną z kwasem mineralnym, najczęściej z kwasem solnym. W tym rozcieńczonym kwasie rozpuszczają się kwasy tłuszczowe niskomolekularne, nie przedstawiające znaczenia, zwłaszcza przy wyrobie mydeł, a tym samym przez usunięcie niskomolekularnych kwasów tłuszczowych, uzyskuje się oszczędność w późniejszym zużyciu sody żrącej przy zmydleniu. Myciem tym usuwa się również resztki katalizatora i innych zanieczyszczeń. Oczyszczony w ten sposób produkt przechodzi z kolei rzeczy do zbiornika z ługiem żrącym, w którym z kwasów tłuszczowych powstają mydła sodowe. Ponieważ jednak utlenianie przeprowadzono tylko do ilości 47—50% wziętej do oksydacji parafiny, przeto pozostała parafina zbiera się na powierzchni wodnego roztworu mydła jako „część niezmydlana nr I”. Ze względu na koszty stosuje się zwykle do zmydlania najpierw roztwór Na_2CO_3 , który wiąże kwasy tłuszczowe, a potem w drugim procesie stosuje się NaOH , który zmydla

laktony, laktyny i estolidy, przy czym jak wspomiano otrzymujemy z tych związków sole odpowiednich oksykwasów. W zależności od sposobu prowadzenia procesu oksydacyjnego otrzymuje się związków tych mniej lub więcej, w każdym razie dąży się do całkowitego usunięcia ich powstawania. Efektem idealnym procesów zmydlania byłoby zupełne usunięcie części niezmydlonych z roztworów utworzonych mydeł. Niestety nie można tego osiągnąć i w wodnym roztworze mydła pozostaje pewna ilość substancji tworzących t. zw. „część niezmydloną nr II”. Natomiast można przesunąć wydajność części niezmydlonej nr I. w kierunku jej zwiększenia, jeżeli proces zmydlania prowadzi się pod ciśnieniem.

Część niezmydlona nr I. składa się prawie w całości z nieutlenionej parafiny, część niezmydlona nr II. zawiera obok niezmydlonej parafiny częściowo utlenione ketony i aldehydy węglowodory parafinowe. Oddzielenie z powierzchni roztworu wodnego mydeł części niezmydlonej nr I. nie przedstawia żadnych trudności, znacznie większe trudności występują przy usunięciu części niezmydlonej nr II. Celem całkowitego uwolnienia mydłanego, wodnego roztworu od tej części niezmydlonej nr II opracowano dwie metody.

Pierwsza metoda polega na wymywaniu w przeciwnym kierunku wodnego roztworu mydła mieszaniną specjalnej frakcji benzyny zmieszanej z alkoholem propilowym i butyloowym w temperaturze 60—80°. Po wyekstrahowaniu roztworu mydła przez wspomnianą mieszaninę ekstrahującą uzyskuje się z powrotem rozpuszczalniki przez ich oddestylowanie, otrzymując osobno część niezmydloną nr II. i rozpuszczalniki czyste.

O ile dotychczasowe przedstawienie procesów utleniania nie nastęcało szczególnych trudności w ich opanowaniu i zorientowaniu się w ich przebiegu, pomijawszy charakter i ilość odpowiednich kombinacji katalizatorów, to o tyle w tym miejscu opisu przeróbki sytuacja staje się niezbyt jasna.

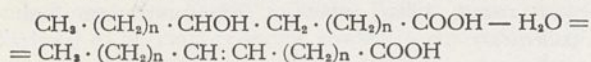
Temperatura wrzenia alkoholu propilowego wynosi 97°, butanolu 117°, frakcji benzynowych około 110—120°. Wiadomo również, że wymienione dwa alkohole rozpuszczają się w każdym stosunku w wodzie. Należy więc przyjąć powstawanie mieszaniny azeotropowej, składającej się z czterech składników: Alkoholu propilowego i butylowego, frakcji benzynowej i pewnej ilości wody pochodzącej z wodnego roztworu mydła. Otrzymujemy następujące fazy: 1) mieszające się ze sobą, a więc alkohole + benzyna i alkohole + woda, 2) niemieszające się ze sobą, benzyna + woda. W tych warunkach może nastąpić powstanie mieszaniny azeotropowej, niemieszającej się z nadmiarem wodnego roztworu mydła i działającej ekstrakcyjnie, a po ekstrakcji zbierającej się na powierzchni płynu ekstrahowanego, a więc łatwej do oddzielenia.

Ta część procesu przetwórczego prawdopodobnie została celowo przedstawiona niejasno przez Witzela. Nie podano bowiem zupełnie ani koncentracji roztworu mydłanego, ani stosunku ilościowego pomiędzy roztworem mydeł a płynem wymywającym, ani składu mieszaniny wymywającej. Nie podano również, jakiej to szczególnej frakcji benzynowej używa się w procesach opisywanych.

Wymywanie ma prowadzić według danych przedstawionych przez Witzela do całkowitego usuwania części niezmydlonej nr II. z roztworu mydła.

Jeżeli jednak w czasie procesu utleniania lub zmydlenia powstały oksykwas, względnie ich sole alkaliczne, to zostały one w mieszaninie z normalnymi kwasami w roztworze wodnym mydła. Ze względu na ich szkodliwą działalność zwłaszcza w technice mydlarskiej konieczne jest ich usunięcie. To usunięcie wraz z usunięciem części niezmydłonej nr II. dokonywa się metodą inną, a mianowicie stosując zamiast wymywania destylację.

Drugą więc metodą jest proces destylacyjny przebiegający w temperaturze 300—400°. Wielką trudność sprawiało osiągnięcie podanych temperatur bez równoczesnego rozkładu produktów utlenienia, istniejących w tej fazie procesu w postaci mydła. Osiągnięto jednak takie rozwiązanie aparaturowe, którego zresztą nie podano, a które pozwala na prowadzenie destylacji tak długo że ilość części niezmydłonej nr II. nie przekracza w roztworze mydła 1%. Wynika z powyższego, że w każdym razie produktem pozostałym po procesie destylacji jest mydło w stanie suchym. Omawiany zabieg destylacyjny prowadzony w temperaturach wysokich wpływa korzystnie na charakter kwasów tłuszczowych. Masa kwasów otrzymanych z rozkładu mydła kwasem mineralnym, a oczyszczona procesem destylacyjnym wykazuje zmniejszenie liczby estrowej, liczby OH, i powiększenie liczby jodowej. Wyniki te są rezultatem rozkładu oksykwasów, które tracą w tych warunkach temperatury wodę, przechodząc w kwasy nienasycone.



Moment ten jest niezwykle korzystny. Cała prawie bowiem ilość kwasów tłuszczowych, otrzymanych opisywaną drogą syntezy przedstawia zbiór różnych kwasów nasyconych. Nasycone kwasy wysokomolekularne dają mydła twarde, którym brak plastyczności, moment wagi zasadniczej przy wyróbie mydeł toaletowych. Plastyczność masie mydlanej nadają sole sodowe kwasu olejowego, a więc kwasu o jednym podwójnym wiązaniu. Uzyskanie zatem kwasów nienasyconych o jednym podwójnym wiązaniu zwiększa pod wspomnianym kątem widzenia wartość produktu. Wszystkie oksykwas, które powstały w drodze zmydlenia laktonów względnie laktydów, przechodzą częściowo na kwasy nienasycone, część ich zostaje rozłożona w warunkach destylacji z utworzeniem lotnych produktów. Oksykwasy otrzymane ze zmydlenia estolidów przechodzą w całości na kwasy nienasycone, przy czym nie powstają lotne produkty rozkładu. Mydła surowych syntetycznych kwasów, oczyszczone w podany sposób poddaje się rozkładowi silnymi kwasami mineralnymi, czy to kwasem siarkowym, czy solnym, czy też azotowym, uzyskując po rozkładzie i po odstaniu się dwie warstwy, górną kwasów tłuszczowych i dolną kwaśnej wody.

Surowe kwasy tłuszczowe składają się z szeregu różnych kwasów od nisko i średniomolekularnych do wysokomolekularnych. Ażeby otrzymać z nich kwasy o żądanej wielkości drobin (ważnym to jest zwłaszcza dla mydlarstwa), mniej więcej od C₁₀ do C₂₀, jak również celem lepszego ich oczyszczenia, poddaje się je destylacji w normalnej aparaturze destylacyjnej, miedzianej, pod zmniejszonym ciśnieniem. W tych warunkach ewentualnie niezmiennione estolidy zostają w pozostałości w kubie destylacyjnym, a ewentualnie nierozłożone oksykwas, znajdujące się w surowym produkcie, zwłaszcza jeżeli dochodzi się doń procesem ekstrakcyjnym — przechodzą na kwasy niena-

sycone. Że podczas procesu destylacji zachodzą wymienione reakcje, to okazuje się ze zmniejszenia liczby estrowej i liczby OH w produktach otrzymanych z destylacji.

Tą pokrótce opisaną drogą uzyskano materiały, które w zagadnieniu konsumpcji tłuszczowej mogą zacząć odgrywać pierwszorzędną rolę. Nie chodzi w tym przypadku nawet o sporządzanie z otrzymanych syntetycznych kwasów tłuszczów jadalnych przez ich zestrowanie z gliceryną otrzymaną z alkalicznej fermentacji alkoholowej, wystarczy, jeżeli potrafią one zastąpić kwasy otrzymane z tłuszczów naturalnych względnie tłuszcze naturalne w procesach mydlarskich. Dla celów jadalnych pozostanie wtedy o tyle większa ilość tłuszczów naturalnych, o ile mniej zużyto ich do wyrobu mydła.

Istotnym więc narazie dążeniem syntezy kwasów tłuszczowych jest osiągnięcie maksymalnych wydajności kwasów tłuszczowych mających być surowcem mydlarskim, a więc kwasów o liczbie atomów węgla w łańcuchu C₁₀ do C₂₀. Procent wydajności takich kwasów wynosi 50—80 w zależności przedewszystkim od jakości materiału surowego, a więc od jakości parafin i odpowiedniego doboru katalizatora. Chociaż na samym początku przyjmowaliśmy, że pęknięcie normalnego łańcucha węglowego wysokomolekularnych parafin w procesie oksydacyjnym następuje prawdopodobnie w połowie jego długości, to jednak nie ma właściwie żadnej istotnej racji, ażeby grupom metylenowym występującym w środku łańcucha przypisywać szczególne własności utleniania się. Właściwie wszystkie grupy metylenowe łańcucha węglowego parafin pod tym względem znajdują się w jednakowym położeniu. Wynika więc z tego, że rezultatem procesów utleniania musi być otrzymywanie całego szeregu różnych kwasów tłuszczowych w zależności od długości łańcucha węglowego parafin i miejsca, w którym nastąpiło utlenienie. Im wyższe są więc parafiny, tym większe jest prawdopodobieństwo otrzymania większych ilości wysokomolekularnych kwasów tłuszczowych.

Niezależnie od tego prawdopodobne jest, że w drodze stosowania odpowiedniego katalizatora można i tą drogą dojść do skierowania procesu reakcji w kierunku uzyskania pęknięć łańcucha węglowego w połowie, a tym samym uzyskania jak największej wydajności kwasów wysokomolekularnych. Jeżeli więc tak się sprawa przedstawia, to niewątpliwie muszą istnieć możliwości powstawania różnych kwasów tłuszczowych, o różnej ilości atomów węgla w łańcuchu. Niezależnie od prac prowadzonych w laboratoriach I. G. zbadaniem jakości otrzymywanych kwasów tłuszczowych, zajmował się ostatnio J a n t z e n ze swoimi współpracownikami.⁸⁾ Materiałem wyjściowym, poddanym utlenieniu były otrzymane metodą F i s c h e r - T r o p s c h a parafiny syntetyczne, o następującym składzie:

| Węglowodory: | W % objęt. |
|---|------------|
| C ₁₆ H ₃₄ — C ₁₉ H ₄₀ | 27,4 |
| C ₁₉ H ₄₀ — C ₂₂ H ₄₆ | 31,0 |
| C ₂₂ H ₄₆ — C ₂₅ H ₅₂ | 23,65 |
| C ₂₅ H ₅₂ — C ₂₇ H ₅₆ | 11,65 |
| C ₂₈ H ₅₈ | 1,65 |

Przeprowadzając oczyszczoną mieszaninę kwasów tłuszczowych w ich estry metylowe poddawał J a n t z e n tak otrzymane estry frakcjonowanej destylacji, a przez zmydlenie

⁸⁾ Fette u. Seifen 45, 388, 613 (1938) tamże 46, 24, (1939)

otrzymanych czystych frakcji otrzymywał jednotniki kwasowe identyfikowane liczbą zmydlania i liczbą kwasowości, które dla czystego kwasu były wielkościami tego samego rzędu. Niezależnie od tych prób identyfikacji przeprowadzono analizę elementarną uzyskanych jednotników z wynikami dodatnimi. W rezultacie stwierdzono, że:

1) Mieszanina kwasów tłuszczowych składała się w przeważającej ilości z nasyconych normalnych kwasów tłuszczowych o parzystej i nieparzystej ilości atomów węgla w łańcuchu węglowym. (W przyrodzie występują kwasy tłuszczowe tylko o parzystej ilości atomów węgla).

2) Obecności kwasów z łańcuchami bocznymi nie stwierdzono, chociaż w laboratorium I. G. wykryto pewne dane, z których można wnosić o istnieniu kwasów o bocznych łańcuchach, aczkolwiek występujących w bardzo małej ilości⁸⁾.

3) Nienasycone kwasy występują w bardzo małej ilości o czym świadczy niska liczba jodowa.

4) W mieszaninie kwasów znaleziono następujące kwasy:

| | | |
|------------------------------------|-------------------|--------|
| kaprylowy | $C_8H_{16}O_2$ | 8,05% |
| kaprynowy | $C_{10}H_{20}O_2$ | 11,85% |
| laurynowy | $C_{12}H_{24}O_2$ | 10,65% |
| mirystynowy | $C_{14}H_{28}O_2$ | 10,74% |
| palmitynowy | $C_{16}H_{32}O_2$ | 7,40% |
| stearynowy | $C_{18}H_{36}O_2$ | 4,23% |
| razem parzyste | | 52,92% |
| pelargonowy | $C_9H_{18}O_2$ | 9,85% |
| undekany | $C_{11}H_{22}O_2$ | 9,28% |
| trójdekanowy | $C_{13}H_{26}O_2$ | 10,85% |
| pentadekany | $C_{15}H_{30}O_2$ | 10,50% |
| heptadekany | $C_{17}H_{34}O_2$ | 6,60% |
| razem nieparzyste | | 47,08% |
| razem parzyste i nieparzyste . . . | | 100% |

Otrzymane syntetyczne kwasy tłuszczowe są więc przede wszystkim kwasami nasyconymi. Jako takie dają mydła sodowe o dużej zdolności mycia, własność charakterystyczna dla alkalicznych soli kwasów wysokomolekularnych i o znacznej zdolności pienienia, własność charakterystyczna dla soli alkalicznych kwasów o średniej wielkości molekularnej. Natomiast brak takim mydlom plastyczności i zdolności zwilżania, które to cechy związane są z obecnością w mydle alkalicznych soli nienasyconych kwasów o jednym podwójnym wiązaniu. Ilości bowiem takich kwasów w syntetycznej mieszaninie kwasów tłuszczowych, uzyskanych przez destylację oksykwasów, są bardzo małe i nie wpływają na charakter otrzymanych mydeł. Dlatego też, o ile chodzi o wyrób mydła toaletowego względnie mydła o dużej zdolności zwilżania, konieczny jest dodatek olejów arachidowego, oliwy, lub oleju palmowego względnie kokosowego.

Rozwiązanie syntezy kwasów nasyconych nie rozwiązuje jeszcze problemu syntezy kwasów nienasyconych nie tylko o pojedynczym, ale i wielokrotnym wiązaniu nienasyconym jak np. syntezy kwasu olejowego, linolowego, linolenowego itd. Kwasy te, a zwłaszcza kwasy o większej ilości nienasyconych wiązań przedstawiają czynnik dużej wagi

w produkcji pokostów, linoleum etc. Najważniejszymi kwasami nienasyconymi są następujące:

| | |
|--------------------|---|
| kwas olejowy | $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ |
| „ 9-11 linolowy | $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot (CH : CH)_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ |
| „ elainostearynowy | $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot (CH : CH)_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ |
| „ likanowy | $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot (CH : CH)_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH$ |
| „ parinarowy | $CH_3 \cdot CH_2 \cdot (CH : CH)_4 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ |
| „ 9-12 linolowy | $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot (CH_2 \cdot CH : CH)_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ |
| „ linolenowy | $CH_3 \cdot (CH_2 \cdot CH : CH)_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ |

Możliwości otrzymania kwasów nienasyconych leżą nie tylko w dehydratacji oksykwasów, można je otrzymać z reakcji chlorowców na kwasy nasycone i późniejsze odszczępienie chlorowodoru. W obu wymienionych wypadkach otrzymuje się kwasy nienasycone, ale położenie powstałej grupy nienasyconej jest dzisiaj jeszcze w tych metodach kwestią przypadku. Najważniejszą zaś rzeczą jest otrzymanie kwasów o określonym miejscu podwójnego wiązania ewentualnie takim, jakie jest charakterystyczne dla wymienionych wyżej kwasów tłuszczowych nienasyconych naturalnych. W kierunku syntezy takich kwasów cenne są prace R. Kuhna i jego współpracowników będące zresztą tylko jednym z fragmentów jego prac o polienach⁹⁾.

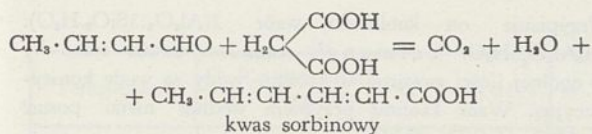
Jeżeli wyjdziemy z aldehydu octowego $CH_3 \cdot CHO$, to pod działaniem albo środków odciągających wodę jak $ZnCl_2$, $CH_3 \cdot COONa$ bezwodny, albo pod katalitycznym działaniem amin drugorzędnych np. piperydyny wziętej w ilości 1% następuje kondensacja aldehydu octowego na aldehyd krotonowy, uzyskiwany dzisiaj tą drogą na skalę techniczną. Przez kondensację aldehydu krotonowego z jedną lub więcej molekułami aldehydu octowego, a względnie ze sobą, otrzymujemy aldehydy, o coraz to większej molekuł:

| | |
|----------------------|------------------------------------|
| aldehyd krotonowy | $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO$ |
| „ heksadienal | $CH_3 \cdot (CH : CH)_2 \cdot CHO$ |
| „ oktadienal | $CH_3 \cdot (CH : CH)_3 \cdot CHO$ |
| „ dekatetraenal | $CH_3 \cdot (CH : CH)_4 \cdot CHO$ |
| „ dodekapedaenal | $CH_3 \cdot (CH : CH)_5 \cdot CHO$ |
| „ heksadekaheptaenal | $CH_3 \cdot (CH : CH)_7 \cdot CHO$ |

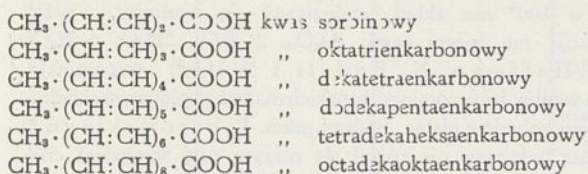
Pod działaniem piperydyny następuje kondensacja aldehydu krotonowego z aldehydem octowym natomiast sam aldehyd krotonowy kondensuje się ze sobą tylko w obecności soli piperydyny, a nie wobec piperydyny. Najlepiej w tym przypadku przebiega kondensacja wobec octanu piperydyny. Wyższe aldehydy są zabarwione tak np. heksadekaheptaenal ma barwę różową. Wydajności reakcji są jednak małe wynoszą około 33% w stosunku do ilości zużytych materiałów, resztę tworzą substancje żywiczne.

Przebieg z tych aldehydów na kwasy nienasycone przechodzi gładko, przez kondensację aldehydów z kwasem malonowym w obecności katalizatora, którym jest pirydyna, a przy członach wyższych piperydyna według zasadniczej reakcji O. Doebnera:

⁹⁾ Angew. Chem. 50, 703 (1937) Fette u. Seifen 45, 196 (1938)



W ten sposób przy niższych członach otrzymuje się odrazu kwasy nienasycone jednodokarbonowe. Wyższe człony nasamprzód dają podstawiony kwas malonowy, a dekarbonizacja jednej z grup—COOH następuje w tym ostatnim wypadku nie przez ogrzewanie substancji suchej, ale przez gotowanie podstawionego wyższymi członami kwasu malonowego z kwasem octowym i bezwodnikiem kwasu octowego. Otrzymane kwasy jednodokarbonowe posiadają o jedno podwójne wiązanie więcej niż wyjściowe aldehydy. W ten sposób otrzymano następujące kwasy:



W miarę zwiększania się podwójnych wiązań, jako grup chromoforowych zmienia się barwa tych kwasów. Kwasy sorbinowy i oktatrienkarbonowy są jeszcze bezbarwne, kwas dekatetraenkarbonowy jest już żółty, a kwas oktaedekaoaktaenkarbonowy jest barwy fioletowej. Wpływ grupy karboksylowej na wiązania podwójne charakteru chromoforowego zwiększa jeszcze intensywność barwy. Wybitnie nienasycony charakter otrzymanych związków powoduje zdolność do silnej polimeryzacji i wielką czułość na działanie światła i powietrza. Kwasy wyższego rzędu dadzą się utrzymać w stanie niezmiennym, nawet przy zachowaniu daleko idących ostrożności tylko przez czas bardzo krótki, przechodzą one w substancje o charakterze faktisu. Pod tym względem zbliżają się we własnościach swoich do naturalnych

nienasyconych, wysokiego rzędu kwasów tłuszczowych np. do kwasu elainostearynowego. Podobna jest również reakcja otrzymanych kwasów z chlorowcami szczególnie bromem, przy czym następuje tylko częściowe wysycenie nienasyconych wiązań. Energiczni: prowadzone uwodornienie przeprowadza omawiane kwasy na odpowiednie kwasy nasycone. Szczególną jednak cechą syntetycznych kwasów nienasyconych jest ich wielka zdolność do częściowego przyłączania wodoru (uwodornienie częściowe).

Syntetyczne kwasy tłuszczowe nienasycone otrzymuje się przez kondensację aldehydu octowego jako najniższego członu. Jest to więc droga odwrotna w porównaniu do syntezy kwasów tłuszczowych nasyconych. Jeżeli prace omawiane na razie ograniczają się tylko do prac laboratoryjnych i nie uwzględniają procesów reakcyjnych pod kątem widzenia gospodarczo-technicznym, to jednak istnieje nadzieja, że tą drogą uda się dojść do syntezy kwasów nienasyconych, przez co problem syntezy tłuszczów dopiero wtedy można będzie uważać za rozwiązany.

Dalsze źródła

- R. Kuhn. Ber. **63**, 2164 (1930); **69**, 98, 1757, 1979 (1936) **70**, 1318, 1148 (1937)
 Patenty.
 rok 1933 pat. niem. 584110 kl 12_o z 20/9. 1933. Chem. Zentr. II. 3782 (1933)
 rok 1934 pat. niem. 591121 kl 12_o z 18/1. 1934. Chem. Zentr. I. 2058 (1934)
 rok 1934 pat. am. 1965191 z 3/7. 1934 Chem. Zentr. II. 3554 (1934)
 rok 1936 pat. niem. 624229 kl 12_o z 15/1. 1936. Chem. Zentr. I. 2631 (1936)
 rok 1937 pat. am. 2044014 z 16/6. 1936. Chem. Zentr. I. 1858 (1937)
 rok 1937 pat. am. 2085501 z 29/6. 1937. Chem. Zentr. II. 4406 (1937)
 rok 1937 pat. am. 2033161 i 2089903 z 10/8. 1937. Chem. II. 3233 (1937)

Rozpuszczalność w kwasach tlenku glinu zawartego w poszczególnych składnikach glin

La solubilité dans les acides de l'alumine contenue dans les différents constituants des argiles.

K. SARNECKI

Na deszło 16 maja 1939

Rozpuszczalność tlenku glinu, zawartego w glinie, w różnych odczynnikach w zależności od rodzaju i przygotowania surowca była przedmiotem badań podejmowanych zarówno celem wyjaśnienia budowy chemicznej materiałów gliniastych jak i celem zbadania technicznych możliwości przerobu glin.

Przy opiniowaniu o wartości gliny, jako surowca do przerobu na tlenek glinu, sama tylko znajomość procentowej zawartości Al_2O_3 nie może stanowić podstawy oceny. Ciekawy przykład gorszej wydajności uzyskanej przy bogatszej w Al_2O_3 glinie notuje T. Arimori¹⁾. Prowadzono mianowicie ekstrakcję gliny mandżurskiej za pomocą kwasu siarkowego na gorąco. Okazało się, że w przerabia-

nej glinie Al_2O_3 występował w postaci kaolinitu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i diasporu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Po przeprażeniu surowca ekstrakcji ulegał łatwo Al_2O_3 tylko z kaolinitu, z diasporu zaś okazał się oporny. Większe zatem korzyści dla przerobu przedstawia przy danej metodzie materiał uboższy w Al_2O_3 , ale zawierający go w postaci kaolinitu.

Na podobne trudności napotykamy również przy ocenie boksytów. Zależnie od formy występowania Al_2O_3 wybiera się metodę przerobu. W boksytach tlenek glinu może występować jako:

| | |
|-------------|--|
| korund | $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$ |
| diaspor | $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (romboedr.) |
| böhmit | $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (romb.) |
| hydrargilit | } $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pseudoheks.) |
| gibsyty | |

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. Japan. **40**, B 270 (1937), **41**, B 104 (1938).

C. Zenghelis²⁾ prowadził badania boksytów greckich przy pomocy następujących metod

1) Poddanie zmielnego boksytu działaniu ługu sodowego w 160°–170° pod ciśnieniem 5–8 kg/cm²;

2) Prażenie z sodą w 1000°–1100°.

W pierwszym wypadku notowano różne zachowanie się surowca uzależnione od formy krystalicznej występującego tlenku glinu. Przy drugiej metodzie wszystkie tlenki glinu wchodził w reakcję. L'apparent³⁾ wykazał, że boksyty greckie wolne są całkowicie od korundu natomiast tlenek glinu znajduje się w nich przede wszystkim w postaci diasporu. Przy prażeniu $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (diaspor) przechodzi w $\alpha-Al_2O_3$ (korund).

Rozpuszczalność w ługu świadczy o obecności böhmitu i gibsytu lub hydrargilitu. Składniki te występują w boksytach pochodzenia francuskiego i jugosłowiańskiego. Dwie charakterystyczne próbki boksytów greckich, wykazujące zupełnie odmienne zachowanie przy działaniu ługu zostały poddane przez Alexopoulosa i Delyanni⁴⁾ badaniom rentgenograficznym. Okazało się, że zdjęcie próbki całkowicie rozpuszczalnej w ługu wykazuje zgodność z obrazem böhmitu, zaś próbka prawie całkowicie nierozpuszczalna w ługu przedstawia linie charakterystyczne diasporu. Obecność diasporu w boksycie czyni ten surowiec niepodatnym do procesu Bayera. Znajduje to potwierdzenie w fakcie, że nie udało się zrealizować metodą Bayera przerobu boksytów rumuńskich z Bihar, składających się głównie z diasporu. Dr Albert Roth⁴⁾ rozszerzył znacznie zakres badań poddając 23 gatunki boksytu próbnemu procesowi Bayera. Rentgenogramy uzyskane z badanych materiałów wskazują, że mała wydajność w powyższym procesie spowodowana jest obecnością diasporu. Podjęto próby oceny technicznej materiału na podstawie charakterystyki rentgenograficznej. Istnieją też dążenia zastosowania metody rentgenograficznej⁵⁾ do wykrywania składników mineralnych gliny, co by dało możliwość oceny surowca dla przerobu technicznego.

Należy przypomnieć w jakich typach połączeń może występować Al_2O_3 w glinie. Poglądy na budowę glin i charakter chemiczny połączeń glinokrzemianowych są bardzo rozbieżne, szczególnie jeśli chodzi o systematykę glin. Podane przez nas niżej rodzaje połączeń Al_2O_3 wymieniane są najczęściej w literaturze jako typowe. Występują one niekiedy jako dominujący składnik gliny, wywołują jej odrębność i nadają nazwę.

Kaolin $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, uwodniony krystaliczny kwas glinokrzemowy, występuje niejednokrotnie w przyrodzie w bardzo czystej postaci np. w Zettlitz. Poglądy na budowę kaolinu nie są jednak dotychczas uzgodnione pomimo licznych prac na ten temat. Podany wyżej wzór nie uwzględnia istniejących rzekomo różnic w zachowaniu się części Al_2O_3 i H_2O . St. Thugutt⁶⁾, autor licznych prac z tej dziedziny, dopatruje się w $1/3$ części zawartego w kaolinie tlenku glinu innego charakteru chemicznego.

Przypisuje on kaolinowi wzór $2(Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O) \cdot H_2Al_2O_4 \cdot 3H_2O$. Salmang⁷⁾ natomiast uważa tylko $3/4$ z ogólnej ilości zawartej w kaolinie wody za wodę konstytucyjną. Wzór kaolinu przybiera według niego postać $2 Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot 3H_2O$.

Pod wpływem temperatury zachodzą w kaolinie pewne zmiany. Załączona tablica ilustruje przebieg tych zmian według poszczególnych badaczy.

W wyniku tak czy inaczej tłumaczonych zmian tlenek glinu przechodzi w postać łatwo rozpuszczalną w kwasach. Przeprażenie natomiast ponad 900°C prowadzi do przejścia Al_2O_3 w formę nierozpuszczalną. Prażony do właściwej temperatury przedstawia kaolin bardzo podatny materiał do kwaśnej metody przerobu.

Haloizyt już w 50° traci dużą część wody, a w 100° ma skład analogiczny do kaolinitu, przypisują mu zatem wzór $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot n H_2O$. U. Hoffman, K. Endell i Wilm⁵⁾ wspominają, że według badaczy amerykańskich ma być on głównym składnikiem koloidów gleby. Badany przez Piotrowskiego⁸⁾ okaz haloizytu nie różnił się niczym pod względem chemicznym od kaolinitu. Różnica między kaolinitem a haloizytem polega jedynie na ustroju hydrożelowym haloizytu zmiennym obecnością wody koloidalnej. Z przebiegu krzywych dehydratacji nad stężonym kwasem siarkowym w temperaturze zwykłej wyprowadza się różnicę między alofanami i haloizytem. U alofanu w miarę czasu następuje stopniowy ubytek wody, u haloizytu szybkość dehydratacji jest początkowo bardzo duża. Salmang⁷⁾ podaje obserwacje Mellora, Sinclaira i Devereux, dotyczące odwadniania, przeprowadzonego nad kwasem siarkowym o różnym stężeniu. Ubytek wody w kaolinie nie zależy od stężenia kwasu i jest bardzo niewielki, natomiast haloizyt w miarę wzrostu stężenia traci silnie na wadze. Surowy haloizyt rozpuszcza się w kwasie solnym łatwiej od kaolinitu. Zestawienia porównawcze rozpuszczalności haloizytu i kaolinu podaje C. Coreus⁹⁾. Widać z nich, że tlenek glinu zawarty w haloizycie nie powinien przedstawiać trudności przy ekstrakcji kwasami. Salmang zaznacza, że rozpuszczalność haloizytu w kwasach uważać można jednak za zmienną.

Montmorilonit $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot 4H_2O$ jest zasadniczym składnikiem mineralnym bentonitów jak również ziem folerskich i odbarwiających. Ponieważ występuje on w materiałach specjalnie poszukiwanych dla swych zdolności chłonnych oraz zawiera niewiele Al_2O_3 wątpliwe jest, by mógł trafić do rzędu ewentualnych surowców aluminiowych. Rozpuszczalność w kwasach montmorilonitu jak również innych pirofilitów, jest słaba.

Dla kaolinu, haloizytu i montmorilonitu zostały ustalone pewne charakterystyczne temperatury, w których minerały te ulegają przemianom konstytucyjnym.

Alofany. Poza wymienionymi tu głównymi sialitami cała reszta połączeń tlenku glinu krzemionki i wody nosi nazwę alofanów. Stosunki molowe $Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O$ wyrażają się cyframi 1:0,3–1,3:4,2–8,5. (Wspomniano już wyżej o alofanach przy opisie metody identyfikowania haloizytu.) Jeśli chodzi o rozpowszechnienie alo-

⁷⁾ Salmang. *La Céramique*. Paryż. 1935. 76

⁸⁾ H. L. Piotrowski, *Arch. Mineral. Towarz. Nauk. Warszaw.* 10, 1 (1934)

⁹⁾ *Naturwissenschaften* 24, 123 (1936)

²⁾ *Les bauxites de Grèce*. XVII Congrès de Chimie Industrielle. Paris, 635–638.

³⁾ *Metalle u. Erz* 34, 476 (1937).

⁴⁾ *Metall u. Erz* 35, 447 (1938).

⁵⁾ Ulrich Hofmann, K. Endell i Wilm *Angew. Chem.* 47, 539 (1934).

⁶⁾ Cyt. I. Zawidzki, *Chemia nieorganiczna*, Warszawa. 1936. T. II. 478.

T A B L I C A

| Temperatura | G. Tammann W. Pape ¹⁰⁾ | W. Iskiul ¹¹⁾ | W. Wernadsky ¹²⁾ | G. G. Urasow ¹²⁾ | J. W. Mellor I. A. Scott ¹³⁾ | W. Samoilow ¹³⁾ |
|-------------|---|--|--|--|--|--|
| | Kaolin | $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ | $Al_2Si_2O_6(OH)_2H_2O$ kaolinit | $\alpha Al_2Si_2O_7 \cdot nH_2O$ kaolinit | Kaolinit | $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ |
| 100° | | | | | | |
| 200° | | | (>100—450°) $Al_2Si_2O_6(OH)_2 \cdot (1-q)H_2O + qH_2O$ | (100—450°) $Al_2Si_2O_7 \cdot xH_2O + (n-x)H_2O$ | | |
| 300° | | | kaolinit w stanie zdysocjowanym | kaolinit w stanie zdysocjowanym | | |
| 400° | | | | (400°) $\alpha Al_2Si_2O_7 \cdot n_1H_2O \rightarrow \beta Al_2Si_2O_7 \cdot mH_2O + (n-m)H_2O$ | | |
| | | | 450°—460° $Al_2Si_2O_7(1-q)H_2O + qH_2O$ | przemiana kaolinitu w wodzian leweryerytu | | |
| 500° | (550°) $Al_2O_3 + SiO_2 + H_2O$ | (500°—600°) $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 + 2 H_2O$ bezw. kaolinit. | (<600°) $Al_2Si_2O_7$ leweryeryt | (400°—600°) $\beta Al_2Si_2O_7 \cdot yH_2O + (m-y)H_2O$ wodzian leweryerytu w stanie zdysocjowanym | (500°) $Al_2O_3 + SiO_2 + H_2O$ | 500°—600° $Al_2O_3 \cdot SiO_2 + SiO_2 + H_2O$ (silimanit) |
| 600° | | | | (600°) $Al_2Si_2O_7$ leweryeryt | | |
| 700° | | | | | | |
| 800° | | | | | | |
| 900° | (930°) przemiana krystaliczna Al_2O_3 $\gamma Al_2O_3 \rightarrow \alpha Al_2O_3$ | (900°) $Al_2O_3 + 2 SiO_2$ | | | (ok. 900°) przemiana krystal. Al_2O_3 $\gamma Al_2O_3 \rightarrow \alpha Al_2O_3$ | przemiana krystaliczna $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ |
| 1000° | | (1000°) $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ silimanit | | | | |
| 1100° | | | | | | |
| 1200° | | (1200°) $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ mullit. | | | (1200°) $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ silimanit. | |

fan występuje jako domieszka dochodząca do 30% w różnych kaolinach i glinach, nigdy nie występuje natomiast w postaci skupień o wielkiej masie i dużym stopniu czystości. Rozpuszczalność w kwasach alofanu nie poddawane ogrzewaniu jest duża, większa od rozpuszczalności wszystkich poprzednio wymienionych składników w stanie surowym. Tę łatwość rozpuszczania Al_2O_3 zawartego w alofanach, należy tłumaczyć występowaniem tego składnika w postaci wolnej w formie żeluz. Jak widzimy przy

¹⁰⁾ Z. Anorg. allgem. Chem. 127, 43 (1923).

¹¹⁾ ref. A. Kaczorowski, Przemysł chem. 20, 221 (1936).

¹²⁾ G. G. Urasow, Z. anorg. allgem. Chem. 154, 152 (1926).

¹³⁾ ref. I. Konarzewski, Przemysł chem. 11, 732 (1927)

atakowaniu kwasem, w wypadku materiału surowego przechodzą do roztworu tlenki glinu z alofanu częściowo z halozytu; po przepaźeniu staje się rozpuszczalny nadto tlenek glinu z kaolinu. Jak zachowują się w stosunku do środków ługujących minerały towarzyszące stanowiące pierwotne złożo lub domieszki? Glinokrzemiany alkaliczne lub ziem alkalicznych spotykane w glinie są to minerały z grupy miki i skalenia. Oto ich nazwy i wzory:

| | |
|----------------------|--|
| Grupa miki —muskowit | $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ |
| mika potasowa | |
| Grupa skaleni: | |
| anortyt | $RO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ |
| labradoryt | $RO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ |
| andezyn | $RO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ |
| oligoklaz | $RO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ |
| albit | $RO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ |
| ortoklaz | $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ |
| | $R = Na_2 \text{ lub } Ca$ |

Na nierozpuszczalności niektórych z tych minerałów w kwasach została oparta metoda analizy racjonalnej. Uwzględni ona trzy składniki: substancję gliniastą, kwarc i skałen. Na skałen (ortoklaz) przelicza się całkowitą ilość glinokrzemianów alkalicznych lub ziem alkalicznych, które oparły się atakowi gorącego kwasu siarkowego. Taki sposób oznaczania jest niewłaściwy gdyż zazwyczaj nie występuje jeden z wymienionych minerałów, ale ich mieszanina. Oporność każdego z nich na działanie kwasu jest różna, ponadto zależy od czynników zmiennych, z pomiędzy których najważniejsze są: stopień rozdrobnienia, inaczej mówiąc powierzchnia zaatakowania i czas zaatakowania. Podatność na działanie kwasu słabnie w miarę wzrostu ilości SiO_2 w glinokrzemianie alkalicznym lub ziem alkalicznych: i tak anortyt jest atakowany całkowicie przez kwasy, oligoklaz już prawie wcale, albit w zupełności nie ulega działaniu kwasów. Mika rozkłada się pod wpływem działania gorącego kwasu siarkowego¹⁴⁾. Procentowa zawartość wymienionych składników w przeciętnych glinach jest niewielka, lub obniżona być może drogą nieskomplikowanego przerobu (szlamowanie), z tego też względu rozpuszczalność Al_2O_3 tych połączeń nie wpływa wyraźnie na ogólną podatność surowca na działanie kwasów.

Poza wymienionymi poprzednio składnikami w gli-

nach bogatych w Al_2O_3 i z tego względu noszących nazwę boksytowych, tlenek glinu występować może w postaci wolnej lub wolnych krystalicznych wodzianów. I. W. Mellor i H. U. Thompson¹⁵⁾ uważają korund i diaspor za wtórne zanieczyszczenia glin. Są to domieszki naniesione w przeciwieństwie np. do skałeni, które są pozostałością nierozłożoną złoza uległego kaolinizacji. Trudno jest ustalić granicę między bogatymi w tlenek glinu glinami a boksytami wysokokrzemionkowymi. Niekiedy nazwę boksytu daje się glinom o wysokiej zawartości Al_2O_3 ; SiO_2 obecnemu w boksycie przypisują ściśle połączenie z Al_2O_3 i H_2O w formie kaolinitu. W boksytach tychwińskich występują glinokrzemiany różniące się od kaolinitu temperaturą rozkładu. Zawarty w nich Al_2O_3 przechodzi w formę rozpuszczalną w temperaturze niższej niż to ma miejsce w kaolinitcie¹⁶⁾. Wspominaliśmy już na początku o słabej rozpuszczalności diasporu w kwasach, stwierdzonej przy b. danu glin mandżurskich. Badanie przeprowadzone z naturalnym diasporem i sztucznym gibsytym¹⁷⁾ wykazały, że rozpuszczalność gibsytu w HCl rośnie wraz ze stężeniem kwasu, rozpuszczalność zaś diasporu od najmniejszej koncentracji kwasu solnego aż do 18% pozostaje praktycznie równa zeru.

ZE SPRAWOZDAŃ POLSKIEJ AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI

Comptes-rendus de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres

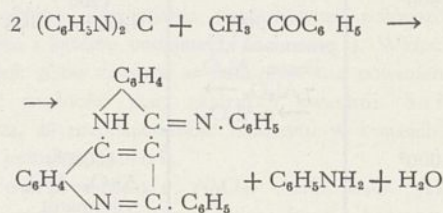
Na posiedzeniu zwyczajnym wydziału matematyczno-przyrodniczego z dnia 3 października 1938, czł. M. Jeżewski przedstawił pracę p. M. Wierzbickiego p. t. *Stale dielektryczne kilku rozcieńczonych, mocnych, jednowartościowych elektrolitów w różnych temperaturach.*

Autor zmierzył stałe dielektryczne roztworów wodnych LiCl , KNO_3 , RbCl i CsCl o stężeniach 0,0005, 0,001, 0,002 i 0,003 równowników/litr roztworu w temperaturach 0° , 10° , 18° , i 25°C posługując się metodą rezonancyjną. Otrzymane wyniki są w zgodzie z teorią Debye'ego-Falkenhagena dla stężeń 0,0005, 0,001, i 0,002 równ./litr roztw. i temperatur 0° i 10°C . Dla stężeń większych i temperatur 18° i 25°C zaobserwowano stałe dielektryczne mniejsze od stałej dielektrycznej wody w danych temperaturach.

Czł. K. Dzewoński przedstawił pracę, wykonaną wspólnie z p. E. Cholewą, pt. *Syntezy połączeń typu 2'-fenilo-3',4',2,3-chinolono-chinoliny.*

Kondensując acetofenon z dwufenilotiomicznikiem otrzymuje się, jako główny produkt reakcji, 2-fenilo-4-ani-no-chinolnę ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$, bezbarwne słupki, p. t. 190° , Spraw. 1932, III), a nadto w niewielkiej ilości związek wielordzeniowy: anil 2'-fenilo-3',4',2,3-chinolono-chinolono-4 ($\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2$, żółte słupki, p. t. 246° , Spraw. 1937, X). To ostatnie połączenie tworzy się jednak również, jak stwier-

dził autorzy, jako główny produkt reakcji acetofenonu z karbodwufenilimidem w temp. $260-70^\circ$, według równania:



Metoda ta ma znaczenie ogólne. Można ją stosować do otrzymywania innych połączeń, o podobnej konstytucji. Kondensując np. p-metyloacetofenon z karbodwufenilimidem w wyższej temperaturze autorzy uzyskali anil 2'-p-tolilo-3',4',2,3-chinolono-chinolono-4 ($\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_2$, żółte igły p. t. $222-30^\circ$), związek zachowujący się zupełnie podobnie do opisanego poprzednio. Ogrzewany z kwasami lub alkaliami w roztynie alkoholowym pod ciśnieniem ulega on hydrolizie i odszczepiając anilinę przemienia się w dwa izomeryczne połączenia ($\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$): 2'-p-tolilo-3',4',2,3-chinolono-chinolono-4 (p. t. 366°) i 2'-p-tolilo-4-hydroksy-3',4',2,3-chinolono-chinoliny (p. t. 332°)

¹⁵⁾ A treatise on quantitative Inorganic Analysis, Londyn, 1938 str. 752

¹⁶⁾ A. N. Warszawski i G. I. Jasnisko. *Ž Příklad. Chim.* 10, 69 (1938) ref. *Chimie & Industrie* 38, 8921 (1937)

¹⁷⁾ P. Lewando i W. A. Adamowa. *Zapiski Wsierossijskowo Mineral. Obszcz.* 66, 713 (1937) ref. *Chem. Abst.* 33, 943 (1939)

¹⁴⁾ O. Boudouard i I. Lefranc. *Bull. Soc. Chim.* [4] 31, 1145 (1922)

wartości r , wobec zaś niewystępowania w tym układzie kryształów mieszanych bogatych w Sb, nawet większe ilości Pb nie powinny znacznie podwyższać r . Zbadanie rentgenograficzne stopu o dużej zawartości Sb ($90\%_0$ at.) wykazało, że ów duży wzrost wartości r nie jest spowodowany ewentualnym wytworzeniem się wskutek długotrwałego wygrzewania w 225° kryształów mieszanych bogatych w antymon.

Podobnie w układzie Sb—Tl stwierdził autor, na podstawie pomiarów R_t/R_0 dla stopów o zawartości do 25% at. Tl, że niewielkie dodatki Tl do Sb powodują duży wzrost wartości r chociaż według dotychczasowych badań także w tym układzie nie tworzą się kryształy mieszane bogate w antymon.

Na podstawie powyższych wyników oraz danych doświadczalnych innych autorów można wnioskować, że wraz z tworzeniem się kryształów mieszanych już niewielki dodatek drugiego składnika powoduje zawsze znaczny wzrost wartości r , na odwrót jednak znaczny wzrost wartości r , przy małym dodatku drugiego składnika nie świadczy koniecznie o tworzeniu się kryształów mieszanych; natomiast nieznaczny tylko wzrost wartości r przy nawet znacznym dodatku drugiego składnika zdaje się świadczyć o nietworzeniu się kryształów mieszanych.

Na podstawie zmierzonych wartości r oraz zmierzonych przez innych autorów: przewodnictwa właściwego w 0° i spódczynników rozszerzalności cieplnej, autor obliczył izotermę przewodnictwa wł. stopów Pb—Sb dla $-252,9^\circ$ i $-195,9^\circ$; przebieg tych izoterm można wyjaśnić do pewnego stopnia opierając się na obecnych poglądach dotyczących zależności przebiegu izoterm przewodnictwa od struktury agregatu dwuskładnikowego.

Czł. M. Centnerszwer przedstawił pracę p. E. Kurzyńca pt. *O zmianie oporu elektrycznego w niskich temperaturach stopów cyny i cynku*.

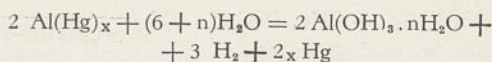
Autor zmierzył stosunek oporów $R_t/R_0 = r$ w temp. ciekłego wodoru i ciekłego azotu dla stopów Sn—Zn, uprzednio wygrzanych przez dłuższy czas w temp. 190° . Małe dodatki Zn do Sn powodują znaczny wzrost wartości r ; maksimum krzywych r dla niskich temperatur leży pomiędzy 1 a 2% at. Zn, po czym przy dalszym wzroście zawartości Zn wartości r zmniejszają się przy wyrażeniu składu stopów w procentach atomowych prawie że liniowo aż do wartości dla czystego cynku. Ponieważ maksimum wartości r powinno odpowiadać granicy rozpuszczalności Zn w stałej Sn, przeto rozpuszczalność, znaleziona tą drogą, jest mniejsza, niż innymi metodami.

Różnicę pomiędzy wartością r zmierzoną w Lejdzie w temp. $20,42^\circ$ K dla stopu zawierającego 16,8% at. Zn a wynikami niniejszej pracy, wyjaśniają zmiany wartości r stopów Sn—Zn, zachodzące przy dłuższym przebywaniu w zwyczajnej temperaturze próbek uprzednio wygrzanych.

Czł. M. Centnerszwer przedstawił pracę p. M. Blumenthala pt. *Reakcja pary wodnej z amalgamowanym glinem*.

Blacha aluminiowa amalgamowana przez zanurzenie do roztworu chlorku rtęciowego pokrywa się w atmosferze pary wodnej szybko rosnącymi włoskami wodorotlenku glinu.

Równanie reakcji jest następujące:



Tworzy się uwodniony wodorotlenek glinu w krystalicznej postaci bajerytu. Do badań kinetyki reakcji autor zastosował metodę objętościową, polegającą na pomiarze objętości wydzielającego się wodoru. Zbadano w szczególności zależność szybkości reakcji od prężności pary wodnej i temperatury. W obszarze temperatur 0° — 75° jest ona proporcjonalna do n -tej potęgi ciśnienia pary wodnej: $J = k \cdot p^n$, przy tym $n \geq 1$.

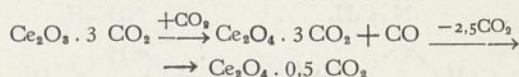
Współczynnik temperaturowy jest ujemny, to znaczy szybkość reakcji spada ze wzrostem temperatury. Zjawisko to można wytłumaczyć przy pomocy teorii adsorpcji. Szybkość reakcji określa się z ilości zaadsorbowanej pary wodnej na powierzchni płytki. Ponieważ w wyższych temperaturach współczynnik adsorpcji maleje, maleje też szybkość reakcji w miarę wzrostu temperatury. W obszarze temperatur 75° — 100° występują zjawiska hamowania reakcji, współczynnik temperaturowy staje się dodatnim. Powyżej 76° powstają wodorotlenki o mniejszej zawartości wody, które oddziałują pasywno na płytkę. Zachowanie się poszczególnych preparatów można wytłumaczyć szczegółowo przy pomocy teorii centrów aktywnych.

Czł. M. Centnerszwer przedstawił pracę p. M. Blumenthala i Z. Sotirova pt. *Dysocjacja termiczna węgla cerawego*.

Autorzy otrzymali węgiel cerawy przez strącenie roztworu azotanu cerawego zimnym wysyconym CO_2 roztworem kwaśnego węgla sodowego i wysuszenie osadu w temperaturze 200° w strumieniu CO_2 .

Próbka produktu, poddana ogrzaniu po raz pierwszy, wykazuje stałą niezależną od ciśnienia temperaturę początku dysocjacji (230°) zarówno w atmosferze CO_2 jak w atmosferze powietrza.

Dysocjacja przebiega w następujących stadiach:



Temperatura końca dysocjacji w atmosferze CO_2 leży w pobliżu temperatury początku (232° — 215°). W atmosferze powietrza pod ciśnieniem 2 mm wynosi ona 235° , pod innymi ciśnieniami leży poniżej 180° , wskutek działania produktów reakcji na węgiel cerawy.

Przy kilkakrotnym ogrzewaniu tej samej próbki temperatura początku dysocjacji maleje, również wskutek działania produktów reakcji na węgiel cerawy. Miesięczna przerwa w pracy wywołała rekryształizację preparatu i wzrost temperatury dysocjacji z 63° na 120° .

Czł. St. Kulczyński przedstawił własną pracę pt. *Torfowiska Polesia*.

Niecka poleska zawdzięcza swą genezę czynnikiem młododyluwialnym. Jest ona równoleżnikową doliną dyluwialną, homologiczną z pradolinami Wisły i Odry w środkowej Europie.

Torfowiska Polesia rozpadają się na 18 typów o odrębnych własnościach florystycznych, hydrologicznych i biologicznych (dwa typy torfowisk wysokich, sześć typów torfowisk przejściowych i dziesięć typów torfowisk niskich).

Autor zbadał rozkład regionalny typów torfowiskowych przedstawiając go na mapie w skali 1:600 000, obejmującej obszar 60 000 km^2 i 1 230 000 ha torfowisk. Pro-

cesy zatorfienia i procesy różnicowania się torfowisk ujęte zostały przezeń w całość teoretyczną, opartą głównie o analizę hydrologicznych zjawisk torfowych (ruchy wód torfowych poziome i pionowe). W szczególności autor rozbudował teorię torfowiska wysokiego opierając się na poglądach Sernandera i zbudował teorię torfowiska niskiego.

Praca zawiera krytyczne omówienie dotychczasowych poglądów na procesy torfowe oraz rozwiązanie szeregu takich zagadnień torfowych, jak np.

- 1) problem przemiany torfowiska niskiego na wysokie;
- 2) zagadnienie mechanizmu wzrostu torfowisk wysokich w klimacie kontynentalnym;
- 3) zagadnienie genezy warstwy granicznej i warstw pseudogranicznych;
- 4) zagadnienie bilansu wodnego torfowisk wysokich w różnych klimatach;
- 5) zagadnienie czynników kształtujących przemiany torfowisk niskich;
- 6) zagadnienie ekologicznych właściwości zespołów niskotorfowiskowych i ich struktury;
- 7) zagadnienie gospodarki wodnej torfowisk niskich.

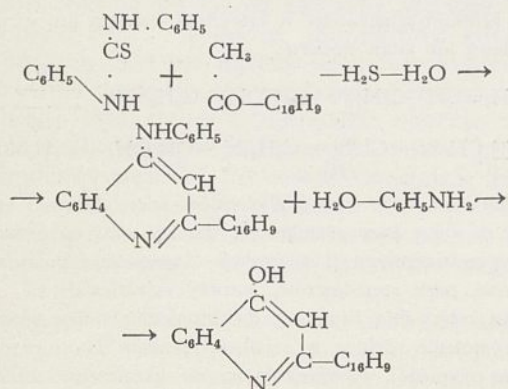
Na posiedzeniu zwyczajnym wydziału matematyczno-przyrodniczego z dnia 5 grudnia 1938 czł. K. Dzięwoński przedstawił pracę, wykonaną wspólnie z pp. Z. Albinem i P. Trzęsińskim, pt. *Studia nad pirenem (III)*.

Przedmiotem badań opisanych w tej pracy były dalsze przemiany dwóch ketonów pochodnych pirenu a mianowicie 3-acetopirenu i 3-propionilopirenu (Spraw. 1937 II i IX), w szczególności reakcje następujące, połączone z syntezą kilku połączeń o budowie wielordzeniowej:

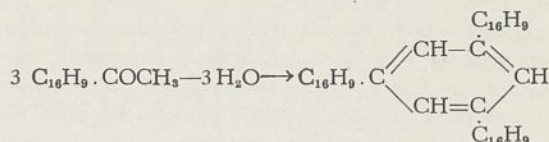
1) Kondensacja 3-acetopirenu z tiokarbanilidem w temp. 180—260°.

Jako produkt jej tworzy się 2-(3')-pirenilo-4-anilinochinolina (bezbarwne słupki o p. t. 187—188°), zasada o własnościach charakterystycznych dla wszystkich połączeń typu 2-arylo-4-aryloaminochinolin (Spraw. 1933—38). Z przemian związku tego na uwagę zasługuje rozpad hydrolityczny zachodzący przy ogrzewaniu go z ługiem alkoholowym pod ciśn. do temp. 200°, przy czym otrzymuje się anilina i 2-(3')-pirenilo-4-hydroksychinolina (bezbarwne igły, p. t. 344°).

Przebieg reakcji wspomnianych objaśniają schematy:



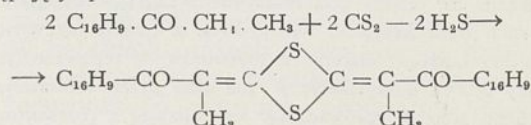
2) Kondensacja międzycząsteczkowa (potrójna) 3-acetopirenu. Reakcja ta zachodzi przy ogrzewaniu z aniliną i jej chlorowodorkiem w atmosferze dwutlenku węgla. Uzyskany produkt okazał się węglowodorem $\text{C}_{64}\text{H}_{30}$ (igły o p. t. 262—265°) o konstytucji symetrycznej 1,3,5-(3, 3', 3'')-trójpirenilobenzenu:



3) Kondensacja 3-propionilopirenu z dwusiarczkiem węgla w obecności wodorotlenku potasu.

W tym przypadku otrzymuje się związek siarkowy (igły żółte, p. t. 318°) $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_2$, należący niewątpliwie do grupy tzw. desauryn (Ber. 1888 i 1910), połączeń tworzących się w reakcjach dwusiarczku węgla z arylo-alkiloketonami w obecności wodorotlenku potasu.

Syntezę jego można przedstawić schematycznie w następujący sposób:



Czł. J. Tokarski przedstawił własną pracę pt. *Z petrografii utworów tufogenicznych podkarpackiej formacji solonośnej*.

Autor poddał szczegółowej analizie chemicznej, mechanicznej i mikroskopowej część rdzenia wiertniczego, uzyskanego z wiercenia firmy Gazolina w Chodowicach pod Stryjem. W rdzeniu tym szczególną uwagę poświęcono elementom tufitowym. Na podstawie wyników wszechstronnej analizy autor dochodzi do wniosku, iż elementem tufogenicznym w badanym materiale jest szkliwo typu ryolitowego, alogenicznym zaś ił oraz kwarcie i część skałeni. Szkliwo odpowiada ryolitom węgierskim (Matra, Góry Kruszcowe), z którymi zatem polskie tufity są genetycznie związane. Autor jest zdania, iż szczegółowe zbadanie wszystkich poziomów tufitowych w podkarpackiej formacji solonośnej mogłoby dać ważne wskazówki geologiczne dla celów stratygraficznych neogenu.

Na posiedzeniu zwyczajnym wydziału matematyczno-przyrodniczego z dnia 6 lutego 1939 czł. M. Wolfke przedstawił własną pracę pt. *O zwyrodniałych stanach helu*.

F. London (Phys. Rev. 54, 947 (1938)) zastosował w ostatnich czasach do wytłumaczenia punktu przemiany w ciekłym helu i własności He II, odkrytego przez W. H. Keesom i autora (Leiden Comm. 190 a (1927); 192 a (1928); 190 b (1927); C. R. 185, 1465), teorię Einsteina na kondensacji gazu doskonałego w przestrzeni fazowej impulsów i otrzymał wyniki jakościowo zgodne z doświadczeniami.

Autor, opierając się na hipotezie Londona, że anomalia ciekłego helu jest spowodowana stanem zwyrodnienia w bardzo niskich temperaturach, zbadał możliwość egzystencji dwóch stanów różnych w parze helu i w helu stałym.

Dla pary nasyconej helu, temperatury ewentualnego punktu przemiany, odpowiadające mierzonym gęstościom w obszarze temperatur od 2,2° K do 4,75° K, leżą daleko niżej, mianowicie pomiędzy 0,13° K i 1,03° K, z czego wynika, że dwa różne stany pary helu prawdopodobnie nie egzystują.

Dla stałego helu natomiast gęstości mierzone w obszarze temperatur od 2,2° K do 4,0° K dają dla punktu przemiany temperatury pomiędzy 3,93° K i 4,28° K. Krzywa

temperatur, obliczonych dla punktu przemiany w stałym helu, przecina krzywą ekstrapolowaną temperatur mierzonych w punkcie 4,3° K. Widzimy z tego, że w stałym helu dwa różne stany są zupełnie możliwe. Wniosek ten jest w zgodzie z charakterem przebiegu krzywych ciepła właściwego stałego helu w zależności od temperatury.

W ten sposób autor dowodzi możliwości egzystencji dwóch różnych stanów stałego helu z punktem przemiany powyżej 3°K.

Czł. St. Kreutz przedstawił pracę p. J. Chojnackiego pt. *O modyfikacjach biacenu (C₂₄H₁₆)*.

Za pomocą metody Debye'a-Scherrera autor stwierdził, że biaceni (biacenaftyliden, C₂₄H₁₆) występuje w dwóch modyfikacjach. Modyfikację α można otrzymać przez krystalizację biacenu z roztworów w temperaturze poniżej 100°C, modyfikację β zaś albo przez sublimację w próżni, albo przeprowadzając krystalizację z roztworów powyżej 100°C. Modyfikacje mają charakter enantiotropowy. Punkt przemiany leży około 100°C.

Autor omawia również pomiary B. Twarowskiej (Bull. Acad. Pol. 1937, 278), porównując jej spostrzeżenia zmian widma absorpcyjnego z wynikami studium rentgenograficznego.

Oznaczenie komórek elementarnych obu modyfikacji dało następujące wyniki:

| | | |
|---|-------------|-------------|
| Biacen α | | |
| a = 15,25 Å | b = 4,94 Å | c = 13,13 Å |
| α = 89°28' | β = 130°28' | γ = 87°52' |
| Gęstość: d = 1,335 g/cm ³ . Komórka zawiera 2 drobiny. | | |
| Biacen β | | |
| a = 14,15 Å | b = 10,07 Å | c = 5,41 Å |
| α = 88°48' | β = 95°40' | γ = 90°40' |
| d = 1,307 g/cm ³ . Komórka zawiera 2 drobiny. | | |

Czł. M. Centnerszwer przedstawił pracę, wykonaną wspólnie z p. A. Woldenbergiem, pt. *O rzekomy rozpraszaniu metali w cieczach pod wpływem promieni ultrafioletowych*.

Lenard i Wolf zauważyli w r. 1899, że blaszki metalowe ulegają w powietrzu rozpyleniu pod wpływem naświetlania promieniami ultrafioletowymi. The Svedberg podjął nanowo te badania w r. 1909 w celu stwierdzenia, czy metale ulegają również rozpraszaniu pod wpływem naświetlania w wodzie lub w innych cieczach. W rzeczywistości otrzymał on roztwory koloidalne żelaza, ołowiu, srebra i innych metali przez naświetlenie płytek metalicznych zanurzonych w wodzie promieniami ultrafioletowymi. Celem wyjaśnienia tego zjawiska The Svedberg przypuścił, że pod wpływem naświetlania metal utlenia się, następuje zaś powstały tlenek (lub wodorotlenek) zostaje zredukowany i pozostaje w roztworze w stanie rozproszonym. Prace The Svedberga prowadził dalej jego uczeń Nordenson, który doszedł do wniosku, że czynnikiem utleniającym metale jest właściwie dwutlenek wodoru, powstający pod wpływem naświetlania.

Doświadczenia autorów potwierdziły zasadnicze zjawisko powstawania koloidalnych roztworów metali przez naświetlenie ultrafioletowymi promieniami lampy kwarcowej. Jednocześnie dowiedli oni, że w miarę trwania działania światła wzrasta zarówno przewodnictwo elektryczne zolu jako też liczba cząstek koloidalnych w jednostce objętości roztworu. Autorzy stwierdzili dalej, że platyna o doskonale oczyszczonej powierzchni nie tworzy roztworu ko-

loidalnego nawet po dłuższym naświetlaniu. Doświadczenia te potwierdzają pogląd The Svedberga i Nordensona, że rozpraszanie metali odbywa się jako skutek procesu chemicznego, a mianowicie jako skutek powstawania pod wpływem promieni ultrafioletowych pewnego czynnika utleniającego. Podczas kiedy The Svedberg i Nordenson przypisują to działanie wodzie utlenionej, doświadczenia autorów dowodzą, że tym czynnikiem utleniającym jest raczej ozon. W rzeczywistości dowiedli oni, że ozon działa na srebro nawet w ciemności, tworząc roztwór koloidalny, i że otrzymany w ten sposób koloid posiada te same własności, jakie posiada koloid srebra, otrzymany przez naświetlenie metalu w wodzie promieniami ultrafioletowymi.

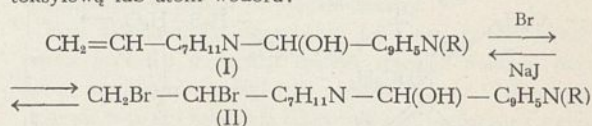
Czł. K. Dziewoński przedstawił pracę p. R. Ludwiczakówny i p. J. Suszki pt. *O dwubromowych pochodnych alkaloidów kory chinowej i o powrotnej ich zamianie w zasady naturalne*.

Bromując chinidynę (I) otrzymali autorzy nieznaną dotąd dwubromochinidynę (II), którą w postaci dwuazotanów rozdzielili na 2 diastereomeryczne alkaloidy, tj. α-dwubromochinidynę (t. t. 218°, [α]_D = +215°) oraz β-dwubromochinidynę (t. t. 223°, [α]_D = +140°). Oba związki przejawiają wyraźne różnice we własnościach, również w postaci soli.

Analogiczne próby rozdzielenia dwubromochininy na odmiany przestrzenne pozostały natomiast bez rezultatu. Przy tej sposobności autorzy zbadali również inne, znane już dawniej dwubromoalkaloidy przez zamianę ich na nowe sole i ustalenie ich własności fizycznych. Wyniki doświadczeń uzupełniają obserwacje dawniejsze, częściowo od nich odbiegają.

Badania nad stereomerami dwubromoalkaloidów wykonano w związku z próbami przeprowadzenia ich z powrotem w nienasycone alkaloidy naturalne. Jako najodpowiedniejsze do tego celu okazało się gotowanie obojętnych chlorowodorów dwubromozasad z jodkiem sodu w roztworze alkoholowym. Przekształcenie zachodzi wprawdzie powoli, jednak bez reakcji ubocznych i z wydajnościami bardzo zadowalającymi. Z dwubromochinidyny (II) powstaje tą drogą chinidyna (I).

Całość zatem badanych przemian można objąć poniższym krótkim schematem, w którym R oznacza grupę metoksyłową lub atom wodoru:



Ponieważ dwie grupy alkaloidów kory chinowej stanowią po dwie pary różniące się między sobą ugrupowaniem przestrzennym, a w reakcji bromowania pojawiają się nowe pary stereomerów, autorzy spodziewali się, że w toku odrywania bromu z dwubromoalkaloidów wystąpią równoległe różnice w szybkości reakcji. Istotnie różnice są wyraźne; w szczególności do ukończenia reakcji wymagają dwubromocynchoniny (α i β) oraz dwubromochinina po 40 godzin, natomiast ta sama przemiana jest z dwubromocynchonidynamami (α i β) lub z dwubromochinidynamami (α i β) ukończona już po upływie 30 godzin.

Atoli grupy dwubromoalkaloidów reagujące z jednakową szybkością należą do różnych typów przestrzennych. Należy więc przyjąć, że o szybkości przemian decydują inne wpływy, a nie czynniki przestrzenne.