

Studja nad otrzymywaniem czystych związków glinu z glin i kaolinów. I. Doświadczenia wstępne

Etudes sur la production des composés purs de l'aluminium en partant des argiles et du kaolin. I.

J. ZAWADZKI i S. BRETZNAJDER

Zakład Technologji Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 6 lipca 1936

Wstęp; Zagadnienie otrzymywania czystych związków glinowych wiąże się ściśle z kwestją wytwarzania glinu metalicznego. Metal ten, którego niezwykle cenne własności chemiczne, mechaniczne i elektryczne od dawna są znane, nie zajął do chwili obecnej należnego mu miejsca w naszym życiu — produkcja glinu jest wciąż jeszcze znacznie mniejsza od produkcji szeregu innych metali.

Najważniejszą przyczyną takiego stanu rzeczy jest wysoka cena glinu. Na pierwszy rzut oka mogłoby się wydawać, że pierwiastek ten, stanowiący ok. 7,5% skorupy ziemskiej¹⁾, znacznie więc bardziej niż wszystkie inne rozpowszechnione (poza tlenem i krzemem), powinien być najtańszym metalem; ze związkami glinu spotykamy się przecież na każdym kroku. Niestety, wiemy dobrze, że tak nie jest. Tylko pewne nieliczne związki glinu nadają się do przeróbki na glin metaliczny. Związki te muszą być niezwykle czyste, domieszki, jak np. związki krzemu, czy żelaza, przechodzą do metalu, pogarszając znacznie jego cenne właściwości. Od spotykanych w przyrodzie związków glinowych do glinu metalicznego prowadzi żmudna droga przeróbki chemicznej i elektrochemicznej surowca, droga tak kosztowna, iż w rezultacie otrzymany kilogram glinu kosztuje więcej, niż kilkanaście kilogramów żelaza. Do pewnego stopnia fakt ten znajduje swe uzasadnienie w wielkim powinowactwie glinu do tlenu i innych pierwiastków, co zresztą wynika z porównania np. ciepła spalania glinu (ok. 196 kkal/mol) i żelaza (99 kkal/mol).

Wydatek energii przy wytwarzaniu 1 kg Al jest w przybliżeniu czterokrotnie większy, niż dla 1 kg Fe; obok nader kosztownych procesów oczyszczania surowca, stosowanego do wytapiania Al, tłumaczy to wysoką cenę tego metalu. Kwestja opracowania takich metod przeróbki surowców, zawiera-

jących glin, na czyste związki glinowe, jest niezwykle aktualna i stanowi przedmiot licznych prac i badań. Studja w tym kierunku podjęto również od r. 1926 w Zakładzie Technologji Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej, przytem chodziło w pierwszym okresie prac o zbadanie różnych możliwości przerabiania i wyzyskania jednego surowca krajowego, jakim jest kaolin, względnie glina ogniotrwała.

Wyniki tych prac nie były do tej pory niemal publikowane, jeśli pominiemy trzy krótkie referaty, ogłoszone na Zjazdach Chemików Polskich, oraz dwa patenty²⁾.

Zagadnienie produkcji glinu metalicznego w Polsce było omówione i dokładnie oświetlone w kilku artykułach przez L. Wasilewskiego³⁾, zwalnia to nas od obowiązku szczegółowego rozważania tej sprawy. Wywody autora, oparte na założeniu, że zapotrzebowanie na Al na rynku krajowym będzie stale wzrastało, nie znalazły w późniejszych latach potwierdzenia. Przyczyną tego było ogólne pogorszenie się sytuacji gospodarczej, które wpłynęło na zmniejszenie się importu glinu do Polski. Od r. 1932 obserwujemy ponowny, bardzo znaczny wzrost wwozu Al; wwóz ten w r. 1935 osiągnął cyfrę 1175 t; dlatego sprawa zaopatrywania rynku drogą przeróbki surowców krajowych powinna znaleźć się na porządku dziennym, zwłaszcza, że stworzenie krajowego przemysłu glinu ma pierwszorzędne znaczenie dla obrony kraju.

Zagadnienie bynajmniej nie jest proste; niezwykle skomplikowana chemja związków glinu i towarzyszących mu związków żelaza,

²⁾ Referaty Z. Bachledy i J. Neudinga na II Zjeździe Chemików Polskich w Poznaniu w r. 1929. Referat S. Mieczkowskiego na III Zjeździe Chem. Pol. we Lwowie w r. 1933. Patenty polskie: Nr. 9503 i 16699; porówn. też J. Konarzewski i B. Kryński — *Przemysł Chem.* 12, 176, (1928).

³⁾ L. Wasilewski *Przemysł Chem.* 11, 277, (1927); 13, 93, 120, (1929); *Przegl. Mechan.* 2, 344, (1936).

¹⁾ Noddack *Natur.* 18, 759, (1930).

TABLICA I⁴⁾

| Rok | Wwóz glinu do Polski | | | |
|------|--------------------------------|----------|----------------------|----------|
| | Metal w stanie surowym i pręty | | Wyroby: blacha folja | |
| | tony | tys. zł. | tony | tys. zł. |
| 1929 | 717,7 | 2868 | 532,3 | 4102 |
| 1930 | 445,7 | 1570 | 409,7 | 3163 |
| 1931 | 298,1 | 729 | 330,2 | 2403 |
| 1932 | 453 | 974 | 149,7 | 1150 |
| 1933 | 565,2 | 1529 | 203,1 | 1453 |

Metal w stanie surowym, lub półfabrykaty (blachy, pręty)

| Rok | tony | tys. zł. |
|------|------|----------|
| 1934 | 707 | 1964 |
| 1935 | 1175 | 3090 |

wielka skłonność tych metali do tworzenia z połączeniami innych pierwiastków związków podwójnych, do tworzenia roztworów koloidalnych itd. daje z jednej strony wiele różnorodnych możliwości wyodrębnienia czystych związków glinu, z drugiej jednak strony nastęrcza nieraz technologowi wielkie trudności, gdy chodzi np. o sączenie osadów, koagulację zawiesin itp.

Tłómaczy się tem bogactwo literatury patentowej, poświęconej otrzymywaniu czystych związków glinowych z kaolinu⁵⁾. Zagadnienie, aczkolwiek pod względem technicznym w zasadzie rozwiązane, jest wciąż przedmiotem badań i studjów; wysuwane dotychczas propozycje nie pozwalają na wytwarzanie glinu z gliny w rentującej się jednostce przemysłowej. Chodzi zatem o znalezienie nietylko technicznie dobrej, ale również opłacającej się metody.

Opisane w niniejszej pracy doświadczenia wstępne nie miały narazie prowadzić do wypracowania nowej metody; podjęto je celem zorientowania się, które z możliwych sposobów postępowania mogą doprowadzić do pożądanego celu; próby te miały być zatem wytyczną dla dalszych studjów.

Gliny i kaoliny nie są dobrym surowcem do otrzymywania czystych związków glinowych, zawierają bowiem zazwyczaj wiele zanieczyszczeń, jak związki *Fe*, *Mg*, *Ca*, *Na*, *K*, *Ti* i t. d., prócz tego tlenek glinowy jest tam związany silnie z krzemionką SiO_2 w postaci związku $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, lub, jak chcą pewni autorzy, $2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 3H_2O$ ⁶⁾

Do przeróbki boksytów stosuje się obecnie na szeroką skalę metody ługowania alkalicznego, lub też metodę elektrotermiczną Haglunda; sposoby te nie mogą być zastosowane do przerobu kaolinów, staje temu bowiem na przeszkodzie wysoka zawartość SiO_2 . Zaletą metod alkalicznych jest możli-

wość łatwego przerobu surowców, zawierających dużo żelaza. Przerabiając surowiec bogaty w krzemionkę, musimy stosować inne metody (np. rozpuszczania gliny w kwasach lub chlorowania), przytem oddzielenie SiO_2 jest łatwe, natomiast właściwą trudność stanowi otrzymanie soli glinowej, wolnej od żelaza.

Przedmiotem pierwszych naszych doświadczeń było:

1) Rozdzielanie wstępne drogą usuwania żelaza z gliny działaniem gazowego HCl i następnie wyodrębnianie $AlCl_3$ zapomocą chlorowania mieszanin gliny z węglem.

2) Ługowanie gliny prażonej kwasami rozcieńczonemi i wytrącanie z uzyskanych roztworów żelaza działaniem $Al(OH)_3$.

3) Wydzielanie czystych związków glinu drogą hydrolizy lub krystalizacji.

Usuwanie związków żelaza z gliny działaniem gazowego HCl .

W literaturze patentowej spotykamy wzmianki o działaniu HCl na gliny, lub materiały, zawierające Al_2O_3 ⁷⁾, miało to być jednak drogą do otrzymywania $AlCl_3$. Pomysł usuwania żelaza z gliny drogą działania HCl gazowym na mieszaniny gliny z węglem i odsublumowywania wytworzonych chlorków żelaza znalazł swój wyraz w patencie polskim 16699⁸⁾. Metodę, opartą na działaniu HCl na mieszaninę boksytu z węglem w $150 \div 500^\circ$ zgłoszono również do ochrony patentowej we Francji⁹⁾. Zarówno na podstawie wyników naszych doświadczeń, jak i cyfr, podanych przez V. I. Spitzina i O. M. Gosdewa¹⁰⁾, wydaje się bardzo problematyczne, czy w warunkach, opisanych w tym patencie, mogłoby nastąpić odżelazienie. V. I. Spitzin i O. M. Gosdewa w artykule o otrzymywaniu bezwodnego $AlCl_3$ (l. c.) przytoczyli między innymi parę doświadczeń nad wydzielaniem związków żelaza z boksytu oraz mieszanin $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + C$ działaniem HCl

Doświadczenia nad odżelazianiem glin drogą działania chlorowodorem, prowadzone w Zakładzie Technologji Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej obejmowały badanie działania HCl na czyste tlenki Al_2O_3 i Fe_2O_3 , na mieszaniny Al_2O_3 , Fe_2O_3 , analogiczne badania przy zastosowaniu dodatku węgla jako środka redukującego, wreszcie działanie HCl na mieszaniki gliny z węglem.

4) Handel Zagr. Rzpl. Pol. i W. M. Gdańska.

5) np. w Niemczech udzielono ponad 100 patentów, dotyczących przeróbki glin na tlenek glinu i inne związki Al .

6) H. Salmang: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik, Berlin 1933.

7) Pat. niem. 62907; Pat. am. 1875348.

8) Pat. pol. 16699 J. Zawadzkiego.

9) Pat. franc. 633023 Urbain, Bellony, Voisin.

10) V. I. Spitzin i O. M. Gosdewa: Z. anorg. allgem. Chem. 196, 289, (1931).

Aparatura.

Do doświadczeń stosowano następującą aparaturę: Chlorowódz wywiązywano w kolbie, wkrapając stężony H_2SO_4 do roztworu HCl . Gaz osuszano w płócznie ze stężonym H_2SO_4 . Ilość wytworzonego gazowego HCl i doprowadzonego z gazomierza azotu (odtlenionego i osuszonego) mierzono dwoma przepływomierzami (fleometrami).

HCl mieszał się z N_2 w przewodzie, przechodził przez płuczkę z H_2SO_4 do pieca elektrycznego, zawierającego rurę z badanym ładunkiem, umieszczonym w łódce lub (w późniejszych doświadczeniach) w warstwie, wypełniającej przekrój rury. Pomiar temperatur odbywał się zapomocą termopary $Pt/Pt. Rh$. Gazy, uchodzące z rury, przechodziły przez szereg odbieralników chłodzonych i płuczek, służących do zatrzymania produktów reakcji. Umieszczona w końcu układu pompa wodna ułatwiała przepływ gazów w aparaturze.

W pierwszych doświadczeniach, wykonanych przez W. Kubickiego, poddano działaniu mieszaniny HCl i N_2 w stosunku 1 : 1 czyste tlenki glinu¹¹⁾ i żelaza, oraz mieszaninę tych tlenków, zawierającą 95,06% Al_2O_3 i 4,94% Fe_2O_3 . W temperaturze 600 ÷ 800° nie stwierdzono reakcji chemicznej. W 900° przechodziły do odbieralników bardzo niewielkie ilości żelaza. Również mieszanina Al_2O_3 z dodatkiem 26,05% C nie ulega w 800° i 900° działaniu HCl .

Po przepuszczeniu w 800° w ciągu 1 godz nad tlenkiem żelaza z dodatkiem 22,7% węgla drzewnego mieszaniny 10 l HCl i 10 l N_2 znaleziono w odbieralnikach 42,72% ilości wziętego do reakcji żelaza. W innym analogicznym doświadczeniu¹²⁾ działano na 16,2157g mieszaniny, zawierającej 18,4% węgla i 81,36% Fe_2O_3 w 900° przez 75 min mieszaniną N_2 i HCl (o stosunku 2 : 1, razem 15 l). W tych warunkach przeszło do odbieralników 20,12% wziętego do reakcji żelaza. Otrzymany w odbieralniku osad składał się głównie z $FeCl_2$. Analiza wykazała, że osad zawierał 1,85% Fe^{III} i 98,15% Fe^{II} w postaci chlorków.

Dalsze doświadczenia miały wyjaśnić, czy różnica w zachowaniu się Al_2O_3 i Fe_2O_3 wystąpi równie wyraźnie, gdy poddamy działaniu HCl mieszaninę tych tlenków z węglem¹³⁾. W 700° udało się wydzielić z mieszaniny tylko nieznaczna część żelaza (ok. 9%). W wyższych temperaturach poddano działaniu $HCl + N_2$ (po 7 l) w ciągu 1 godz

mieszaniną, zawierającą 70,1% Al_2O_3 , 3,5% Fe_2O_3 i 26,4% C .

Mieszanina w postaci proszku była umieszczona w piecu w łódce porcelanowej. Po reakcji zaobserwowano bardzo znaczną różnicę między składem warstwy powierzchniowej, a warstw głębszych. Stopień odżelazienia¹⁴⁾, wyrażający się stosunkiem $f = Al_2O_3 : Fe_2O_3$ wyniósł:

TABLICA 2.

| temperatura °C | Substancja wyjściowa | Po reakcji | |
|-------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|
| | | Warstwa zewnątrzna | Całość preparatu |
| 800 | 18 | 999 | 42 |
| 900 | 18 | 1250 | 65 |

Z doświadczeń tych wynikało, że można dość dokładnie usunąć żelazo z mieszaniny tlenków Al i Fe , jednak warunkiem koniecznym jest dobre zetknięcie substancji reagującej z gazami.

Do następnych doświadczeń stosowano zatem substrat sprasowany w postaci drobnych ziarn i ładunkiem wypełniano cały przekrój rury.

Dalsze obserwacje¹⁵⁾ dotyczyły działania HCl na krzemionkę i wpływu pary wodnej na przebieg reakcji. Okazało się, że HCl bardzo nieznacznie działa na mieszaninę węgla z krzemionką, sporządzoną przez wylugowanie prażonej gliny kwasem solnym. (Należało spodziewać się, że otrzymana w ten sposób krzemionka będzie zachowywać się analogicznie do SiO_2 , zawartego w prażonym kaolinie).

Obecność pary wodnej w gazach wpływa ujemnie na przebieg reakcji, zmniejszając szybkość działania chlorowodoru na tlenki; następuje przesunięcie równowagi, równocześnie tworzy się nie chlorek, lecz trudno- lotny tlenochlorek glinu.

Zestawione tablice pozwalają zorientować się co do przebiegu procesu przy zastosowaniu mieszanek chem. czystych tlenków Al_2O_3 i Fe_2O_3 z węglem (doświadczenia A¹⁵⁾ i B¹⁵⁾), względnie gliny z węglem (doświadczenia C¹⁵⁾ i D¹⁶⁾).

Do doświadczenia wzięto glinę z okolic Opoczna o następującym składzie: Al_2O_3 — 30,10%, SiO_2 — 54,16%, Fe_2O_3 — 1,55%, TiO_2 — 1,80%, CaO — 0,50%. MgO — 0,10%, inne — 0,93%, strata prażenia — 8,33%, wilgoć — 2,54% i węgiel, przygotowany przez zwęglenie i wyprażenie cukru trzcinowego; jedynie do doświadczenia D użyto węgla drzewnego. Wobec jakości-

¹¹⁾ później badali równowagę reakcji $Al_2O_3 + HCl$ W. Fischer i R. Gewehr. Z. anorg. allgem. Chem. 209, 17, (1932).

¹²⁾ pomiar S. Mieczkowskiego.

¹³⁾ Pomiar W. Kubickiego.

¹⁴⁾ Zwyczajem ogólnie przyjętym, wyrażamy stopień odżelazienia stosunkiem wagowym $Al_2O_3 : Fe_2O_3$; słuszniej może byłoby wyrażać stopień odżelazienia stosunkiem molowym $Al_2O_3 : Fe_2O_3$. Spółczynnik dla przeliczenia tych wielkości = 1,57.

¹⁵⁾ Doświadczenie wykonał S. Mieczkowski.

¹⁶⁾ Pomiar W. Kubickiego.

TABLICA 3.
Warunki wykonania doświadczenia:

| | temp. °C | czas min | przepływ l/godz | | Skład chemiczny pastylek | | | | | | |
|---|-------------|-------------|-----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|------------------|------------|--------|
| | | | HCl | N ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | C | SiO ₂ | TiO ₂ | CaO MgO | S:rata |
| A | 900 | 180 | 1,7 | 2,1 | 70,54 | 3,71 | 25,75 | — | — | — | — |
| B | 900 | 150 | 2,04 | 2,28 | 90,90 | 4,78 | 4,32 | — | — | — | — |
| C | 860 | 120 | 3,0 | 3,5 | 24,47 | 1,18 | 18,75 | 42,37 | 1,42 | 3,68 | 8,13 |
| D | 900 | 90 | 7,0 | 7,0 | 26,55 | 1,35 | 14,10 | 47,68 | nie oznaczono | | |

TABLICA 4.
Wyniki doświadczeń:

| | g | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | C | SiO ₂ | TiO ₂ | $f = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ |
|-----------------------|---------|--------------------------------|--------------------------------|--------|------------------|------------------|-------------------------------|
| A) Ładunek | 8,1209 | 5,8619 | 0,3085 | 1,9505 | — | — | 19 |
| Pozostałość | 7,5634 | 5,8619 | 0,000107 | 1,7014 | — | — | 54800 |
| B) Ładunek | 20,6981 | 18,8150 | 0,9902 | 0,8929 | — | — | 19 |
| Pozostałość | 18,9024 | 18,2786 | 0,6126 | 0,6112 | — | — | 1444 |
| C) Ładunek | 29,1547 | 7,1347 | 0,3413 | 5,4656 | 12,3537 | 0,4129 | 20,9 |
| Pozostałość | 24,6683 | 7,1204 | 0,0134 | 5,0068 | 12,3510 | 0,1767 | 531 |
| D) Ładunek | 7,0995 | 1,8818 | 0,0969 | 1,0017 | 3,3861 | nie ozn. | 20 |
| Pozostałość | 5,6753 | 1,8818 | 0,0057 | 0,2902 | 3,3861 | „ | 334 |

wego charakteru doświadczeń pominięto w tabelicy 4 wyniki analiz zawartości odbieralników.

Należy zwrócić uwagę na następujące szczegóły: do doświadczenia B wzięto bardzo mało węgla, mianowicie ilość jego jest czterokrotnie większa od ilości potrzebnej do zredukowania Fe₂O₃, zawartego w mieszance. Uzyskano przytem zupełnie zadowalające oddzielenie żelaza od gliny.

W doświadczeniu A prowadzono reakcję nieco dłużej, stosując więcej HCl na jednostkę mieszanki odżelazianej i więcej węgla. Otrzymano produkt, który zawierał tylko bardzo nieznaczne ślady żelaza.

Doświadczenia C i D prowadzono w warunkach mniej korzystnych: temperatura w doświadczeniu C była niższa, w obu doświadczeniach czas pomiaru znacznie krótszy. Pewną rekompensatę pogorszenia warunków odżelaziania mogłoby stanowić zwiększenie przepływu gazów i ilości HCl w doświadczeniu D. Uzyskany drogą odżelaziania gliny produkt zawierał w obu wypadkach jeszcze zbyt duże ilości żelaza, by nadawać się do przeróbki na związki glinu, zdatne do otrzymywania glinu metalicznego. Przyczyna rozmaitego zachowania się Fe₂O₃ w mieszaninach tlenków i w kaolinie, lub w glinie, jest niezupełnie wyjaśniona; być może, że chodzi tu o tę część tlenku żelaza, która jest związana chemicznie w postaci krzemianów i dlatego prawie nie ulega działaniu HCl¹⁷⁾. Po-

czynione obserwacje nie wystarczają jednak dla podania wyjaśnienia zjawiska; nie jest wykluczone, że naprzykład mamy tu niekorzystne warunki dyfuzji HCl i niedostateczne zetknięcie się gliny z gazami. Sposób umieszczenia ładunku odgrywa dużą rolę. W doświadczeniu C uzyskano lepsze oddzielenie, mimo, że nadmiar HCl był kilkakrotnie mniejszy, niż w D; miało tu wpływ umieszczenie ładunku nie w kłodce, (jak w D), lecz w warstwie, wypełniającej cały przekrój rury.

Z opisanych doświadczeń wynika, że w zasadzie możliwe jest dobranie warunków, w których, działając gazowym chlorowodorem na glinę prażoną, można przed dalszą przeróbką usunąć w dostatecznym stopniu zawarte w niej żelazo.

Chlorowanie gliny.

Działanie chloru na substancje, zawierające Al₂O₃, było od bardzo dawna przedmiotem licznych studjów. Po otrzymaniu Al₂O₃ działaniem Cl₂ na Al₂O₃ + C przez H. C. Oersteda w r. 1825, wielu badaczy zajmowało się tą reakcją z teoretycznego punktu widzenia¹⁸⁾, szereg prac poświęcono rozważaniu możliwości zastosowania technicznego reakcji chlorowania glin¹⁹⁾, wreszcie różne

¹⁸⁾ p. zestawienie literatury, podane w Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 wyd., Nr. 35 (Aluminium), cz. B I (1933) str. 166 i nast. Nowsze prace: W. Fischer i R. Gewehr l. c.; — V. I. Spitzin i M. Gosdewa l. c. — W. D. Treadwell i L. Terebesi Helv. Chim. Acta 15, 1053, 1353 (1932). — W. Kangro i R. Jahn Z. anorg. allgem. Chem. 210, 325, (1933).

¹⁹⁾ P. P. Budnikow Z. anorg. allgem. Chem. 37, 100, (1924); Žurn. prikl. Chim. 6, 1043, (1933); Žurn. Chim.

¹⁷⁾ porówn. H. Salmang: l. c. str. 49 i przytoczone tam prace.

cyfr, podawanych przez innych autorów, i świadczy o tem, że dobrano dość korzystne warunki dla przeprowadzenia doświadczenia²³⁾. Ilości *Si* przechodzące wraz z *Al* do odbieralnika, mało się zmieniały w czasie trwania pomiaru (tablica 6).

Uzyskany w wyniku doświadczenia produkt zawierał (po przeliczeniu na tlenki)

| | | | |
|-------|-----------|------|-----------|
| 91,6% | Al_2O_3 | 4,7% | Fe_2O_3 |
| 3,4% | SiO_2 | 0,3% | TiO_2 |

Produkt taki mógłby znaleźć zastosowanie np. w przemyśle naftowym; jako surowiec w metalurgji glinu mógłby być użyty dopiero po dalszym oczyszczeniu, lub po przedwstępnym usunięciu żelaza, na przykład drogą działania *HCl* na glinę, i krzemu zapomocą kondensacji frakcjonowanej²⁴⁾ po chlorowaniu.

TABLICA 6.

| Nr. odbieralnika | I | II | III |
|-------------------------------|--------|--------|--------|
| Czas | 0÷20' | 20÷40' | 40÷60' |
| SiO_2 | 0,0501 | 0,0411 | 0,0364 |
| Fe_2O_3 | 0,0858 | 0,0351 | 0,0147 |
| Al_2O_3 | 1,3642 | 1,3625 | 1,3028 |
| $f = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ | 15,9 | 39,8 | 88,6 |

Wynik opisanego doświadczenia utwierdza w przekonaniu, że metoda chlorowania gliny może mieć techniczne zastosowanie.

W dalszych badaniach, wykonanych w ciągu ubiegłych lat siedmiu w naszym Zakładzie próbowano wyjaśnić wpływ na przebieg reakcji temperatury, składu gazów, używanych do chlorowania (nadmiar Cl_2 i stosunek $Cl_2:N_2$), szybkości przepływu gazów oraz ilości dodanego węgla. Zbadano zachowanie się czystych tlenków Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , ich mieszanin, oraz różnych gatunków glin i kaolinów podczas chlorowania, przeprowadzono też próby rozdzielania mieszanin uzyskanych chlorków drogą sublimacji frakcjonowanej.

Szczegółowe omówienie wyników tych doświadczeń będzie przedmiotem czwartej części *Studjów nad otrzymaniem czystych związków glinu z glin i kaolinów*. Podobnie, jak przy działaniu *HCl* na glinę, przy chlorowaniu w wysokich temperaturach nie wiemy do dziś dnia napewno, czy mamy tam do czynienia bezpośrednio z tlenkami Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , względnie TiO_2 . Tlenki te znajdują się w glinie surowej w postaci krzemianów, wodorotlenków i innych związków. W temperaturze powyżej 500° główny składnik gliny: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ulega rozkładowi, przytem produktem rozkładu są

według jednych tlenki Al_2O_3 i SiO_2 , według innych krzemian bezwodny *metakaolin*²⁵⁾.

Przytoczone tutaj doświadczenia nie dostarczyły nam materiału, któryby upoważniał nas do wnioskowania o charakterze przemian w kaolinie i wypowiedzania hipotezy co do formy, w jakiej znajdują się w układzie tlenki pierwiastków, wchodzących w reakcję²⁶⁾.

Rozważając działanie *HCl* i Cl_2 na tlenki glinu, żelaza, krzemu, lub na mieszaniny tych tlenków z węglem, różni autorzy przytaczali efekty cieplne reakcji i z ich endotermicznego lub egzotermicznego charakteru oraz z wielkości efektów cieplnych starali się wnioskować o tym, które tlenki będą łatwiej reagowały. Pomijając już to, że sposób powyższy może być pomocny jedynie przy wyciąganiu czysto jakościowych wniosków, należy traktować podawane w tych pracach cyfry z dużą ostrożnością: skutkiem braku zupełnie pewnych danych termochemicznych, tyczących się ciepła sublimacji i dysocjacji chlorków podawane przez różnych autorów cyfry znacznie się różnią między sobą²⁷⁾.

Odżelazianie roztworów soli glinowych działaniem $Al(OH)_3$.

Jeżeli do roztworu soli glinowej, zawierającej obok glinu jony żelazowe, wprowadzimy w nadmiarze wodorotlenek glinu, następuje reakcja podwójnej wymiany i żelazo wytrąca się z roztworu jako związek nierozpuszczalny²⁸⁾. Już znacznie dawniej, bo w r. 1889, w opisie dodanym do inaczej sformułowanego zastrzeżenia patentowego E. Auge wspomnian o możliwości zastosowania tej reakcji do usuwania żelaza z roztworów związków glinu²⁹⁾. Na tej drodze odżelazianie następuje z trudnością; w wyniku studjów, przeprowadzonych u nas została wypracowana metoda odżelaziania roztworów $AlCl_3$, prowadząca do zadawalających wyników.

Pierwsze doświadczenia, wykonane przez Z. Bachledę, były przeprowadzone nad odżelazianiem roztworów, przygotowanych z $AlCl_3$ i $FeCl_3$. Już wtedy zauważono, że roztwór $AlCl_3$ rozpuszcza dość znaczną ilość $Al(OH)_3$; dodawano zatem wodorotlenku glinu w nadmiarze, by część jego pozostała nierozpuszczona w formie zawie-

²⁵⁾ Literaturę, dotyczącą przemian przy prażeniu glin znaleźć można u K. Spangerberga: *Keram. Rundsch.* **35**, 331, 352, 370, (1929) i u H. Salmangal. c. str. 71 i nast.

²⁶⁾ Por. J. Konarzewski i B. Kryński l. c.

²⁷⁾ Por. C. Wurster l. c. W. Fischer i O. Rahlfs *Z. anorg. allgem. Chem.* **205**, 1 (1932); W. Fischer i R. Gewehr l. c.; W. D. Treadwell i L. Terebesi l. c.

²⁸⁾ Pat. pol. 9503, zgłoszony na podstawie doświadczeń, wykonanych w Z. T. Ch. N.

²⁹⁾ Pat. niem. 55173

²³⁾ Stopień oddzielenia *Si* od *Al* jest korzystny nawet przy dokonaniu obliczenia w założeniu, że cała ilość *Si*, znajdująca się w rubryce „straty” powinna była znaleźć się w odbieralniku (lotność $SiCl_4$).

²⁴⁾ np. pat. niem. 399454.

siny. Ciecz ogrzewano do $80 \div 85^{\circ}$ przez kilka lub kilkanaście godzin, mieszając mechanicznie. Przebieg odżelaziania obserwowano, pobierając co pewien czas (zazwyczaj co 2 godz) próbkę cieczy do analizy; odsączano też wtedy całą ilość zawiesiny $Al(OH)_3$ i dodawano świeżego wodorotlenku glinu w nadmiarze.

W tablicy 7 są podane wyniki tych pierwszych doświadczeń. Chlorki Al i Fe przeliczono tu na tlenki:

$$f = Al_2O_3 : Fe_2O_3$$

| Nr. doświadcz. | Czas trwania doświadcz. | Wyjściowy roztwór | Po doświadcz. |
|----------------|-------------------------|-------------------|---------------|
| 1 | 4 | 484 | 2010 |
| 2 | 3 | 28 | 285 |
| 3 | 5 | 20 | 386 |
| 4 | 8 | 575 | 6239 |

Reakcję prowadzono w roztworach dość stężonych, np. w doświadczeniu 3 stosowano roztwór zawierający (w postaci chlorków) 6,56 g Al_2O_3 i 0,328 g Fe_2O_3 w 100 cm³ roztworu. Uzyskane wyniki były tak zachęcające, że wykonano dalsze doświadczenia o charakterze bardziej ilościowym. Przedtem jednak dla przekonania się, czy mamy tu do czynienia z reakcją odwracalną, przeprowadzono próby nad rozpuszczeniem $Fe(OH)_3$ w roztworze $AlCl_3$. Przy odsączaniu nadmiaru $Fe(OH)_3$ natrafia się na duże trudności, gel peptyzuje się częściowo w zol i przechodzi przez sączek. W dwu doświadczeniach znaleziono po reakcji stosunek $f = Al_2O_3 : Fe_2O_3$ równy 235, względnie 211.

Doświadczenia te nie udzieliły właściwie odpowiedzi na pytanie, w jakiej formie $Fe(OH)_3$ przechodzi do roztworu $AlCl_3$; możemy tu mieć do czynienia albo ze zjawiskiem peptyzacji gelu i tworzeniem się roztworu koloidalnego (zolu) albo następuje odwrócenie reakcji i tworzy się częściowo $FeCl_3$; możliwe są wreszcie i inne tłumaczenia⁸¹⁾.

Przedmiotem dalszych badań było odżelazianie roztworów, uzyskanych działaniem kwasu solnego na glinę prażoną. Jak wiadomo, kaolin i glina zawierają Al_2O_3 w postaci nierozpuszczalnej w HCl ; dopiero po ogrzaniu powyżej 500° następuje rozkład kaolinu $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (p. w.) i z uzyskanego produktu można kwasem solnym wyługować Al_2O_3 .

Przy dobrze optymalnych warunków prażenia i ługowania gliny Z. Bachleda korzystał z obserwacji, poczynionych przez J. Konarzewskiego i B. Kryńskiego (l. c.).

⁸¹⁾ Doświadczenia wykonane później z roztworami siarczanów wykazały, że reakcja może zachodzić w obu kierunkach.

Do doświadczeń stosowano kaolin z Siedlec o następującym składzie:

| | | | | | |
|-----------|--------|-----------|--------|-----------------|--------|
| SiO_2 | 46,12% | Al_2O_3 | 38,20% | TiO_2 | 0,36% |
| Fe_2O_3 | 0,60% | CaO | 0,34% | MgO | 0,32% |
| K_2O | 0,66% | Na_2O | 0,54% | strata prażenia | 13,22% |

Kaolin ten prażono w 600° w ciągu 2 godz, poczem ługowano rozcieńczonym HCl 1 : 1 przez $1\frac{1}{2}$ godz w ok. 100° .

Uzyskany roztwór odsączano od pozostałej krzemionki i ogrzewano, mieszając z $Al(OH)_3$, przytym w różnych doświadczeniach postępowano rozmaicie.

TABLICA 8.

| Nr. | czas godz | Roztwór wyjściowy | | | po odżelazieniu | |
|-----|-----------|-------------------|-------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| | | Al_2O_3 g | Fe_2O_3 g | $f_1 = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ | $f_2 = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ | |
| 1 | 17 | 11,744 | 0,156 | 75 | 154 | |
| 2 | 8,5 | 9,350 | 0,100 | 93 | 324 | |
| 3 | " | " | " | " | 245 | |
| 4 | 8 | 8,022 | 0,0781 | 102 | 235 | |

W doświadczeniach Nr. 1 i 2 kilkakrotnie podczas odżelaziania odsączano zawiesinę i dodawano świeżego wodorotlenku glinu. W doświadczeniach 3 i 4 dodano od razu większą ilość $Al(OH)_3$ i już w czasie doświadczenia nie zmieniano go. Do doświadczeń 2 i 3 użyto $Al(OH)_3$ chemicznie czystego; wodorotlenek glinu do odżelaziania, użyty w doświadczeniu 1 uzyskano przez wytrącenie amoniakiem $Al(OH)_3 + Fe(OH)_3$ z $\frac{1}{4}$ roztworu odżelazianego.

Podobnie do doświadczenia 4 wzięto wodorotlenek glinu, zawierający $Fe(OH)_3$, otrzymany przez wytrącenie w analogiczny sposób z $\frac{1}{3}$ oczyszczonego roztworu. Doświadczenie 4 tem się jeszcze różni od poprzednich że utleniono zawarte częściowo w roztworze żelazo dwuwartościowe do trójwartościowego zapomocą małej ilości stężonego HNO_3 .

Z przytoczonych tu wyników można było wyciągnąć wnioski jakościowe co do roli pewnych czynników, wpływających na przebieg doświadczenia:

1) Porównując doświadczenia 1 i 4, można było wnioskować, że utlenienie $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ma duże znaczenie dla uzyskania należytego odżelaziania. Większa ilość zastosowanego w doświadczeniu 4 $Al(OH)_3$ zapewne również przyczyniła się do uzyskania lepszego wytrącenia $Fe(OH)_3$ w dwukrotnie krótszym czasie.

2) Doświadczenia 2 i 3 różnią się jedynie tem, że w 2 zmieniano czterokrotnie $Al(OH)_3$, odsączając zawiesinę i dodając świeżego wodorotlenku, w 3 zaś przez cały czas odżelaziano tym samym $Al(OH)_3$. Wynik doświadczenia 2 jest lepszy, zatem zmienianie wodo-

rotlenku wpływa korzystnie na stopień wytrącenia żelaza.

3) Odżelazianie czystym $Al(OH)_3$ dawało lepsze rezultaty, niż stosowanie wodorotlenku, zawierającego domieszkę $Fe(OH)_3$ (doświadczenia 2, 3, 4).

Naogół wyniki odżelaziania roztworów, uzyskanych przez działanie kwasem solnym na kaolin, były zupełnie niewystarczające. Znacznie lepsze wyniki uzyskał W. Kubicki, prowadząc odżelazianie roztworu, otrzymanego przez wylugowanie gliny prażonej³¹⁾ w obecności $NaCl$.

Roztwór w obj. około 360 cm^3 zawierał $21,7363\text{ g } Al_2O_3$, $0,8437\text{ g } Fe_2O_3$ ³²⁾ (żelazo utleniono HNO_3), oraz $10\text{ g } NaCl$.

Odżelazianie prowadzono przez 6 godzin w 80° , mieszając mechanicznie. Jako środka odżelaziającego dodano $Al(OH)_3$. Stosunek $f = Al_2O_3 : Fe_2O_3$ wynosił: w roztworze wyjściowym $f_1 = 25$, po 3 godz odżelaziania $f_2 = 332$, po 6 godz, $f_3 = 880$. Przy odsączaniu osadu, zawierającego wytrącone żelazo, natrafiono na znaczne trudności, osad bardzo łatwo przechodził przez sączek. Osiągnięte odżelazianie leży już blisko granicy wymagań, stawianych surowcom do otrzymywania glinu metalicznego; zazwyczaj przyjmuje się, że odżelazienie wymagane wynosi 1000, t. j. $0,1\%$ Fe_2O_3 w Al_2O_3 .

W czasie prowadzenia doświadczeń nad wytrącaniem żelaza działaniem $Al(OH)_3$ wielokrotnie stwierdzono, że drobne, pozornie nieistotne zmiany w sposobie wykonania doświadczenia mogą wywierać decydujący wpływ na uzyskany stopień odżelazienia.

Szczególnie wyraźnie można było zaobserwować omawiane zjawisko w serji doświadczeń o półjakościowym charakterze, podjętych dla wyjaśnienia roli różnych czynników przy procesie wytrącenia żelaza.

W odróżnieniu od poprzednio opisanych pomiarów serję tę wykonaliśmy z roztworami siarczanów, a nie chlorków Al i Fe , przytem nie dodawaliśmy $Al(OH)_3$, lecz wytrącaliśmy $Al(OH)_3$, alkalizując częściowo roztwór amoniakiem.

Próbkę roztworu, zawierającą $10,9\text{ mmol } Al_2O_3$ i $0,63\text{ mmol } Fe_2O_3$ w postaci siarczanów, rozpuszczonych w 200 cm^3 wody, zadawaliśmy NH_3 w ilości $7,2\text{ mmol}$, co stanowiło nadmiar $1,90$ w stosunku do ilości, teoretycznie potrzebnej dla wytrącenia żelaza w postaci $Fe(OH)_3$, poczem mieszając ogrzewaliśmy przez 4 godz w 85° ³³⁾. Otrzymaną ciecz sączyliśmy i w przesączu oznaczaliśmy

Fe_2O_3 , miareczkując płyn według Margueritte'a-Reinhardta $0,1\text{ n } KMnO_4$.

Z pośród kilkudziesięciu wykonanych w ten sposób doświadczeń wybraliśmy i zestawiliśmy grupami te, w których tylko jeden czynnik był zmieniany, a więc które pozwalają zorientować się co do wpływu danego czynnika na uzyskany stopień odżelazienia.

Wpływ ilości NH_3 (dodawanego kroplami, na zimno, jako roztwór, zawierający 1 mmol/cm^3).

Ciecz ogrzewano następnie, mieszając 4 godz.

| | | | |
|---------------------------------|--------|--------|--------|
| Dodano mmol NH_3 : | 4,5 | 7,2 | 10,0 |
| Nadmiar NH_3 : | 1,2 | 1,9 | 2,6 |
| Przesącz zawiera mmol Fe_2O_3 | 0,0850 | 0,0575 | 0,0525 |

Widać, że uzyskany stopień wytrącenia Fe zależy w znacznej mierze od użytej ilości środka alkalizującego. Również dość wyraźny jest wpływ stężenia roztworu (dodawano $7,2\text{ mmol } NH_3$. Wykonano ściśle, jak w poprzednich trzech doświadczeniach).

| | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|
| Objętość roztworu cm^3 | 100 | 200 | 300 |
| Przesącz zawiera mmol Fe_2O_3 | 0,159 | 0,143 | 0,117 |

Z doświadczeń tych wynika, że im bardziej roztwór jest rozcieńczony, tem lepiej można usunąć żeń Fe .

Wszystkie następane doświadczenia wykonaliśmy, stosując zawsze tę samą ilość $NH_3 = 7,2\text{ mmol}$ i używając roztworów o tem samym stężeniu ($v = 200\text{ cm}^3$). Czas ogrzewania (w 85°) wynosił zawsze 4 godz. Zależnie od drobnych zmian w sposobie wykonania doświadczeń uzyskiwaliśmy bardzo różne wyniki.

Wpływ sposobu dodawania NH_3 . Roztwór alkalizowano roztworem NH_3 ($cm^3 = 1\text{ mmol } NH_3$), dodając $7,2\text{ cm}^3$ do cieczy, ogrzewanej do 85° .

| | |
|--------------------------|---|
| Dodano roztwór NH_3 : | Znaleziono w przesączu mmol Fe_2O_3 : |
| Całą ilość wiano odrazu | 0,1111 |
| Dodawano co 20' i cm_3 | 0,117 |
| „ „ kroplami 60' | 0,133 |

W następnych czterech doświadczeniach użyto do alkalizacji roztworu NH_3 o różnych stężeniach oraz gazowy NH_3 (ilość gazu mierzone skalibrowanym przepływomierzem).

Ilość NH_3 wynosiła zawsze $7,2\text{ mmol}$.

| | |
|--|---|
| Wprowadzono NH_3 jako: | Znaleziono w przesączu mmol Fe_2O_3 : |
| roztwór i cm^3 zawierał $0,125\text{ mmola } NH_3$ | 0,160 |
| „ „ „ „ $1,0$ „ „ | 0,111 |
| „ „ „ „ $10,0$ „ „ | 0,0800 |
| gazowy NH_3 | 0,0476 |

Widać, że sposób dodania środka alkalizującego wywiera znaczny wpływ na uzyskany stopień wytrącenia żelaza. Reakcja przebiega najlepiej, gdy stosujemy NH_3 w dużych stężeniach (roztwór nasycony lub gaz)

³¹⁾ Gлина z okolic Opoczna. Skład gliny podano przy doświadczeniach W. Kubickiego nad działaniem HCl na glinę.

³²⁾ Chlorki przeliczone na tlenki.

³³⁾ W doświadczeniach nad wpływem stopnia alkalizacji i stężenia stosowano inne ilości NH_3 i H_2O , patrz niżej.

i całą ilość dodajemy odrazu do roztworu odżelazianego.

Zależnie od tego, czy ciecz odżelazianą odsączamy jeszcze gorącą, zaraz po reakcji, czy też pozostawiamy na czas pewien do ostygnięcia, uzyskuje się b. różne wyniki. Tak np. w dwu doświadczeniach, wykonanych ściśle w wyżej opisany sposób (alkalizacja $7,2 \text{ cm}^3$ roztworu $\text{NH}_3=7,2 \text{ mmol}$, V cieczy= 200 cm^3 , temperatura= 85° , czas 4 godz) otrzymaliśmy przesącz o zawartości Fe_2O_3 $0,143 \text{ mmol}$ w roztworze sączonym natychmiast po reakcji i $0,0575 \text{ mmol}$ (więc dwa i półkrotnie mniej) w roztworze, który był sączony w 12 godz po ostudzeniu. Pozostawienie zatem roztworu na czas pewien po reakcji (przed odsączeniem) wpływa nader korzystnie na uzyskiwane wyniki.

Z opisanych doświadczeń wynikało, że optymalne warunki odżelaziania uzyskamy, stosując znaczny nadmiar NH_3 , dodany w postaci stężonego roztworu lub jako gaz do rozcieńczonego roztworu soli Al i Fe .

Oczywiście, postępując w ten sposób, jesteśmy ograniczeni względami natury praktycznej: zastosowanie zbyt wielkiego nadmiaru NH_3 powoduje wytrącanie się $\text{Al}(\text{OH})_3$ wraz z $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i zmniejsza skutkiem tego wydajność odżelazionych związków glinu. Również stosowanie zbyt rozcieńczonych roztworów nie jest możliwe, pociągnęłoby bowiem za sobą wysoki koszt odparowywania wody przy wydzielaniu czystej soli stałej z roztworu. Kierując się temi rozważaniami, wykonaliśmy szereg prób oczyszczania roztworów siarczanu glinowego, uzyskanego przez rozkład gliny kwasem siarkowym.

Przytoczmy tu wyniki jednego doświadczenia:

100 g gliny z okolic Żarnowa (o zawartości $30,3\%$ Al_2O_3 , $1,50\%$ Fe_2O_3) zmieszaliśmy na parownicy z $55,0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ c. wł. $1,84 + 15,0 \text{ cm}^3$ wody i ogrzewaliśmy w suszarce, w 205° przez 2 godz . Masę wysuszoną wylugowaliśmy wodą wrzącą i po przesączeniu otrzymaliśmy 375 cm^3 roztworu. Analiza wykazała, że przesącz ten zawiera obok pewnej ilości wolnego H_2SO_4 , $23,302 \text{ g Al}_2\text{O}_3$ i $0,795 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$. Przy elektromiarczkowaniu próbki 100 cm^3 roztworem 1 n NH_3 znaleźliśmy, że po dodaniu $2,4 \text{ cm}^3$ roztworu NH_3 następuje pierwsze dość ostro zaznaczone załamanie krzywej miarczkowania³⁴⁾. Przyjęliśmy, że jest to ilość NH_3 , wystarczająca do zubożenia H_2SO_4 wolnego oraz do wytrącania żelaza.

Właściwe odżelazianie wykonaliśmy w następujący sposób: do $50,0 \text{ cm}^3$ przesączu, zawierającego $3,105 \text{ g Al}_2\text{O}_3$ i $0,106 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$

w postaci siarczanów, dodaliśmy $12,0 \text{ cm}^3$ roztworu $\text{NH}_3=12,0 \text{ mmol NH}_3$ (wystarcza do wytrącania $2 \text{ mmol Fe}_2\text{O}_3$; nadmiar $\text{NH}_3=3,0$, jeśli pominąć to, że część amoniaku została zużyta do zubożenia wolnego H_2SO_4). Po alkalizacji ciecz ogrzewaliśmy w 80° w ciągu $8,5 \text{ godz}$, mieszając przez cały czas, następnie odsączyliśmy i w przesączu oznaczyliśmy Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Przesącz po odżelazieniu zawierał $1,900 \text{ g Al}_2\text{O}_3$ i $0,00125 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$.

Uzyskaliśmy bardzo dobre odżelazienie roztworu; stosunek wagowy $f=\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3=1520$.

Straty tlenku glinowego w tem doświadczeniu były znaczne, mianowicie $61,5\%$ ilości wprowadzonego Al_2O_3 otrzymaliśmy w postaci czystego siarczanu glinu, reszta wytrąciła się wraz z Fe w formie nierozpuszczalnego osadu.

W dalszych doświadczeniach przez dobór odpowiednich warunków udało się uzyskać lepsze wyniki, osiągając jeszcze wyższy stopień odżelazienia roztworów siarczanu glinowego przy dość dobrych wydajnościach Al_2O_3 ($80-90\%$).

Opis tych doświadczeń oraz próba wyjaśnienia skomplikowanego mechanizmu reakcji będą przedmiotem następnej publikacji.

Prace nasze nad otrzymywaniem czystych związków glinowych z glin i kaolinów krajowych obok poruszonych już wyżej metod działania HCl i Cl_2 na glinę oraz odżelaziania roztworu soli glinowych działaniem $\text{Al}(\text{OH})_3$ obejmowały też i inne zagadnienia. Była badana szczegółowo m. i. sprawa rozkładu glin i kaolinów działaniem kwasu siarkowego, siarczanu amonowego, a w szczególności mieszanin $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Ustaliliśmy warunki optymalne prażenia kaolinu krajowego z Wołynia i rozkładu tego kaolinu rozcieńczonym kwasem siarkowym, znaleźliśmy również warunki optymalne rozkładu kaolinu nieprażonego zapomocą stężonego kwasu siarkowego. Stwierdziliśmy przytem, że, prażąc w odpowiednich warunkach masę, otrzymaną przez rozkład gliny nieprażonej stężonym kwasem siarkowym, można doprowadzić część zawartego w masie tej żelaza w postać nierozpuszczalną i po ługowaniu takiej prażonej masy wodą otrzymamy przesącz o znacznie korzystniejszym (wyższym) stosunku $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$, niż w wyjściowym surowcu.

Szczegółowo zajmowaliśmy się wpływem stężenia jonów wodorowych (p_{H}) na przebieg krystalizacji alunu glinowo-amonowego i siarczanu glinowego, znaleźliśmy przytem zależność między stopniem odżelazienia otrzymanych kryształów i wydajnością produktu,

³⁴⁾ O wykonaniu elektromiarczkowań będzie mowa w drugiej części pracy.

a p_H . Stwierdziliśmy mianowicie, że im większe jest stężenie $[H^-]$ (niższe p_H) roztworu soli glinowej, tem lepszą uzyskuje się wydajność przy krystalizacji, zato otrzymane kryształy są w coraz większym stopniu zanieczyszczone związkami żelaza. Przeciwnie, krystalizując sole glinowe z roztworów zalkalizowanych (wysokie p_H) otrzymuje się czyste kryształy, natomiast wydajność krystalizacji bardzo znacznie maleje.

Sprawa hydrolizy związków glinu i żelaza interesowała nas zarówno z teoretycznego punktu widzenia, jak i ze względu na możliwość wyzyskania tego zjawiska w technice. Pewne sposzczenia nad hydrolizą siarczanów Al i Fe i tworzeniem się związków zasadowych tych metali będą opisane w II części pracy; z omawianiem zagadnieniem łączy się badany przez nas szczegółowo proces hydrolitycznego rozkładu siarczanu glinowego przy ogrzewaniu roztworów $Al_2(SO_4)_3$ w autoklawie pod ciśnieniem oraz znalezienie warunków optymalnych prowadzenia hydrolizy roztworów siarczanów Al i Fe tak, by głównie związki żelaza wytrącały się w postaci trudno rozpuszczalnego osadu.

Dalsze obserwacje dotyczyły przebiegu prażenia siarczanu glinowego oraz alunu glinowo-amonowego. Stwierdziliśmy przytem, że można tak dobrać warunki prażenia (temperatura, szybkość przepływu gazów, atmosfera utleniająca, lub redukująca), iż uzyskuje się, prażąc alun glinowo-amonowy, niemal ilościowo NH_3 i SO_3 w nim zawarte.

Doświadczenia te były ciekawe z tego względu, że przeczyły wynikom prac innych autorów, którzy twierdzili, że takie prowadzenie procesu prażenia alunu nie jest możliwe.

Nagromadzony materiał doświadczalny zostanie ogłoszony przez jednego z nas w II i III części *Studjów nad otrzymywaniem czystych związków glinu z glin i kaolinów*.

ZUSAMMENFASSUNG.

Über die Darstellung reiner Aluminiumverbindungen aus Ton und Kaolin.

1. Es handelt sich um Vorversuche zur Aufklärung, welche Methoden der Ton- und Kaolin-Verarbeitung am aussichtreichsten wären zur Gewinnung reiner Aluminiumverbindungen.

2. Es wurden Versuche über die Enteisung der Tone durch Einwirkung von gasförmigem HCl angestellt. Es zeigte sich, dass bei Temperaturen von $800^\circ - 900^\circ$ der HCl fast ohne jegliche Einwirkung auf reine Oxyde Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 bleibt. Wird dagegen die Mischung der Oxyde Al , Fe , Si unter Zusatz von Kohle mit HCl -Gas behandelt, so kann man ziemlich vollständig das Eisen in Gestalt der Chloride bei Temperaturen von $800 - 900^\circ$ absublimieren. Die Oxyde des Al und Si reagieren unter diesen Bedingungen fast garnicht mit HCl , sodass die Trennung von Eisen sehr gut ausgeführt werden kann. Durch Einwirkung von HCl bei einer Temperatur von $800 - 900^\circ$ auf die Mischung von Ton und Kohle kann man ebenfalls das Eisen abtrennen und absublimieren, doch war die hier erreichte Trennung weniger vollständig, als bei der Einwirkung von HCl auf Mischungen reiner Oxyde mit Kohle.

3. Die Einwirkung von Cl_2 auf reine Oxyde, ihre Mischungen mit Kohle und Mischungen von Ton und Kohle wurde ausführlich studiert; es wurde festgestellt, dass bei einer Temperatur von etwa 850° , der Chlorierung am raschesten das im Ton enthaltene Eisen unterliegt, etwas schwerer das Aluminium und dass am schwersten Silizium und Titan reagieren. Ueber den Einfluss verschiedener Faktoren, wie Art und Vorbehandlung der Tone, Temperatur, Zusammensetzung der Mischung u.s.w. auf den Verlauf der Chlorierung des Aluminiums wird im Teil IV dieser Arbeit berichtet werden.

4. Es wurde versucht das Eisen aus den Aluminiumsalzlösungen mittels $Al(OH)_3$ auszufällen. Es wurden dabei entweder aus reinen Reagentien zubereitete oder durch Auslaugen des gebrannten Tones mit Säuren hergestellte Lösungen angewandt. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass man bei entsprechenden Bedingungen eine sehr gute Enteisung der Lösung erreichen kann, dass jedoch eine ganze Reihe Komplikationen besteht, die die Fällung erschweren. Die Aufklärung dieser Komplikationen wird in Abhandlung II gegeben. Ergebnisse von Versuchen über die Zersetzung der Tone durch Einwirkung von H_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$, und die teilweise Enteisung bei entsprechender Verarbeitung der Zersetzungsprodukte, des weiteren über den Verlauf der Kristallisation des Aluminiumaluns in Abhängigkeit vom pH (Ausbeute, Enteisung), sowie über die Hydrolyse des $Al_2(SO_4)_3$ bei höheren Temperaturen und Drucken, werden kurz besprochen; die ausführliche Beschreibung dieser Versuche wird im Teil II und III dieser Arbeit erfolgen.

Institut für Anorganisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule. Warszawa.

Oczyszczanie i zużytkowanie spirytusu I Oczyszczanie rektyfikatów III gatunku

Sur l'épuration et la mise à profit de l'alcool. I. L'épuration de l'alcool rectifié de III-ème qualité

Dr. inż. LEON KOWALCZYK

Dyrekcja Państwowego Monopolu Spirytusowego — Biuro Badań i Norm

Nadeszło 12 grudnia 1935

Wstęp.

Jak już niejednokrotnie podnoszono przymysł spirytusowy (zarówno wytwarzanie — gorzelnie¹⁾), jak i oczyszczanie — rektyfika-

cje²⁾ i zakłady odwadniające) należy do wyjątków pod względem gospodarki materiałowej, gdyż nie daje nieużytecznych odpadków fabrykacyjnych, które często w innych ga-

¹⁾ Chem. Ztg. 58, 759, (1934).

²⁾ Inż. L. Kowalczyk, Gospodarka materiałowa w przemyśle spirytusowym. Przemysł Chem. 19, 158, (1935).

łęziach przemysłu stanowią małowartościowy i kłopotliwy balast. Nie znaczy to, że wszystkie gatunki spirytusu, otrzymane przy oczyszczaniu spirytusu surowego stanowią produkt jednakowej wartości i pozwalają się łatwo zużytkować do różnych celów—przeciwnie—bezpośrednie zastosowanie pewnych gatunków spirytusu, szczególnie niższej jakości, jest ograniczone zarówno pojemnością rynku, jak również ze względu na wymagane własności spirytusu do różnych celów. Dlatego też przeprowadzono próby, mające na celu zastosowanie spirytusu niższej jakości do nowych celów, względnie ich oczyszczanie dla otrzymania produktów więcej wartościowych. Oczywiście koszt takiego przerobu musi być niewielki, aby cała operacja była opłacalna. W wyniku szeregu badań okazało się, że inicjatywa Państwowego Monopoli Spirytusowego zużytkowania niższych gatunków spirytusu bądź bezpośrednio, bądź też dopiero po odpowiednim oczyszczeniu, daje dobre rezultaty, przyczem pod względem technicznym sprawa ta nie budzi dziś żadnych zastrzeżeń.

Jeśli chodzi o gatunki spirytusu, których nie można bezpośrednio zużytkować z powodu zbyt dużej ilości zanieczyszczeń, to wymienić należy tu rektyfikaty III gatunku, otrzymywane w rektyfikacjach przy oczyszczaniu spirytusu surowego oraz lekkie frakcje (przedgony albo niesłusznie tak zwane „eter”) z odwadniania.

Oczyszczanie rektyfikatów III gatunku.

Pierwsze próby nad zużytkowaniem niższych gatunków spirytusu miały na celu racjonalne wykorzystanie III gatunku z rektyfikacyj, jako produktu stosunkowo jeszcze niezbyt mocno zanieczyszczonego w porównaniu z lekkimi frakcjami z odwadniania.

Otrzymywanie i własności rektyfikatu III gatunku. Jak wiadomo, rektyfikat III gat. stanowi produkt odpadkowy przy oczyszczaniu spirytusu surowego. Mianowicie przez rektyfikację surówki na aparatach, pracujących systemem perjodycznym³⁾ (Savalle, Pampe) otrzymuje się przeważnie rektyfikaty trzech gatunków i fuzle surowe. Rektyfikat I gat. używany jest głównie do wyrobu wódek czystych oraz do celów technicznych, leczniczych, dezynfekcyjnych, laboratoryjnych i t. p.; rektyfikat II gat. jest produktem przejściowym, gdyż zostaje poddany powtórnemu oczyszczaniu na rektyfikat I gat. Ubocznie jest on stosowany do wyrobu octu i denaturatu. Produktem najmniej

wartościowym, w wypadku rektyfikowania spirytusu surowego, jest rektyfikat III gat. otrzymywany ze zmieszania spirytusów najniższej jakości, ponieważ przedgony i niedogony przy rektyfikacji są zazwyczaj odbierane do jednego zbiornika. Rektyfikat III gat. musi więc zawierać duże ilości ubocznych produktów fermentacji. Analizy takich III gat., wykonane w roku bieżącym przez Biuro Badań i Norm D. P. M. S., wykazały następujący skład przeciętny:

| | |
|--|-------------------|
| a) moc w 15° C w % objętościowych | powyżej 94° |
| b) zawartość aldehydów (określona odczynnikiem Girarda) | 1—2 g/l alk. abs. |
| c) fuzli (metodą Kuczerowa) | 3—5 „ „ „ |
| d) estrów (jako CH ₃ COOC ₂ H ₅) | 5 „ „ „ |
| e) kwasów (jako CH ₃ COOH) | 0,04—0,1 „ „ „ |
| f) alkoholu metylowego w % obj. | 1—1,5 „ „ „ |

Gdy się odbiera oddzielnie przedgony i niedogony, skład rektyfikatu III gat. znacznie może odbiegać od podanych wyżej wartości średnich, np. w odebranych oddzielnie przedgonach zawartość aldehydów dochodzi do 3 g/l alkoholu absolutnego; zawartość fuzli w niedogonach dochodzi do kilkunastu a nawet kilkadziesiątu (35) g/l alkoholu absolutnego.

Zastosowanie. Zastosowanie rektyfikatów III gat. jest ograniczone wskutek zbyt dużej zawartości ubocznych produktów fermentacji, przyczem najważniejszym zanieczyszczeniem, uniemożliwiającym zastosowanie tego gatunku spirytusu do wielu celów technicznych, głównie do produkcji denaturatu, jest aldehyd octowy i pokrewne mu związki, które w sumie nazywane i oznaczane będą jako „aldehydy”. Do tej pory rektyfikaty III gat. znajdowały stosunkowo niewielkie zastosowanie, mianowicie używane były do wyrobu lakierów i politur, do napędu traktorów (wraz z surówką) oraz jako domieszka do surówki przy produkcji denaturatu w takim stopniu, aby zawartość aldehydów w spirytusie do skażania nie przekraczała ustalonej przez P. M. S. normy. Zastosowanie rektyfikatów III gat. do tych celów nie rozwiązywało dostatecznie sprawy III gat., gdyż produkcja tego gatunku spirytusu znacznie przekraczała zużycie i trzeba było wynaleźć inne, równie racjonalne. Wobec tego zostały przeprowadzone próby, mające na celu oczyszczenie rektyfikatu III gat. w takim stopniu, aby można go było bezpośrednio stosować do produkcji denaturatu⁴⁾, oraz próby mające na celu odwodnienie rekt. III gat., o czem będzie mowa w następnym artykule.

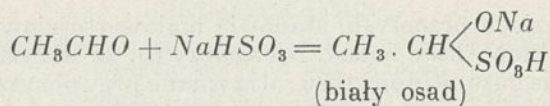
³⁾ Na aparatach, pracujących metodą ciągłą np. systemu Barbeta otrzymuje się tylko rektyfikat I i III gat. oraz fuzle surowe.

⁴⁾ Początkowo rektyfikat III gat. stosowany był bezpośrednio do wyrobu denaturatu. Jednak w związku z podwyższeniem jakości denaturatu oraz ustaleniem norm na spirytus do denaturacji PMS zaniechał stosowania III gat. do denaturacji.

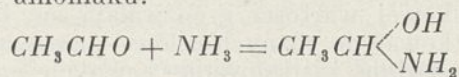
Sposoby oczyszczania III gatunku. Jak już wspomniano, głównym zanieczyszczeniem, obniżającym jakość spirytusu, są aldehydy⁵⁾. Dlatego też wszystkie metody, mające na celu oczyszczanie spirytusów niższych jakości polegają na usunięciu względnie zniszczeniu aldehydów. Istniejące metody można podzielić na dwie grupy: chemiczne, polegające na polimeryzacji, kondensacji i utlenianiu aldehydów zapomocą odpowiedniego środka, dodanego do spirytusu, i metody fizyczne, polegające w pierwszym rzędzie na oddystylowaniu (w aparacie rektyfikacyjnym) niskowrzącego aldehydu octowego i innych od alkoholu etylowego.

Metody, polegające na utlenianiu aldehydu do kwasu octowego według schematu: $CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH$ posiadają znaczenie raczej teoretyczne, gdyż przeprowadzone badania wykazały, że przy niewielkim stężeniu (ok. 5 g/l alk. abs) aldehydy w roztworze alkoholowym nie ulegają utlenieniu, mimo zastosowania tak silnych środków utleniających, jak kwas azotowy, woda utleniona i nadmanganian potasu. Metoda utleniania nie mogłaby praktycznie być zastosowana nawet w wypadku pozytywnym powyższych prób, a to ze względu na wysoki koszt środków utleniających oraz dla tego, że produkt utleniania, kwas octowy, jest również niepożądanym składnikiem spirytusu, stosowanego do celów technicznych. Jeśli chodzi o stosowanie tych środków do utleniania aldehydów w spirytusie, to sprawa ta wymagałaby jeszcze krytycznego opracowania, gdyż wiadomo, że nadmanganian potasowy dodany do spirytusu wyższej jakości np. rektyfikatu I gat. wpływa wybitnie na zwiększanie się aldehydów w tym spirytusie wskutek utleniania alkoholu etylowego. Przy metodzie, polegającej na kondensacji aldehydów z innymi związkami, mogą być brane pod uwagę: fenole, kwaśny siarczyn sodowy i amoniak. Przeprowadzone próby wykazały, że w tak małym stężeniu aldehydów (ok. 1,5 g/l alk. abs) w spirytusie reakcje te nie mają znaczenia praktycznego. Również koszty chemikaliów, jak też trudność operowania nimi mają znaczenie decydujące. Jeszcze stosunkowo niezłe wyniki daje stosowanie kwaśnego siarczynu sodowego, gdzie reakcja przebiega według schematu:

⁵⁾ Aldehydy są związkami chemicznie czynnymi, ulegają łatwo polimeryzacji lub kondensacji, np. ze środkami stosowanymi do skażania spirytusu. Produkty polimeryzacji są bardzo niepożądane w denaturacie, przeznaczonym do celów grzejnych i oświetleniowych, bowiem nie odparowują przy spalaniu i tworzą gęstą, smolistą masę, zanieczyszczającą knoty, gaźniki, dyszki i przewody sprzętu spirytusowego. Fuzle (wyższe alkohole) nie są szkodliwym składnikiem spirytusu, gdyż również łatwo jak on, ulegają odparowaniu i spalaniu. Kwasowość rzadko przekracza dozwolone normy (0,1 g/l alk. abs.).

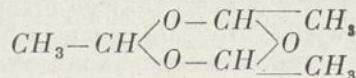


oraz amoniaku:



który to produkt ulega dalszej polimeryzacji.

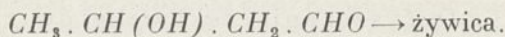
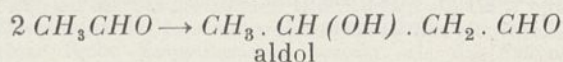
Najważniejsze znaczenie praktyczne posiadają metody, polegające na polimeryzacji aldehydów. Polimeryzację taką wywołują różne związki, jak HCl , H_2SO_4 , $NaOH$, KOH , $ZnCl_2$, CH_3COONa , Na_2CO_3 i inne. Pod wpływem kwasów i wyższej temperatury przebiega t. zw. parapolimeryzacja:



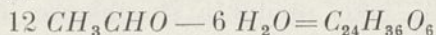
w niskiej temperaturze — t. zw. metapolimeryzacja: $(CH_3 \cdot CHO)_n$.

Najważniejsza w danym razie jest polimeryzacja pod wpływem ługów (a mianowicie $NaOH$ ze względu na niską cenę), gdzie pod wpływem niewielkich ilości wodorotlenku mogą ulec polimeryzacji znaczne ilości aldehydu (w roztworze wodnym lub alkoholowym) na produkt smolisty o wysokim ciężarze cząsteczkowym (brunatna żywica aldehydowa).

Przebieg polimeryzacji aldehydu octowego można schematycznie wyrazić wzorem:



Według Ekekrantz⁶⁾ proces polimeryzacji (życwiczenia) aldehydu octowego na żywicę aldehydową wyrazić można ogólnym wzorem:



Próby laboratoryjne, przeprowadzone w Biurze Badań i Norm oraz w Chemicznym Instytucie Badawczym miały na celu stwierdzenie, jaki wpływ na polimeryzację aldehydów w roztworze alkoholowym wywierają niektóre czynniki, jak: 1) moc spirytusu, poddanego oczyszczaniu, 2) zawartość w nim aldehydów, 3) ilość ługu, przypadająca na 1 g aldehydów w spirytusie, 4) czas ogrzewania z ługiem, 5) optymalna temperatura ogrzewania.

Wpływ wszystkich tych czynników na oczyszczanie III gat. został powtórnie zbadany przy próbach na skalę półfabryczną. Zaznaczyć należy, że próby fabryczne niszczenia aldehydów ługiem, dały znacznie korzystniejsze wyniki, niż próby laboratoryjne.

⁶⁾ J. Schreiber i K. Sändig, *Die künstlichen Harze*. Stuttgart, str. 138.

Wpływ mocy. Moc spirytusu nie wpływa w widocznym stopniu na stopień polimeryzacji aldehydów pod wpływem ługu; polimeryzacja zachodzi w jednakowym stopniu zarówno w roztworze wodnym, jak i alkoholowym. Ma to duże znaczenie praktyczne, gdyż przy oczyszczaniu na wielką skalę można pracować bez rozcieńczania nabicia aparatu, z czego wynika znaczna oszczędność na robociznie, parze grzejnej, czasie i t. p.

Wpływ zawartości aldehydów. Dla wykazania, jak wpływa zawartość aldehydów w spirytusie na stopień ich polimeryzacji pod wpływem ługu, podaję zestawienie z doświadczeń wykonanych w Laboratorium Biura Badań i Norm D. P. M. S., w Laboratorium Wytwórni P. M. S. w Starogardzie, w Chemicznym Instytucie Badawczym oraz wyniki prób oczyszczania spirytusów niższej jakości w oddziale rektyfikacyjnym wytwórni P. M. S. w Starogardzie, przeprowadzone przez autora niniejszego artykułu.

| L. p. | Próbie wykonano w | Zawartość aldehydów g/l alk. abs. | Usunięto aldehydów % |
|----------------------------|---|-----------------------------------|----------------------|
| Próby laboratoryjne | | | |
| 1 | Laboratorium B. B. i N. | 1,23 | 92 |
| 2 | " " " | 1,23 | 94 |
| 3 | Chem. Inst. Bad. | 9,4 | 48 |
| 4 | " " " | 38,0 | 53 |
| 5 | Laboratorium w Starogardzie | 1,5 | 89 |
| 6 | " " " | 10,5 | 48 |
| 7 | " " " | 74,0 | 63 |
| Próby fabryczne | | | |
| 1 | Oddział rektyfikacyjny Wytwórni P. M. S. w Starogardzie | 1,1 | 71 |
| 2 | | 1,1 | 85 |
| 3 | | 1,1 | 77 |
| 4 | | 1,2 | 82 |
| 5 | | 23,0 | 95,2 |
| 6 | | 23,0 | 97,2 |

Należy się zastrzec przed porównalnością powyższych wyników, gdyż próby zostały wykonane w niejednakowych warunkach. W każdym razie widać, że niezależnie od zawartości aldehydów w spirytusie można je prawie całkowicie spolimeryzować.

Wpływ ilości $NaOH$ na stopień polimeryzacji. Próby laboratoryjne Ch.I.B. wykazały, że ilość użytego ługu nie wpływa zasadniczo na stopień polimeryzacji i normalnie powinno wystarczyć 1 g $NaOH$ na 1 g aldehydów, zawartych w spirytusie.

Wyniki tych doświadczeń zawarte są w poniższej tabelicy:

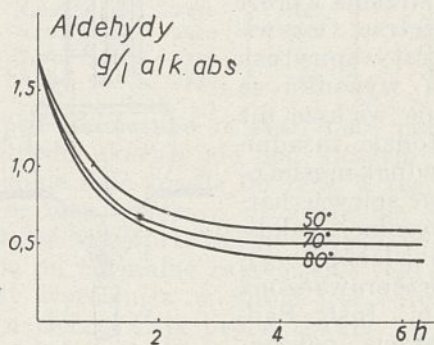
| L. p. | Ilość g $NaOH$ na 1 g aldehydów w spirytusie | Zawartość aldehydów g/l alk. abs. | | Usunięto aldehydów % |
|-------|--|-----------------------------------|---|----------------------|
| | | w spirytusie przed próbą | po 2-godzinnej gotowaniu z $NaOH$ pod chłodnicą zwrotną | |
| 1 | 0,1 | 9,4 | 5,4 | 33 |
| 2 | 1,0 | 9,4 | 5,7 | 38 |
| 3 | 10,0 | 9,4 | 5,1 | 46 |
| 4 | 20,0 | 9,4 | 5,2 | 44 |

Przy próbach półfabrycznych oczyszczania III gat., przeprowadzonych przez mnie w Starogardzie, stosowano początkowo 5 g $NaOH$ na 1 g aldehydów; przy dalszych próbach, obniżono dodatek ługu do 1 g na 1 g aldehydów.

Wpływ czasu i temperatury ogrzewania. Celem określenia wpływu tych dwu czynników na stopień polimeryzacji aldehydów pod wpływem ługu wykonano następujące doświadczenie. Do kolby pod chłodnicą zwrotną wiano pewną ilość rektyfikatu III gat. o zawartości 1,7 g/l alk. abs. aldehydów i zadano $NaOH$ w stosunku 1 g na 1 g aldehydów, następnie podgrzewano do ustalonej temperatury i utrzymywano tę temperaturę w ciągu 6 godz, określając co 2 godz zawartość aldehydów. Badania takie przeprowadzono dla trzech temperatur: 50°, 70° i 80° C (temperatura wrzenia); wyniki pomiarów zawarte są w poniższym zestawieniu.

| Czas ogrzewania | Temperatura ogrzewania | | |
|-----------------|-----------------------------------|------|-----|
| | 50° | 70° | 80° |
| | zawartość aldehydów g/l alk. abs. | | |
| 0 | 1,7 | 1,7 | 1,7 |
| 2 godz | 0,7 | 0,55 | 0,6 |
| 4 godz | 0,6 | 0,5 | 0,4 |
| 6 godz | 0,6 | 0,4 | 0,4 |

Wyniki te jeszcze lepiej wypuklają się w ujęciu graficznym.



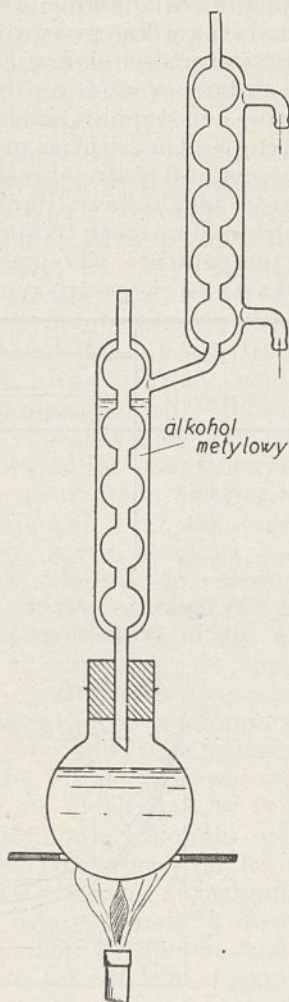
Rycina 1.

Widzimy z wykresu, że proces zżyczenia przebiega już w pierwszych dwu godzinach prawie całkowicie. Jednak w warunkach fabrycznych, gdzie ogrzewanie kuba z powodu bardzo dużej jego pojemności idzie powoli i nie jest równomierne, należy ten czas przedłużyć do 4 a nawet 6 godz, aby być pewnym maksymalnego zżyczenia. Jeśli chodzi o optymalną temperaturę, do jakiej należy podgrzewać, to za najlepszą należy uznać 70° C. Stosowanie wyższej temperatury może spowodować odpędzenie części aldehydów do kolumny, która nie podlega działaniu ługu i przechodzi do przedgonów.

Obok oczyszczania spirytusu od aldehydów przy pomocy odczynników chemicznych stosuje się często metodę fizyczną oddzielania aldehydów od spirytusu przez rektyfikację. Ponieważ temperatura wrzenia aldehydu octowego ($20,8^{\circ}$) leży znacznie niżej od temperatury wrzenia alkoholu ($78,3^{\circ}$) należałoby oczekiwać, że rozdzielanie tych dwóch cieczy przez dystylację nie powinno nastroczać żadnych trudności. W rzeczywistości skład pary nad mieszaniną alkoholu i aldehydu zbliżony jest do składu ciekłej mieszaniny i dlatego wyodrębnienie aldehydu ze spirytusu drogą dystylacji czy rektyfikacji jest bardzo utrudnione. Wydzielenie aldehydu octowego przy ciągłej metodzie pracy może być dokonane jednak przez specjalny zespół deflegmatorów⁷⁾.

Ciekawą odmianą tej metody jest wypuszczanie oparów, idących z deflegmatora o najniższej temperaturze wrzenia wprost w powietrze. Oczywiście straty spirytusu w tym wypadku są znacznie większe niż w metodzie zasadniczej, jednak można otrzymać spirytus bardzo wysokiej jakości. Próba laboratoryjna, przeprowadzona w Chem. Inst. Bad. na aparacie, pokazanym na rycinie 2, wykazała, że przez $5\frac{1}{2}$ godz ogrzewanie rektyfikatu III gat. w kolbie, można prawie całkowicie usunąć z niego aldehydy (99%). Straty alkoholu przy tej operacji wyniosły 18%.

Jeżeli chodzi o wpływ mocy spirytusu na łatwość usunięcia z niego aldehydów przez rektyfikację, to próby, wykonane na skale przemysłową we Francji, Niemczech i Anglii, wykazały, że wbrew panującemu mniemaniu, aldehyd łatwiej daje się wyrektyfikować z rozcieńczonego spirytusu, niż z mocnego.



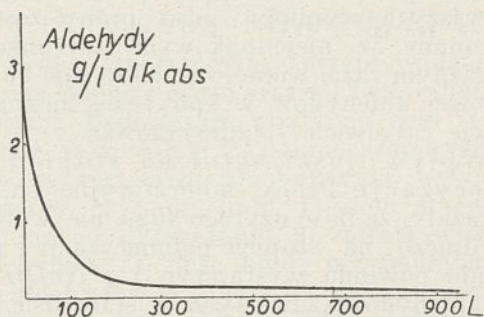
Rycina 2.

Oczyszczanie rektyfikatów III gatunku na skalę półfabryczną.

Zastosowanie samej rektyfikacji do oczyszczania rektyfikatów III gat. byłoby z punktu widzenia P. M. S. niewłaściwe, gdyż nie uwolniłoby przemysłu spirytusowego od odpadków spirytusowych o małej wartości. Wobec tego należało zastosować obydwie metody oczyszczania: chemiczną (działanie ługu sodowego) i fizyczną (rektyfikacja).

Głównym celem niniejszych prób było takie oczyszczanie rektyfikatu III gat., aby otrzymany produkt mógł być użyty bezpośrednio do produkcji denaturatu, t. j. zawartość aldehydów nie powinna przekraczać w nim $0,2$ g/l alk. abs.

Próby przeprowadzono w wytwórni P. M. S. w Starogardzie na małym aparacie rektyfikacyjnym typu Savalle'a (pojemność kuba ok 4000 l, średnica kolumny 500 mm); aparaty, pracujące systemem ciągłym nie nadają się do tego celu. Do oczyszczania użyto rektyfikatu III gat. z oddziału rektyfikacyjnego wytwórni o mocy $95,6^{\circ}$ i zawartości aldehydów $1,2$ g/l alk. abs. Ług sodowy stosowano początkowo w ilości 5 g na 1 g aldehydów; ponieważ ilość ta okazała się za duża, w dalszych próbach ilość NaOH obniżono do 1 g. Niezniszczoną przez ług resztę aldehydów usuwano przez rektyfikację w pierwszych frakcjach, przy czym rektyfikacji poddawano III gat. bez rozcieńczania ze względu na oszczędność czasu i kosztów, mimo że według literatury fachowej lepsze wyniki daje rektyfikacja spirytusu rozcieńczonego. Natomiast przy działaniu ługiem rozcieńczanie nie jest konieczne, gdyż aldehydy równie dobrze ulegają zżyczeniu w roztworze alkoholowym.



Rycina 3.

Przeprowadzono trzy próby oczyszczania rektyfikatu III gat., zmieniając niektóre parametry, jak czas odbioru pierwszych frakcji, czas ogrzewania nabicia z ługiem w kubie przed rektyfikacją, temperaturę ogrzewania i t. p. Ług do nabicia dodawano w mieszalniku na 12 godz przed waniem do kuba. Podczas rektyfikacji prowadzono analizę na zawartość aldehydów w poszczególnych frak-

⁷⁾ G Foth, Handbuch der Spiritusfabrikation, 1929. str. 766.

cyjach (analiza ta prowadzona w warunkach fabrycznych dawała tylko wyniki orientacyjne).

Próba I. Oczyszczaniu poddano 3140 l rektyfikatu III gat. o mocy 95,6° (3002 l 100°), zadane 18,1 kg technicznego NaOH w 200 l wody. Przebieg procesu rektyfikacji był następujący:

| Data | Godz. | Moc | Ilość spiryt. w zbiorniku w l obj | Odbierano spiryt. l/godz | Aldehydy g/l alk. abs | t° w kubie |
|---------|-------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------|------------|
| 7.V.35. | 7,40 | puszczono parę do węzownicy w kubie | | | | — |
| „ | 8,40 | puszczono wodę na deflegmator | | | | 65 |
| „ | 8,50 | kolumna zaczęła pracować | | | | 74 |
| „ | 11,15 | puszczono wodę na chłodnicę | | | | — |
| „ | 12,00 | 96,3 | początek odbierania | | 3,0 | 79 |
| „ | 13,00 | 96,7 | 80 | 80 | 0,8 | 80 |
| „ | 14,00 | 96,9 | 170 | 90 | 0,4 | 80 |
| „ | 14,30 | 96,9 | 260 | — | — | — |
| „ | 14,30 | odpęd skierowano do innego zbiornika | | | | — |
| „ | 15,00 | 96,9 | 100 | — | 0,3 | 79,5 |
| „ | 16,00 | 96,4 | 220 | 120 | — | 79,5 |
| „ | 17,00 | 95,3 | 550 | 330 | — | 79,5 |
| „ | 18,00 | 96,3 | 700 | 150 | — | 79,5 |
| „ | 19,00 | 96,5 | 820 | 120 | — | 79,5 |
| „ | 20,00 | 96,4 | 1000 | 180 | — | 79,5 |
| „ | 21,00 | 96,3 | 1220 | 220 | — | 79,5 |
| „ | 22,00 | 96,0 | 1450 | 230 | — | 80 |
| „ | 23,00 | 96,1 | 1675 | 225 | — | 80 |
| „ | 24,00 | 96,1 | 1925 | 250 | — | 80 |
| 8.V.35. | 1,00 | 96,1 | 2150 | 225 | — | 85 |
| „ | 2,00 | 96,4 | 2400 | 250 | — | 98 |
| „ | 3,00 | 94,7 | 2600 | 200 | — | 98 |
| „ | 3,30 | 89,6 | 2650 | — | — | 98,5 |

Odpęd skończono o godz 3,30. W wyniku oczyszczania otrzymano 260 l przedgonu o mocy 96,4° (250,6 l 100°) i zawartości aldehydów ok. 2 g/l alk. abs. oraz spirytusu oczyszczonego 2650 l o mocy 95,9° (2541,4 l 100°) i zawartości aldehydów ok. 0,08 g/l alk. abs. Zatem spirytus ten całkowicie nadaje się do denaturacji. Aldehydów zniszczono ługiem (względnie ulotniło się podczas ogrzewania) ok. 71%.

Aby móc obliczyć wydatek ciepła na prowadzenie rektyfikacji, mierzono wodę kondensacyjną z węzownicy, ogrzewającej kolumnę: otrzymano 13,5 mierników 500 l skroplin; pary użyto więc 6750 kg.

Cała próba trwała 20 godz. Wody chłodzącej użyto 188 m³.

Ciekawy jest spadek zawartości aldehydów w spirytusie pod kloszem w miarę oddystylowania spirytusu z kuba. Spadek ten przedstawiony jest na załączonym wykresie (rycina 3).

Próba II. Ponieważ należało przypuszczać, że szybkie ogrzanie kuba i kolumny w próbie I może spowodować odpędzenie aldehydów do góry kolumny, a przez to działanie ługu sprowadzić tylko na resztę pozostałą w kubie, przeto w próbie tej postanowiono ogrzewać zawartość kuba tylko do 50° w ciągu 3 godz (kolumna nie pracowała i pozostawała zimna), puszczać jednocześnie

wodę nie na deflegmator, lecz na chłodnicę. To ostatnie mogło spowodować wytworzenie w aparaturze pewnej, nieznacznej zresztą, próżni, która mogłaby działać w sensie odsysania aldehydów ze spirytusu.

Rektyfikacji poddano 3000 l 100° rekt. III gat. o mocy 95,7°, zadane 18,1 kg techn. NaOH w 200 l wody. Poza tem w kubie została pozostałość z poprzedniego nabicia (ok. 200 l cieczy).

Szczegółowy przebieg procesu rektyfikacji był następujący:

| Data | Godz. | Moc | Ilość spiryt. w zbiorniku w l obj. | Odbierano spirytus l/godz | Aldehydy g/l alk. abs | t° w kubie |
|--------|-------|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------|------------|
| 8.V.35 | 8,30 | puszczono parę do węzownicy | | | | — |
| „ | 9,00 | puszczono wodę na chłodnicę | | | | 30 |
| „ | 12,30 | puszczono wodę na deflegmator | | | | 50 |
| „ | 13,30 | 90,3 | początek odbierania | | 78 | |
| „ | 14,00 | 94,1 | 40 | — | — | 78 |
| „ | 14,30 | 96,1 | 80 | 80 | 1,5 | 79,5 |
| „ | 15,00 | 96,5 | 120 | 80 | — | 79,5 |
| „ | 16,00 | 96,7 | 240 | 120 | — | 78,5 |
| „ | 16,35 | 96,8 | 260 | — | 0,4 | 78,5 |
| „ | 16,35 | 96,8 | odpęd skierowano do innego zbiornika | | | — |
| „ | 17,00 | 96,8 | 100 | — | — | 79,5 |
| „ | 18,00 | 96,6 | 300 | 200 | — | 79,5 |
| „ | 19,00 | 96,6 | 500 | 200 | — | 79,5 |
| „ | 20,00 | 96,5 | 725 | 225 | — | 79,5 |
| „ | 21,00 | 96,6 | 950 | 225 | — | 80 |
| „ | 22,00 | 96,4 | 1150 | 200 | — | 80 |
| „ | 23,00 | 96,2 | 1300 | 150 | — | 80 |
| „ | 24,00 | 96,2 | 1500 | 200 | — | 79 |
| 9.V.36 | 1,00 | 96,2 | 1700 | 200 | — | 80 |
| „ | 2,00 | 95,8 | 1900 | 200 | — | 80 |
| „ | 3,00 | 96,0 | 2090 | 190 | — | 90 |
| „ | 4,00 | 96,0 | 2260 | 170 | — | 80 |
| „ | 5,00 | 95,8 | 2450 | 190 | — | 100 |
| „ | 6,00 | 93,9 | 2620 | 170 | — | 100 |
| „ | 7,00 | 95,4 | 2700 | 80 | — | 100 |
| „ | 8,00 | 76,8 | 2850 | 150 | — | 100 |

Odpęd ukończono o godz 8,30; pod koniec odpędu ukazały się pod kloszem fuzle, a następnie moc spadła do zera. Z tego wynika, że nieco większe rozcieńczenie cieczy (pozostałość z poprzedniego odpędu) w kubie pozwala na normalne zakończenie rektyfikacji, gdy węzownica w kubie jest cały czas pokryta cieczą. Cała próba trwała 24 godz; wody chłodzącej użyto 215 m³.

W wyniku rektyfikacji otrzymano 270 l przedgonów (wraz z końcową frakcją) o mocy 92,8° i zawartości aldehydów ok. 1,3 g/l oraz spirytusu oczyszczonego 2850 l o mocy 95,7° i zawartości aldehydów ok. 0,06 g/l; spirytus ten nadaje się do denaturacji bez zastrzeżeń. Aldehydów usunięto ok. 85% Pary użyto 6500 kg.

Obydwie frakcje z tej próby zmieszano, celem użycia ich do denaturacji; zawartość aldehydów po zmieszaniu (z obliczenia): 0,16 g/l alk. abs.

Próba III. Miała ona na celu ostateczne ustalenie metody praktycznej oczyszczania rekt. III gat. Ponieważ z próby poprzedniej wynika, że lepsze rezultaty daje dłuż-

sze ogrzewanie aldehydów z ługiem w kubie, przeto zastosowano je i przy tej próbie. Pozostałość z kuba z dwu prób poprzednich spuszczone, a dodano do nabicia dodatkowo 200 l wody, aby przy końcu rektyfikacji węzownica w kubie była pokryta cieczą, co pozwala na normalne zakończenie rektyfikacji. Przy ogrzewaniu zawartości kuba przed rektyfikacją wodę dano również tylko na chłodnicę (jak w próbie II). Rektyfikacji poddano 3000 l 100° rekt. III gat. o mocy 95,7°, zadane ługiem jak w próbach poprzednich.

Szczegółowy przebieg procesu rektyfikacji był następujący:

| Data | Godz. | Moc | Ilość spiryt. w zbiorniku w l obj. | Odbierano spirytusu l/godz. | ° w kubie |
|---------|-------|------|------------------------------------|-----------------------------|-----------|
| 9.V.35 | 9,00 | | puszczono parę do węzown. | | |
| " | 9,30 | | puszczono wodę na chłodn. | | 30 |
| " | 12,00 | | puszczono wodę na deflegmator | | 50 |
| " | 13,00 | 93,5 | początek odbierania | | 76,5 |
| " | 14,00 | 96 | 60 | 60 | 78,5 |
| " | 15,00 | 96,7 | 125 | 65 | 79 |
| " | 15,30 | 96,7 | 150 | — | 79 |
| " | 15,30 | | odpęd skierowano do innego zbiorn. | | |
| " | 16,00 | 96,6 | 100 | — | 79,5 |
| " | 17,00 | 96,3 | 300 | 200 | 80 |
| " | 18,00 | 96,3 | 500 | 200 | 80 |
| " | 19,00 | 96,0 | 800 | 300 | 80 |
| " | 20,00 | 96,4 | 1020 | 220 | 80,5 |
| " | 21,00 | 96,7 | 1220 | 200 | 80,5 |
| " | 22,00 | 96,6 | 1350 | 130 | 80 |
| " | 23,00 | 96,3 | 1560 | 210 | 81 |
| " | 24,00 | 96,3 | 1760 | 200 | 81 |
| 10.V.35 | 1,00 | 96,3 | 1930 | 170 | 81 |
| " | 2,00 | 96,0 | 2130 | 200 | 81 |
| " | 3,00 | 96,3 | 2360 | 230 | 81 |
| " | 4,00 | 96,4 | 2500 | 140 | 82 |
| " | 5,00 | 96,2 | 2650 | 150 | 86 |
| " | 6,00 | 96,2 | 2770 | 120 | 94 |
| " | 7,00 | 94,8 | 2870 | 100 | 95 |
| " | 7,30 | 86,0 | 2920 | | 97 |
| " | 7,50 | 75,0 | 2975 | zamknięto parę | 98 |

Pod koniec odpędu pokazały się fuzle (1,5 l), a następnie moc płynu pod kloszem spadła do zera. Aldehydów nie oznaczono, gdyż próba ta miała być normalnym przebiegiem oczyszczania rektyfikatu III gat.

Otrzymano 150 l przedgonu o mocy 95,7° i zawartości aldehydów ok. 3 g/l alk. abs. oraz spirytusu oczyszczonego 2975 l mocy 95,7° o zawartości aldehydów 0,12 g/l; frakcja ta stanowi 94,9% spirytusu z nabicia i nadaje się bezpośrednio do denaturacji. Frakcja początkowa (4,8%), stanowi odpadek z powodu zbyt dużej zawartości aldehydów. Spirytus ten może być użyty do wyrobu politur i lakierów, do napędu motorów względnie do ponownego oczyszczenia.

Aldehydów usunięto 77%.

Próba trwała 23 godz; wody chłodzącej zużyto 210 m³. Usunięcie mniejszej ilości aldehydów, niż w próbie poprzedniej tłumaczyć można tylko krótszym czasem nagrze-

wania kuba na początku (w porównaniu z próbą II).

Po próbie spuszczone ciecz z kuba. Kub nie został widocznie nagrzyiony przez ług. U dołu kuba i na węzownicy zauważono czarny, smolisty osad (żywica z aldehydów).

Koszty oczyszczania.

Bezpośrednie koszty oczyszczania rektyfikacji III gat. wynoszą ok. 3 groszy na liter spirytusu oczyszczonego, a zatem są nieco wyższe od normalnej rektyfikacji. Przyczyną zwiększenia kosztów jest ług sodowy, stosowany jako chemiczny czynnik oczyszczający. W kosztach oczyszczania uwzględniono następujące pozycje: robocizna, światło, para gzejna, woda chłodząca, ług i zaniki rektyfikacyjne (po cenie rekt. III gat.).

Prawdopodobnie przy oczyszczaniu na aparatach normalnych (dużego typu) kosztą oczyszczania jeszcze obniżą się.

Oczyszczanie rektyfikatów III gatunku na skalę fabryczną.

Dodatnie wyniki prób laboratoryjnych i półfabrycznych skłoniły P. M. S. do stosowania metody oczyszczania rektyfikatów III gat. zapomocą ługu sodowego i rektyfikacji na skalę fabryczną. Ostatecznie metoda ta ukształtowała się w sposób następujący:

1) Zarówno podczas działania ługiem, jak i rektyfikacji nabicia nie rozcieńcza się (z wyjątkiem wody, w której rozpuszczony jest ług).

2) Ług sodowy stosuje się w ilości 1 g NaOH i 1 g aldehydów w spirytusie.

3) Nabicie po zadaniu ługiem powinno stać w rozcieńczaczu 12—24 godz przed spuszczeniem do kuba.

4) Ogrzewanie wstępne prowadzi się w ciągu 6 godz, przyczem jaknajszybciej należy osiągnąć w kubie temperaturę 70°.

5) Po podgrzewaniu wstępnie należy pozwolić i równomiernie podgrzewać kolumnę silniej (w ciągu godziny), aby kolumna zaczęła pracować, a ciśnienie w kolumnie osiągnęło normalną swą wysokość, np. 1500 mm słupa wody w aparacie Savalle'a; w ciągu następnej godziny należy trzymać kolumnę pod tem ciśnieniem (zwiększając dopływ wody na deflegmatorze) celem zwiększenia koncentracji niezniszczonych aldehydów u góry kolumny.

6) Wodę na deflegmator należy puścić od początku ogrzewania (jeśli aparat sitowy, w którym spływ flegmy na dół jest znacznie łatwiejszy, niż w kolumnie kapslowej; w wypadku kolumny kapslowej należy puścić wodę na chłodnicę od początku grzania, aby wytworzona w aparacie wskutek tego niewielka próżnia odsysała aldehydy ze spirytusu.

7) Wodę na chłodnicę puszcza się na 15 min przed rozpoczęciem odbioru.

8) Przedgony odbiera się z szybkością minimalną, stanowiącą najwyżej 10% odbioru maksymalnego danego aparatu; z chwilą uzyskania w spirytusie pod kloszem 0,7 ÷ 0,5 g/l alk. abs. aldehydów, co zwykle następuje po odebraniu 3 ÷ 5% nabcia, należy ukończyć odbiór przedgonów.

9) Spirytus oczyszczony można odbierać z szybkością maksymalną dla danego typu aparatu, zwiększając odbiór stopniowo po przedgonach, (aby aparat pracował równomiernie); szybkość odbioru jest tu uwarunkowana jedynie mocą odbieranego spirytusu (nie niżej od 92,5°, gdyż denaturat monopolewy ma moc 92°) oraz sprawnością przewodów i przepływomierzy; szybkość ta przy normalnych aparatach rektyfikacyjnych dochodzi do 1100 - 1300 l/godz. Frakcja spirytusu oczyszczonego stanowi ok. 94% nabcia.

10) Fuzle (III gat. końcowy) należy odebrać osobno.

11) Odpęd należy prowadzić, aż moc pod kloszem spadnie do zera.

12) Co 4 ÷ 6 nabić należy oczyścić kub i węzownicę od żywicy aldehydowej, aby nie było niepotrzebnych strat ciepła.

Do tej pory wyżej opisaną metodą zrobiono w oddziale rektyfikacyjnym wytwórni P. M. S. w Starogardzie 174062 l 100° rektyfikatu III gat. o zawartości aldehydów

1,8 g/l alk. abs. Otrzymano 161032 l 100° spirytusu do denaturacji (92,5%) oraz 8700 l 100° przedgonów (5%), 617 l 100° III gat. końcowych (0,4%) i 3713 l 100° zaników (2,1%). Trzy odpędy przeprowadzono na aparacie systemu Savalle, dwa — na aparacie systemu Pampe.

Streszczenie.

Praca niniejsza miała cel czysto technologiczny uzyskania spirytusu, nadającego się do denaturacji, z rektyfikatu III gat.

Na zasadzie przeprowadzonych prób stwierdzono, że przez działanie ługu sodowego można zniszczyć ok. 80% aldehydów w rekt. III gat., a następnie przez rektyfikację otrzymać produkt nadający się bezpośrednio do produkcji denaturatu w ilości ok. 93 ÷ 95% nabcia. Przedgonów przy rektyfikacji odbiera się 3 ÷ 5% nabcia; znajdują one zastosowanie do napędu motorów, do wyrobu lakierów i politur — względnie mogą być użyte zpowrotem do oczyszczania.

ZUSAMMENFASSUNG.

Reinigung und Nutzbarmachung von Spiritus I. Die Reinigung von Rektifikaten III Sorte.

Es sollten diese Rektifikate zu Brennspritus verarbeitet werden. In den Versuchen wurde festgestellt, dass durch Natronlauge ca. 80% Aldehyde vernichtet werden können, worauf durch Rektifikation in einer Ausbeute von ca. 93—95% ein Produkt gewonnen wird, das sich unmittelbar zu Brennspritus eignet. An Vorlauf werden dabei 3—5% der Ladung gewonnen, welche als Kraftstoff oder in der Lackindustrie verwendet werden können.

Badanie napięć powierzchniowych wodnego roztworu cyjanamidu oraz mocznika.

Recherches sur les tensions superficielles de la cyanamide et de l'urée en solution aqueuse

ADAM WIADROWSKI

Zakład Chemji Rolniczej U. J.

Nadeszło 17 lutego 1936

Celem zbadania, czy sorbcja azotu z mocznika oraz z cyjanamidu posiada charakter fizycznej sorbcji, wykonano doświadczenia z ilem, przy których czas trwania procesu wynosił ½ godziny przy różnych stężeniach a mianowicie: 19, 37, 74, 188, 370 oraz 730 mg azotu na 100 g gleby. Z doświadczeń tych nad sorbcją azotu z mocznika oraz z cyjanamidu, po przeliczeniu uzyskanych rezultatów według wzoru Freundlicha:

$$a = b \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

(który określa zależność między stężeniem roztworu c , a ilością pochłoniętej substancji a) wynika z dużym prawdopodobieństwem, że przy użyciu ilem zarówno sorbcja azotu cyjanamidu, jak i mocznika, posiada charakter sorbcji fizycznej.

Zjawisko sorbcji fizycznej uzależnia się od obniżenia lub od zwiększenia napięcia powierzchniowego cieczy. Przy stosowaniu substancyj, które obniżają napięcie powierzchniowe, następuje przyciąganie ich przez cząstki stałe oraz gromadzenie na powierzchni roztworu; w tym wypadku mówimy o sorbcji dodatniej. Gdy zaś substancja powoduje zwiększenie napięcia powierzchniowego, wtenczas następuje ich odpychanie — mamy w takim wypadku sorbcję ujemną.

Celem określenia wpływu mocznika oraz cyjanamidu na napięcie powierzchniowe cieczy wykonano oznaczenia napięć powierzchniowych wodnego roztworu cyjanamidu oraz mocznika jedną z metod dynamicznych. mianowicie stalagmometryczną. Oznaczenia napięć powierzchniowych wykonano z wodą, z cyjanamidem oraz z mocznikiem w tempe-

raturze 16°. Do oznaczeń używano roztworów o zawartości 730 mg azotu w 200 cm³ roztworu, a więc odpowiadających stężeniu 730 mg azotu na 100 g gleby, jakie stosowano przy doświadczeniach nad sorbcją azotu z mocznika i z cyjanamidu.

TABLICA 1.

Oznaczenie napięcia powierzchniowego roztworu cyjanamidu oraz mocznika w temp. pokojowej (16°)

dla wody:

| pomiar | kropel |
|--------|--------|
| I | — 89 |
| II | — 89 |
| III | — 88 |
| IV | — 89 |
| V | — 89 |
| VI | — 89 |
| VII | — 90 |
| VIII | — 89 |
| IX | — 89 |

średnio 89

$$\sigma_1 = 72,9 - 0,155 (t - 18^\circ) \text{ dn/cm}$$

$$\sigma_{16^\circ} = 73,2 \text{ dn/cm}$$

dla cyjanamidu:

(stężenie 730 mg N w 200 cm³)

| pomiar | kropel |
|--------|--------|
| I | — 91 |
| II | — 92 |
| III | — 92 |
| IV | — 91 |
| V | — 92 |
| VI | — 91 |
| VII | — 90 |
| VIII | — 91 |
| XI | — 91 |
| X | — 91 |

średnio 91

$$\sigma = 71,7 \text{ dn/cm}$$

dla mocznika:

(stężenie 730 mg N w 200 cm³)

| pomiar | kropel |
|--------|--------|
| I | — 92 |
| II | — 92 |
| III | — 92 |
| IV | — 91 |
| V | — 92 |
| VI | — 93 |
| VII | — 92 |
| VIII | — 92 |
| IX | — 91 |
| X | — 92 |

średnio 92

$$\sigma = 70,7 \text{ dn/cm}$$

Oznaczenia te wykazały, że tak cyjanamid jak i mocznik zmniejszają nieco napięcie powierzchniowe w stosunku do wody; na podstawie uzyskanych wyników wnosimy, że mocznik oraz cyjanamid w pierwszych sta-

dach sorbcji, zachodzącej w glebie, ulegać mogą sorbcji fizycznej.

Z wzrostem temperatury napięcie powierzchniowe zmniejsza się. Wpływ temperatury na wartość napięcia powierzchniowego 1% roztworu mocznika badał Lewis¹⁾ i stwierdził, że podwyższenie temperatury powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego tego roztworu. Celem sprawdzenia wpływu podwyższenia temperatury na napięcie powierzchniowe roztworu mocznika, wzięto roztwór o stężeniu 730 mg azotu w 200 cm³ roztworu, co odpowiada 0,8% roztworu mocznika, i badano napięcie powierzchniowe tego roztworu w podwyższonej temperaturze, a mia-

TABLICA 2.

Oznaczenie napięcia powierzchniowego roztworu mocznika w podwyższonej temperaturze (60°)

dla wody:

dla mocznika:

(stężenie 730 mg N w 200 cm³)

| pomiar | kropel | pomiar | kropel |
|--------|--------|--------|--------|
| I | — 96 | I | — 100 |
| II | — 96 | II | — 101 |
| III | — 96 | III | — 100 |
| IV | — 95 | IV | — 100 |
| V | — 96 | V | — 100 |

średnio 96

$$\sigma = 66,4 \text{ dn/cm}$$

średnio 100

$$\sigma = 63,7 \text{ dn/cm}$$

nowicie w 60°. Wynik tego doświadczenia potwierdził badania Lewisa, że ze wzrostem temperatury obniża się napięcie powierzchniowe roztworu mocznika.

RESUMÉ.

Les essais sur la sorption de la cyanamide de chaux de commerce, de la cyanamide pure et de l'urée, par la terre glaise, ont démontré qu'ainsi l'urée que la cyanamide de chaux et la cyanamide pure subissent une sorption physique pendant les premières phases de la réaction. On a constaté que la tension superficielle des solutions de la cyanamide pure et de l'urée avait diminué en comparaison de l'eau.

Siarczany glinu i żelaza jako odbarwiacze

Le sulfate d'aluminium et le sulfate de fer comme substances décolorantes

EDWARD ERDHEIM

Drohobycz.

Nadeszło 19 marca 1936.

Biluchowski i Dobrowolski¹⁾ otrzymali bardzo interesujące wyniki, zastępując przy rafinacji parafiny kwas siarkowy siarczanem żelazowym.

W swoim czasie wyraziłem pogląd²⁾, że podczas odbarwiania ziemiami odbarwiającymi powstaje lak barwnika przez zespolenie się barwnika oleju mineralnego, czy też ro-

ślinnego z glinem, żelazem, wapnem lub magnezem, które zawarte są w postaci różnych związków w ziemiach odbarwiających. To swoje zapatrywanie starałem się udowodnić w całym szeregu odnośnych badań³⁾.

¹⁾ Mac. C. Lewis. *Über die Oberflächenspannung wässriger Lösungen und die Laplaceschen Konstanten.* — Z. physik. Chem. **74**, 624, (1910).

³⁾ Erdheim i Schneider, *Petroleum* **31**, 16 z., (1935); Erdheim, *Petroleum* **31**, z. 29, (1935); Erdheim, *Oele, Fette, Wachse* z. 1, 6, (1935).

¹⁾ Biluchowski i Dobrowolski, *Przemysł Naft.* 309, (1934).

²⁾ Erdheim, *Przemysł Naft.* 156 (1935).

Ciekawe wydawało się w związku z powyższym stwierdzenie, w jaki sposób siarczan glinowy i żelazowy nadawać się będą jako odbarwiacze, przyczem próby należało przeprowadzić w ten sposób, by zapobiec działaniu jonu SO_4^{--} . Staraniem się to osiągnąć w ten sposób, że odbarwianie przeprowadzałem w temperaturze pokojowej (około 20°).

Jako odbarwiaczy użyłem: 1) siarczanu glinu 15/16, 2) siarczanu żelazowego bezwodnego, 3) mieszaniny obu poprzednich w stosunku 1:1, oraz dla porównania 4) ziemi odbarwiającej *Montana S*.

Odbarwiano trzy roztwory zabarwione w różnym stopniu schodnickim olejem wulkanowym, przyczem jako rozpuszczalnika dla oleju wulkanowego użyto benzyny o ciężarze gatunkowym 0,705 przy 15°. Trzy te roztwory benzynowe, nazywane poniżej „roztwór I”, „roztwór II” i „roztwór III” posiadały stopnie zabarwienia, które stały do siebie w stosunku 100:185:500, przyczem najciemniejszy roztwór posiadał barwę ciężkiego oleju maszynowego.

Do odbarwiania wybrałem dlatego powyższe roztwory, ponieważ podczas swych prac miałem sposobność przekonać się, że manipulacja nimi jest łatwa, są one łatwe do zreprodukowania, a odbarwiać je można bez ogrzewania, co w danym wypadku wydawało się ważne.

Odbarwiania dokonywano w ten sposób, że wytrząsano każdorazowo 40 cm^3 roztworu, który odbarwiano, z 0,5 g odbarwiacza przez 10 min we flaszcze z doszlifowanym korkiem przez przeciąg 10 min. Następnie zostawiano przez ½ godz w spokoju, wytrząsano powtórnie przez 10 min i następnie po osadzeniu się odbarwiacza po 20 godz, oznaczano odbarwienie kolorymetrem Helligego. Wyniki zestawione są w poniższej tablicy 1.

Cyfry podane w rubryce „liczby stosunkowe” wyliczono w ten sposób, że założono, iż odbarwienie danym odbarwiaczem najjaśniejszego roztworu, a więc „Roztworu I” równa się 100. Wedle tego obliczono następnie liczby stosunkowe dla obu pozostałych roztworów ciemniejszych.

Również cyfry tablicy I wskazują jasno na to, że oba użyte do odbarwiania siarczany, lub ich mieszanina posiadają przy roztworze I siłę odbarwiającą o średnio 60% mniejszą, aniżeli *Montana S*. Jeszcze gorzej przedstawia się siła odbarwiająca siarczanów przy ciemniejszym roztworze II, gdzie jest średnio o 84% mniejsza aniżeli siła odbarwiająca *Montana S*. Przy roztworze najciemniejszym, roztworze III, odbarwiają siarczany już tylko bardzo słabo, o około 93,5% gorzej, aniżeli *Montana S*.

Porównując ze sobą siłę odbarwiania obu użytych siarczanów oraz ich mieszaniny, wi-

TABLICA I.

TABELA I.

| Odbarwiacz | Odbarwienie % | Liczba stosunkowa |
|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| Entfärbungsmittel | Entfärbung % | Verhältniszahl |
| | Roztwór I. Lösung I. | |
| $Al_2(SO_4)_3$ | 29,2 | 100 |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | 33,3 | 100 |
| $Al_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3$ 1:1 | 30,8 | 100 |
| <i>Montana S</i> | 79,2 | 100 |
| | Roztwór II. Lösung II. | |
| $Al_2(SO_4)_3$ | 16,7 | 57,2 |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | | |
| $Al_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3$ 1:1 | 12,5 | 37,5 |
| | 14,6 | 47,4 |
| <i>Montana S</i> | 79,2 | 100 |
| | Roztwór III. Lösung III. | |
| $Al_2(SO_4)_3$ | 7,5 | 25,7 |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | | |
| $Al_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3$ 1:1 | 2,5 | 7,5 |
| | 5,0 | 16,2 |
| <i>Montana S</i> | 78,3 | 98,9 |

dzimy, że najlepiej odbarwia siarczan żelaza, następnie idzie siarczan glinu, odbarwienie spowodowane przez mieszaninę obu tych siarczanów odpowiada średniej arytmetycznej odbarwień obu poszczególnych siarczanów, przyczem nie zgadza się to dokładnie jedynie w wypadku roztworu I, gdzie znajdujemy nieznaczną różnicę (30,8% zamiast 31,25%).

Z powyższego widocznym jest, że siła odbarwiająca siarczanu glinowego i żelazowego jest niewielka. Środki te jako odbarwiacze do użycia przemysłowego zapewne nadawać się nie będą.

Streszczenie.

Zbadano siłę odbarwiającą siarczanu glinowego i żelazowego, odbarwiającego roztwory oleju wulkanowego pochodzenia schodnickiego w benzynie, przyczem stwierdzono, iż w porównaniu z ziemią odbarwiającą *Montana S*, siła ta jest niewielka.

ZUSAMMENFASSUNG:

Aluminium und Eisensulfat als Entfärbungsmittel

Nach Biluchowski und Dobrowolski¹⁾ ist bei der Raffination von Paraffin die Schwefelsäure durch Ferrisulfat ersetzbar. In eigenen Arbeiten^{2,3)} wird die Wirkung der Bleicherden auf eine Farblackbildung zwischen dem Farbstoff und dem Al, Fe, Ca und Mg der Bleicherden zurückgeführt. Es war also zu erforschen, ob $Al_2(SO_4)_3$ und $Fe_2(SO_4)_3$ als solche brauchbare Entfärbungsmittel sind. Drei Lösungen von Vulkanöl aus Schodnica-Rohöl wurden in Benzin

vom spec. Gew. 0,705 bei 15° gebleicht; die Farbtiefen der drei Lösungen standen im Verhältnis 100 : 185 : 500 zu einander. Die dunkelste Lösung hatte etwa die Farbe eines schweren Maschinenöles. Die Resultate der Entfärbung, wobei jeweils 40 cm³ Lösung mit 0,5 g Entfärbungsmittel entfärbt wurden, sind in Tabelle I und zusammengestellt. Die Verhältniszahlen in der Tabelle wurden errechnet,

indem die Entfärbung bei der hellsten Lösung I, zu 100 angesetzt und die der beiden anderen Lösungen in Prozenten davon ausgedrückt wurden. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass $Al_2(SO_4)_3$ und $Fe_2(SO_4)_3$, wie auch ihr Gemisch nur schwach entfärben und sich in der Praxis wahrscheinlich überhaupt nicht als Entfärbungsmittel eignen würden.

DR. HENRYK STILMAN

Krajowe surowce dla przemysłu gumowego

Sur les matières premières d'origine polonaise pour l'industrie du caoutchouc.

Rozwijająca się coraz pomyślniej motoryzacja kraju, łączy się ściśle z całego szeregu zagadnieniami, jak budowa dróg, zaopatrzenie w tanie paliwo itp. i potrąca pośrednio o przemysł gumowy, którego ważności dziś nie da się zaprzeczyć.

Wyjściowym surowcem dla produkcji artykułów gumowych jest sprowadzany z tropikalnych krajów kaczuk naturalny. Wypływająca stąd siłą rzeczy zależność od surowca zasadniczo otrzymywanego tylko z zagranicy, wysunęła zagadnienie syntezy kuczuku bezsprzecznie na czoło wszystkich problemów tego przemysłu. W Rosji i Niemczech są już czynne pierwsze urządzenia produkujące syntetyczny kaczuk (w Niemczech t. zw. *Buna-Kautschuk*), który jak wykazują badania laboratoryjne i praktyczne, pod niejednym względem (mechaniczny opór na starcie, odporność wobec organicznych rozczynników) stoi wyżej niż naturalny. Tem samym problem ten wchodzi na normalne tory realizacji, z którą łączy się przede wszystkim zagadnienie potaniaenia tego produktu, tymczasowo o wiele droższego niż naturalny. W naszym Chemicznym Instytucie Badawczym prowadzone są prace nad syntezą kuczuku (nazwanego *kerem*) w intensywnym tempie i w ostatnim sprawozdaniu działu syntezy kuczuku, możemy zauważyć pomyślne polepszenie wydajności, co znowu posuwa o krok naprzód całą sprawę. W każdym jednak razie wydaje się rzeczą pewną, że jeszcze długo my, jak i inne kraje mające przemysł gumowy, będziemy zmuszeni sprowadzać ten podstawowy surowiec z zagranicy. W tym miejscu wypada poruszyć sprawę regeneratu, odgrywającego dziś, wobec wysokiej ceny kuczuku, dużą rolę w budowie mieszanki dla pewnych przynajmniej artykułów. O ile mi wiadomo, sprawa ta mimo swej aktualności, nie weszła u nas jeszcze w stan poważnych rozważań.

Oprócz kuczuku używa się dla sporządzania mieszanki kuczukowej jeszcze rozlicznych substancji jak przyspieszaczy wulkanizacyjnych, antyutleniaczy, napelniaczy, barwników i na tym polu możemy już dziś mówić o poważnym rozroście krajowych działów przemysłu, które dostarczając wyżej wymienionych substancji, przyczyniają się do niezależnienia się od zagranicy. Zaczijmy przeglądnąć nasz od przemysłu syntezy organicznej, któremu zawdzięczamy tak ważne przyspieszacze wulkanizacyjne. Mamy obecnie w kraju dwie fabryki produkujące najważniejsze typy przyspieszaczy wulkanizacyjnych i antyutleniaczy, sprowadzane dawniej głównie z Niemiec. Tutaj stwierdzić możemy duży postęp w osiągniętej przez nie jakości, którą dorównują naogół produktom zagranicznym. Wybitna współpraca na tym polu Państwowego Instytutu

Przeciwgazowego, której rezultatem są ostatnio wydane *Tymczasowe warunki techniczne na przyspieszacze i antyutleniacze*, wypracowane w porozumieniu z delegatami poszczególnych fabryk gumowych i zainteresowanych fabryk przyspieszaczy, daje pełną rękojmię, że produkowane preparaty, zachowując swą czystość i jednolitość, spełnią doskonale swą rolę przy tak ważnym procesie wulkanizacji.

Dużo uwagi i pracy poświęcono sprawie produkowania aktywnej sadzy gazowej. Będąc w szczęśliwym położeniu posiadaniu złóż ropnych i gazu ziemnego bliska nam była myśl zużytkowania tego ostatniego dla uzyskania tak cennej dla przemysłu gumowego aktywnej sadzy gazowej, której jedynym dziś źródłem jest Ameryka. Chlubna na tym polu działalność Polskich Zakładów Gazolinowych w Borysławiu uzewnętrzniła się w wybudowaniu próbnego urządzenia dla produkcji takiej sadzy, której pierwsze i dalsze partje zostały już w paru fabrykach praktycznie i laboratoryjnie zbadane. Wyniki tych prób ujawniły natychmiast wielkie trudności w uzyskaniu produktu dorównującego amerykańskiemu, w szczególności co do aktywności; produkt amerykański wyrabiany z niesłychanie taniego materiału wyjściowego, jakim jest gaz ziemny, przy użyciu ogromnych i bardzo kosztownych urządzeń i na podstawie długiego doświadczenia personelu technicznego jest dziś bezkonkurencyjny i zapewne jeszcze długo będzie sprowadzany przez wszystkie kraje, mające przemysł gumowy. Przykład jednakże Niemiec, które i na tym polu dzisiaj przodują w wyścigu samowystarczalności, nie pozwala nam spocząć zwłaszcza, że ostatnie próbki (*Polonex C 37*) wykazały znaczne ulepszenia stopnia aktywności (sztywność), chociaż nie posiadają jeszcze innych bardzo cennych właściwości (odporność na nacięcie). Wydaje się być bezwzględnie słuszną opinia Zebrania Przedstawicieli Fabryk Gumowych w obecności delegatów M. W. i P. H. oraz Instytutu Przeciwgazowego, by dalsze prace eksperymentalne Polskich Zakładów Gazolinowych szły w kierunku uzyskania sadzy gazowej typu termatamicznego, skoro uzyskanie sadzy gazowej typu *Micronex* wydaje się niemożliwe przy realnej kalkulacji. W każdym razie jednak sadza produkowana musi być stale w jakości niezmiennej i jednolitej, co jedynie może zadecydować o jej użyteczności do mieszanek gumowych. Na dobro naszego przemysłu sadzowego należy zapisać to, że posiadamy krajową sadzę olejową o wysokiej czystości i jednolitości, używaną w dużych ilościach przez fabryki gumowe do celów barwienia. Ostatnio przybyła jeszcze jedna fabryka produkująca sadzę (nieaktywną) zbliżoną do typu niemieckiej *Durex*.

W dziale t. zw. napelniaczy nie możemy niestety za-

notować wielu pozycji aktywnych z braku naturalnych złóż. Jedynie kreda krajowa, zdobyła sobie rynek, chociaż stopniem przemiału jak i zawartością szkodliwego manganu ustępuje jeszcze zagranicznym produktom. Dalsze polepszenie jakości przez zwiększenie stopnia przemiału da się stosunkowo łatwo uskuteczyć i jest wskazane, chociaż nawet i wtedy nie potrafi taka kreda zwyczajna zastąpić kredy strąconej o większych własnościach aktywnych. Nasuwa się dlatego myśl podjęcia inicjatywy w kierunku produkcji aktywnych napełniaczy ze surowców krajowych (złóż mineralnych) jak kredy strąconej i węgla magnezu.

Jako aktywator wulkanizacyjny i napełniacz używany tlenek cynkowy (biel cynkowa) wyrabiany jest w kraju w kilku gatunkach i potrafi zaspokoić wszelkie stawiane mu wymagania. To samo można powiedzieć o kwasie stearynowym i stearynianie cynku. Jako napełniacz i jako aktywator wulkanizacyjny używane w małej ilości wapno produkowane jest w kraju w dostatecznie drobnym przemiale i czystości przy nieco większej zawartości manganu.

Ważną rolę spełniający w mieszance gumowej faktys, wyrabiany jest w kraju i to zarówno biały jak i brunatny. Jakkolwiek zwłaszcza ten ostatni nie dorównuje jeszcze zagranicznym w ich odmianie najjaśniejszej, to jednak ostatnie próbki krajowego faktysu świadczą o dalszym kroku naprzód w ulepszeniu gatunku.

Osobną grupę stanowią białe pigmenty i barwniki organiczne i nieorganiczne. W grupie pierwszej mamy krajowe litopony w trzech gatunkach, w grupie barwników organicznych, dla artykułów gumowych, którym stawiane wymagania (trwałość w świetle, wobec kwasów, alkali itd.) są bardzo znaczne, stoimy w pomyślnych zaczątkach. Dział barwników nieorganicznych reprezentowany jest przez krajowe czerwienie żelaza, które po dalszym ulepszeniu przemiału śmiało konkurować mogą z zagranicznymi. Z pośród t.zw. zmiękczaczy mamy nieomal wszystkie ważniejsze w kraju, niektóre jak asfalt ropny wyrugowały z powodzeniem analogiczny produkt zagraniczny.

W budowie pewnych artykułów jak: opony, pasy pędne itd. ważną składową część stanowią tkaniny bawełniane i tutaj jesteśmy zaopatrzeni przez nasz wysoko rozwinięty przemysł tekstylny, który potrafił odpowiedzieć wymaganiom stawianym przy pewnych gatunkach specjalnych (cord), będąc jednakże skazanym na surowiec pochodzenia zagranicznego (bawełna egipska).

ZUSAMMENFASSUNG

Inländische Rohstoffe für die Kautschukindustrie.

Verfasser durchmustert kurz die im Innland hergestellten Rohstoffe der Kautschukindustrie wie synthetischer Rohkautschuk, Faktis, Gasruss, Vulkanisationsbeschleuniger Antioxydatoren, Füllmaterialien, Aktivatoren, Gewebe, Pigmente, und Farbstoffe und zeigt die etwa vorhandenen Mängel auf.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

Fundacja imienia Feliksa Wiślickiego. Prezes Zarządu Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu inż. Feliks Wiślicki, z okazji 40-lecia swej pracy zawodowej, powołał do życia Fundację swego imienia, o kapitale trzystu tysięcy złotych. Celem Fundacji jest stworzenie podniety do prac naukowych we wszystkich dziedzinach chemji, a w szczególności w dziedzinie chemji koloidów i technologii włókna sztucznego.

Komitet Fundacji, w skład którego wchodzi kilkunastu przedstawicieli chemji teoretycznej i organizacji przemysłowych, rozporządza w roku bieżącym niewydatkowaną jeszcze sumą około 26 tysięcy złotych, stanowiącą dochód z ofiarowanego Fundacji majątku.

Dochód ten Komitet może wydatkować na subsydjowanie prac naukowych, na wydanie drukiem już wykonanych prac, oraz na stypendja dla osób, przygotowujących się do zawodowej pracy naukowej lub technicznej. Zainteresowane osoby i instytucje mogą zgłaszać odpowiednie propozycje listownie, do dnia 20-go listopada r. b. pod adresem Komitetu Fundacji: Warszawa, Wilcza 9A.

Pisma zapieczętowane. Opierając się na § 2 statutu Związku Przemysłu Chemicznego R. P. (Warszawa, Czackiego 1), Zarząd na posiedzeniu w dniu 30 lipca 1936 r. zadecydował przyjmowanie *pism zapieczętowanych* których celem ma być umożliwienie ustalania pierwszeństwa pomysłów w zakresie chemji czystej i stosowanej oraz pokrewnych działów nauki i wytwórczości przemy-

słowej. Zasady działania instytucji *pism zapieczętowanych* są następujące:

REGULAMIN

instytucji *pism zapieczętowanych*.

1) *Pisma zapieczętowane* przyjmuje Związek Przemysłu Chemicznego, zobowiązując się do przechowywania ich w warunkach bezpieczeństwa i poufności, stosując w tym kierunku jaknajdalej idące środki ostrożności.

2) *Pisma zapieczętowane* są przechowywane w zasadzie przez lat 10, po czym następuje ich otwarcie, ewentualnie opublikowanie, jeżeli autor nie postanowi inaczej (punkt 3 regulaminu).

3) Autor, jako jedyny właściciel *pisma zapieczętowanego*, może je wycofać w każdej chwili, zalecić jego otwarcie, przed upływem okresu 10-letniego, lub zażądać dalszego przechowywania po upływie wymienionego okresu, aż do odwołania.

4) *Pismo zapieczętowane* powinno być złożone w Związku przez autora — osobiście lub przez osobę upoważnioną na piśmie, lub też przesłane listem poleconym. Opis pomysłu powinien być umieszczony w kopercie zaopatrzonej w imię, nazwisko i adres autora, oraz tytuł pomysłu (lub godło); koperta powinna być zapieczętowana pieczętką lakową autora. Koperta pierwsza (wewnętrzna) zostaje włożona do drugiej koperty (zewewnętrznej) opieczętowanej lakowymi pieczętkami Związku, oraz prywatną pieczętką lakową Dyrektora Związku lub jego zastępcy.

Na kopercie zewnętrznej wpisane zostaje imię, nazwisko i adres autora, numer kolejny, data złożenia pisma w Związku, ewentualnie godło, co potwierdza własnoręcznym podpisem Dyrektor Związku lub jego zastępca.

Związek wydaje potwierdzenie złożenia pisma *zapieczętowanego* autorowi lub osobie przezeń upoważnionej, lub też przesyła odnośny dowód listem poleconym, pod adresem wskazanym przez autora.

Związek prowadzi specjalną księgę dla protoklearnego rejestrowania, według kolejnych numerów złożonych *pism zapieczętowanych* prokół podpisuje Dyrektor Związku lub jego zastępca oraz składający *pismo zapieczętowane* lub jeden z członków Zarządu Związku upoważniony przez Prezydium. W najbliższym numerze organu Związku, ukazującym się po złożeniu pisma *zapieczętowanego* Związek zamieszcza notatkę, stwierdzającą fakt złożenia pisma, z kolejnym numerem, imieniem i nazwiskiem autora oraz ewentualnym tytułem pomysłu lub godłem.

5) Tytułem zwrotu kosztów manipulacyjnych, przechowywania i ewentualnej publikacji pobiera Związek od każdego złożonego pisma *zapieczętowanego*.

zł. 50 od osób prawnych (przedsiębiorstw, instytucyj itd.),

zł. 10 od osób fizycznych.

Zniane wysokości powyższych opłat ustala, aż do odwołania Zarząd.

6) Treść i forma pisma *zapieczętowanego* zależy całkowicie od uznania autora. Przedmiotem pisma *zapieczętowanego* może być pomysł techniczny, koncepcja naukowa, koncepcja gospodarcza, lub spostrzeżenie historyczne, z zakresu podanego na wstępie.

7) Na piśmienne żądanie autora lub po upływie lat 10 — *pismo zapieczętowane* zostaje otwarte na najbliższym posiedzeniu Zarządu — po czym (w zależności od rezultatu zbadania przez osoby kompetentne, zaproszone przez Zarząd) Zarząd uchwała:

a) termin opublikowania tekstu w całości lub skrócie, z ewentualnym dołączeniem komentarzy, lub też

b) bezpośrednie przekazanie do specjalnego archiwum Związku.

8) Śmierć autora nie przerywa ustalonego w punkcie 2 niniejszego regulaminu okresu 10-ciolecia przechowywania przez Związek pisma *zapieczętowanego*, chyba że autor przy złożeniu pisma zadysponował inaczej.

9) Z tytułu podjęcia się przechowania pisma *zapieczętowanego* Związek nie ponosi żadnej odpowiedzialności prawnej, w razie uszkodzenia, zaginięcia, zniszczenia lub naruszenia jego poufności — jeżeli fakty te zostały spowodowane okolicznościami od Związku niezależnymi. Ponadto Związek nie przyjmuje na siebie zobowiązania zaspewnienia autorowi na drodze urzędowej, uzyskania prawa pierwszeństwa dla jego pomysłu.

10) Z samego faktu złożenia pisma *zapieczętowanego* wynika, że autorowi znane są przepisy niniejszego regulaminu.

V Międzynarodowy Kongres Techniczno-Chemiczny Przemysłów Rolniczych, odbędzie się 12 — 17 lipca

1937 r. w Scheveningen w Holandji pod protektoratem Królowej, ministra Dr. H. Colijna i innych wysokich osobistości. Komitetowi naukowemu prezyduje Prof. Dr. inż. G. van Iterson Jr. Kongres obradować będzie w następujących Działach, Grupach i Sekcjach: Dział I ogólnonaukowy: Sekcje 1) biologia, 2) analiza; Dział II rolniczy: Sekcje 3) gleboznawstwo, zastosowanie nawozów, rośliny pastewne, 4) rośliny przemysłowe a) klimatu umiarkowanego, b) podzwrotnikowego, 5) choroby i pasożyty roślin przemysłowych; Dział III przemysłowy: Grupa I *cukrownictwo*; Sekcje: 6) cukier z buraków, 7) z trzciny cukrowej, 8) rafinowanie cukru; Grupa II, *przemysł fermentacyjny*: Sekcje: 9) spirytus, 10) wódki, 11) wino, 12) słodownictwo i piwowarstwo, 13) wina i soki owocowe fermentowane; Grupa III *przemysł spożywczy*, Sekcje: 14) mąka, chleb, kasze, makaron, 15) mączki, krochmal, glukoza, 16) mleko, masło, sery; 17) czekolada, pieczywo trwałe, 18) tłuszcze, 19) przemysł owocowy i warzywny. Dział IV społeczny. Sekcje: 20) wody odpływowe, 21) statystyka i sprzedaż, 22) propaganda.

Oficjalnym delegatem z Polski jest profesor Kazimierz Smoleński (Warszawa, Krakowskie Przedmieście 7, Instytut Przemysłu Cukrowniczego) do którego należy się zwracać w sprawie udziału w Kongresie.

Uruchomienie Ekspozytury Biura Pośrednictwa Pracy Funduszu Pracy przy Związku Chemików Polskich.

Na podstawie porozumienia z Funduszem Pracy otwarta została z dn. 1 października 1936 r. przy Związku Chemików Polskich w Warszawie, ul. Marszałkowska 83 Ekspozytura Biura Pośrednictwa Pracy Funduszu Pracy. Ekspozytura powyższa zasięgiem swego działania obejmuje teren całej Rzeczypospolitej, oraz wszystkich chemików zamieszkałych na terenie Polski. Pomiędzy Ekspozyturą Funduszu Pracy, a Związkiem Chemików Polskich ustalona została ścisła kolaboracja, w wyniku której wszystkie sprawy dotyczące zatrudnienia chemików zostały skupione w jednej instytucji.

Równocześnie istniejące dotychczas przy Zarządzie Głównym Związku Chemików Polskich Biuro Pośrednictwa Pracy, uległo reorganizacji i otrzymało nazwę: Społeczne Biuro Pośrednictwa Pracy przy Zw. Ch. P. Wydzielone zostało ono w jednostkę autonomiczną i objęło zasięgiem nowej działalności nie tylko chemików zrzeszonych w Zw. Ch. P., lecz wogóle wszystkich chemików. Stanowić ono będzie, do chwili istnienia przy Zw. Ch. P. Ekspozytury Funduszu Pracy, łączność w jedną całość. Do zakresu działalności Społecznego Biura Pośrednictwa Pracy należeć będą nie tylko sprawy zdobywania i obsadzania wolnych posad, lecz również całokształt spraw związanych z zatrudnieniem chemików. Społeczne Biuro Pośrednictwa Pracy przy Związku Chemików Polskich spełnia wszystkie swoje czynności bezinteresownie. Wydatki związane z jego utrzymaniem pokrywa ze swoich funduszy Zarząd Główny Związku Chemików Polskich.

Kierownikiem Społecznego Biura Pośrednictwa Pracy pozostaje kol. mgr. K. Sporyńska. Kierownik Ekspozytury Funduszu Pracy p. Olszewski. Biuro jest czynne codziennie 9 — 11, a nadto w środy 18 — 20. Adres Biura: W-wa, Marszałkowska 83, m. 4.