

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO  
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIV

5 MARCA 1930

ZESZYT 5

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

## Działanie prądu zmiennego o wysokim napięciu na naturalne emulsje solankowo-ropne.

L'action du courant alternatif de haute tension sur les émulsions naturelles des eaux salines et de pétrole.

Stanisław STARZEWSKI

Laboratorium technologii nieorganicznej i elektrochemji Politechniki Lwowskiej.

(Nadeszło 30 listopada 1929).

### 1. Cel pracy.

Odwadnianie emulsji solankowo-ropnej posiada duże znaczenia praktyczne, to też zagadnieniu temu poświęcono wiele pracy, której rezultatem był szereg patentów, mających zastosowanie w przemyśle naftowym. Metody rozdzielania emulsji solankowo-ropnej dają się ująć w trzy grupy: elektryczne, chemiczne i mechaniczne (centryfugowanie). Nas zajmować będą tylko metody elektrycznego rozdzielania.

Rozdzielić emulsję solankowo-ropną prądem można w dwojaki sposób: albo prądem zmiennym, albo stałym (kataforeza). Jeden i drugi sposób ma zastosowanie w amerykańskim przemyśle naftowym. Według metody Cottrella<sup>1)</sup>, rozdziela się emulsję solankowo-ropną prądem zmiennym wysokiego napięcia (11.000V) metodą zaś opatentowaną przez Seiberta i Brady'ego<sup>2)</sup> rozdziela się emulsję solankowo-ropną kataforetycznie (napięcie 250 do 600V i natężenie wahające się od paru mili amperów do 10 A).

Zadaniem pracy niniejszej jest scharakteryzowanie zjawiska koagulacji wysokoprocentowej emulsji solankowo-ropnej polskiego zagłębia naftowego prądem wysokiego napięcia w celu zorientowania się, czy do odwodnienia tych emulsyj nadaje się metoda Cottrella.

### 2. Literatura przedmiotu.

Elektryczne odwadnianie emulsji solankowo-ropnej metodą Cottrella polega na tem,

<sup>1)</sup> William Clayton: „Die Theorie der Emulsionem u. der Emulgierung“.

że cząsteczki wody (faza zawieszona) emulsji umieszczonej w polu elektrycznym podlegają „elektrostatycznym siłom, zależnym od potencjału i stałych dielektrycznych obu faz emulsji, które to siły powodują łączenie się drobnych cząsteczek w krople”<sup>1)</sup>, dające się oddzielić od ropy przez odstawanie względnie centryfugowanie. Zjawisko to tłumaczy się w sposób następujący:

Emulsję solankowo-ropną wyobrażamy sobie w postaci całego szeregu drobnych elektrycznych kondensatorów, w których cząsteczki solanki są elektrodami, faza zaś olejowa działa jako dielektryk. Pod wpływem zmiennego pola elektrycznego o wysokim napięciu, cząsteczki wody, względnie solanki, zaczynają zlewać się w coraz większe krople. W. G. i H. C. Eddy<sup>2)</sup>, którzy zajmowali się wyjaśnieniem mechanizmu procesu Cottrella, robili badania zapomocą mikrokinematografu. Ich zdjęcia filmowe pokazują, że w czasie działania prądu o wysokim napięciu tworzą się łańcuszki z zawieszonych w ropie kuleczek wody, zmieniające się na większe, silnie wydłużone krople.

Wyjaśnienie wyżej opisanych zjawisk z punktu widzenia elektrycznego daje praca Kuczyńskiego<sup>2)</sup>: „O niektórych zjawiskach w polu elektrycznym i magnetycznym”, której streszczenie autor wymienionej pracy podał w następującym ustępie:

<sup>1)</sup> W. G. i H. C. Eddy. J. Ind. Eng. Chem. 31 1016. (1921).

<sup>2)</sup> T. ad. Kuczyński. Przemysł Chem. 6 i 7 167 (1929).

„Badanie zachowania się emulsyj w polu elektrycznym szybko zmiennym wykonane pod mikroskopem pozwoliło na pewne wyjaśnienia metod koagulacji prądami zmiennymi emulsji tak wody w oleju, jak też i odwrotnej. Stwierdzono następujące zjawiska:”

„Kuleczki emulsji deformują się w polu elektrycznym i tworzą łańcuszki równoległe do linii sił. Przy emulsjach typu woda w oleju, skutkiem zetknięcia się kuleczek ze sobą następuje koagulacja, czyli łączenie się poszczególnych członków łańcuszka. Skutkiem tego łańcuszki przewodzą prąd, wykazując charakterystyczne odpychanie się od siebie. Przy emulsjach typu olej w wodzie łańcuszki nie koagulowały się”.

Pod wpływem pola elektrycznego następują w emulsjach zmiany koncentracyjne i to w tym sensie, że kropelki wody zagęszczają się w miejscach najsilniejszego pola, w emulsjach odwrotnych kuleczki oleju w miejscach najsłabszego pola. Ogólnie zaś zauważono, że każda nierównomierność pola elektrycznego powoduje wędrówkę w myśl tendencji do zwiększania pojemności kondensatora”.

Rozdzielaniu emulsji nisko-procentowej prądem wysokiego napięcia poświęcona jest praca Pawlikowskiego<sup>1)</sup> p. t. „Rozdzielanie emulsji prądem zmiennym wysokiego napięcia”. Celem tej pracy było „zbadanie, jakie względy wpływać mogą na lepsze lub gorsze zbijanie, nie biorąc pod uwagę czynników wynikających z natury i rodzaju samej emulsji”. Badania te przeprowadzono na emulsji kwasu siarkowego w surowej naftcie. Rezultatem pracy Pawlikowskiego było stwierdzenie, że warunkiem szybkiej koagulacji emulsji jest nierównomierność pola elektrycznego. W miejsce największego zagęszczenia linii sił pola elektrycznego są wciągane kropelki emulsji i tam przede wszystkim ulegają koagulacji. Tylko w pewnych wypadkach, bardzo uproszczonych, udało się znaleźć optimum warunków deformacji pola, czy to przez zastosowanie szczelin, czy też nawiercenie otworków o różnej średnicy w elektrodach. Znalaziono dalej, że rezultat koagulacji jest funkcją użytego napięcia i wyjaśniono to zjawisko, stwierdzając, że przy elektrodach może następować także wtórnie rozpylanie skoagulowanej już fazy rozproszonej”.

Praca niniejsza jest właściwie dalszym ciągiem pracy Pawlikowskiego. Różnica polega na tem, że badania Pawlikowskiego przeprowadzone były na emulsji nisko-procentowej, natomiast niniejsze badania przeprowadzono na naturalnej emulsji solankowo-ropnej, co w znacznym stopniu komplikuje sprawę, gdyż w grę wchodzi przebiecia elektryczne wewnątrz emulsji, oraz temperatura emulsji, mająca bardzo duży wpływ na jej lepkości, a tem samem ułatwiająca, względnie utrudniająca proces koagulacji.

### 3. Emulsja solankowo-ropna.

W doświadczeniach posługiwałem się emulsją solankowo-ropną z szybu „Kujawy II.” w Boryslawiu, o zawartości 50% wody jako fazy zawieszonyj. Skład chemiczny solanki zawartej w tej emulsji podaje Wólk w pracy swojej p. t. „Charakterystyka zmian przewodnictwa elektrycznego naturalnej, ujednostajnionej w aparacie homogenizacyjnym Hurela emulsji ropnej z szybu „Kujawy II.” w Boryslawiu”. Przed doświadczeniem, emulsję podgrzaną przepuszczano przez sito celem oddzielenia grubszych zanieczyszczeń mechanicznych i wypełniano nią aparat. Emulsja ta, nie we wszystkich swoich partjach czerpanych z beczki, zachowywała się jednakowo pod prądem. Na jedną część emulsji dawało się nałożyć napięcie 11.000V (mierzone na pierwotnym uzwojeniu transformatora) nawet przy odległości elektrod równej 1 cm, nałożenie zaś takiego napięcia na drugą partję emulsji było wręcz niemożliwe nawet przy 50 cm odległości elektrod. Emulsję pierwszą oznaczać będę znakiem  $E_1$ , emulsję zaś drugą znakiem  $E_2$ .

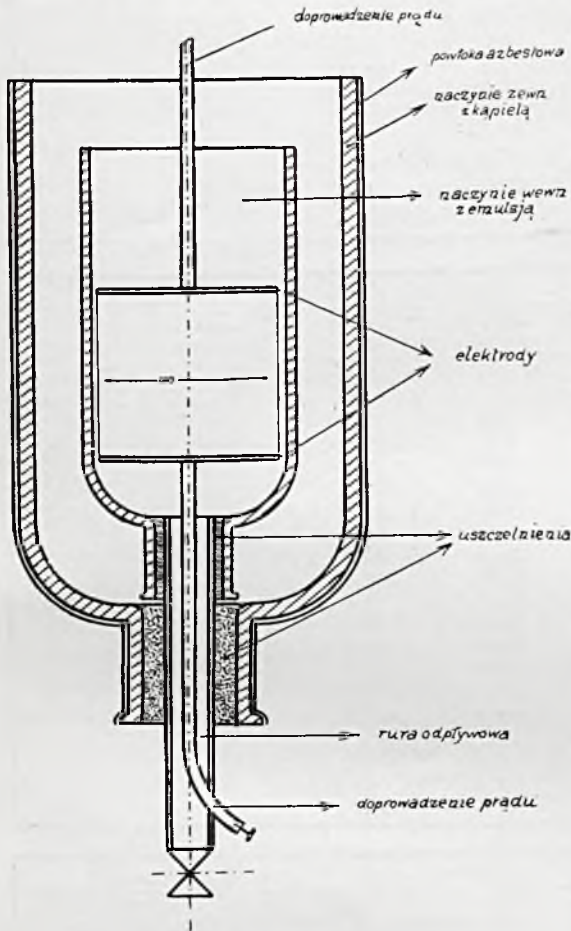
### 4. Metoda porównawcza.

Ropę podgrzaną tak, żeby była lekko płynną (45°) odwirowywałem w naczyniach kalibrowanych na wirówce poruszanej motorem elektrycznym. Ilość obrotów wirówki = 2.000 na minutę. Czas odwirowywania 10 min. Wirówka nie posiadała urządzenia termostatycznego. Tą drogą znalazłem, że z badanej emulsji solankowo-ropnej wydziela się przy 45° 18—21% czystej solanki i tę ilość przyjąłem za podstawę do określenia ilości wydzielonej z emulsji solanki pod wpływem działania prądu. Postępy koagulacji po wpływie prądu kontrolowałem także badaniami mikroskopowemi.

<sup>1)</sup> Stefan Pawlikowski. Przemysł Chem. 12, 501 (1928).

5. Aparatura.

Wszystkie pomiary wykonano w aparacie o zasadniczej konstrukcji aparatu używanego do pomiarów w pracy Pa w l i k o w s k i e g o, dołączając jedynie do niego urządzenie termostaticzne. Elektrody miedziane o średnicy 11 cm nawiercono 81 otworkami o średnicy 2.5 mm. Pozostałe szczegóły aparatury podaje rysunek 1.



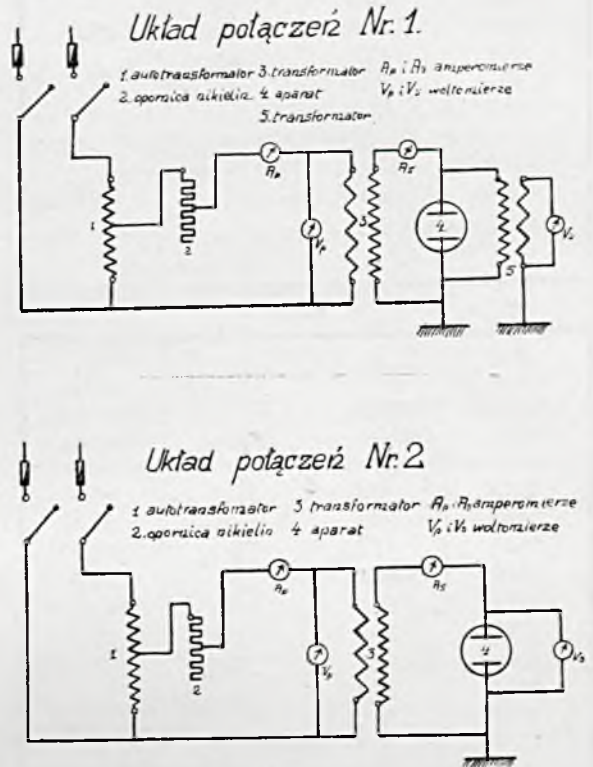
Rys. 1.

6. Część doświadczalna.

a) Doświadczenia przeprowadzone na emulsji  $E_1$ . Pierwsza część pomiarów poświęcona była rozwiązaniu zagadnienia natury elektrycznej. Chodziło mianowicie o wykazanie, jakim jest stosunek natężenia prądu płynącego przez emulsję, do różnicy potencjałów na elektrodach.

Badania te przeprowadzono, poddając emulsję przy różnych temperaturach i różnym odstępnie elektrod najpierw rosnącym, a potem malejącym napięciem. Układ połączeń przy tych pomiarach podaje rysunek 2. Skoro przy układzie połączeń nr. 1 okazało się, że spadek na-

pięcia na elektrodach jest bardzo znaczny i dochodzi do około 500 V/cm, wtedy zastosowano układ połączeń nr. 2. t. zn. usunięto transformator napięciowy mierniczy za aparatem, oznaczony w ukł. 1 cyfrą 5, a w jego miejsce włączano wprost woltomierze ze skalami do 1000 V 2000 V i 5000 V.



Rys. 2.

Rezultaty tych pomiarów ujęto w następujące zestawienia i wykresy:

Zestawienie dla krzywej $K_1$ . Rysunek 3.			
Część krzywej dla napięcia rosnącego		Część krzywej dla napięcia malejącego	
Wolty	Miliampery	Wolty	Miliampery
300	8,0	900	42,1
480	15,6	825	38,4
585	20,4	755	32,4
700	27,0	545	20,4
790	32,4	420	16,8
900	37,5	290	9,62
1000	43,85		

U w a g i

1. Odstęp elektrod 12 cm.
2. Temperatura 42°.
3. Pomiary robiono co 30 sek.
4. Napięcie mierzono woltomierzem  $V_s$  (układ połączeń nr 2).
5. Natężenie mierzono amperomierzem  $A_s$ .

Zestawienie dla krzywej $K_2$ . Rysunek 4.			
Część krzywej dla napięcia rosnącego		Część krzywej dla napięcia malejącego	
Wolty	Miliampery	Wolty	Miliampery
445	15,6	940	41,7
590	20,4	900	39,36
715	27,0	795	33,0
810	32,4	700	27,6
900	37,8	585	21,6
925	42,1	460	15,0
936	42,3	310	6,0
1000	43,85	100	0,0

U w a g i

1. Odstęp elektrod 12 *cm*.
2. Temperatura 40°.
3. 4. i 5. jak dla  $K_1$ .

Zestawienie dla krzywej $K_5$ . Rysunek 7.			
Część krzywej dla napięcia rosnącego		Część krzywej dla napięcia malejącego	
Wolty	Miliampery	Wolty	Miliampery
1000	18,0	957	55,2
1100	31,2	800	54,0
900	36,0	500	43,2
900	41,0	150	18,0
750	33,8		
1100	54,0		
1200	58,7		
1300	61,0		

U w a g i:

1. Odstęp elektrod 11 *cm*.
2. Temperatura 51°.
3. 4. i 5. jak dla  $K_1$ .

Zestawienie dla krzywej $K_3$ . Rysunek 5.			
Część krzywej dla napięcia rosnącego		Część krzywej dla napięcia malejącego	
Wolty	Miliampery	Wolty	Miliampery
1015	19,2	1715	95,0
1460	32,4	1650	87,6
1810	44,5	1557	78,2
1810	49,3	1400	62,5
1755	55,3	1270	52,9
1745	58,4	1112	51,7
1745	61,9	318	19,2
1810	73,3		
1755	80,6		
1745	92,6		

U w a g i:

1. Odstęp elektrod 11 *cm*.
2. Temperatura 43°.
3. 4. i 5. jak dla  $K_1$ .

Zestawienie dla krzywej $K_6$ . Rysunek 8.			
Część krzywej dla napięcia rosnącego		Część krzywej dla napięcia malejącego	
Wolty	Miliampery	Wolty	Miliampery
0	13,2	2600	84,0
636	32,4	2410	77,5
1270	46,3	2220	72,0
1270	54,0	2030	68,5
1430	60,0	1910	65,0
1750	64,3	1270	38,5
1910	67,3	10	13,0
2030	68,5		
2540	78,0		
2860	84,0		
2860	90,0		
2920	92,5		

U w a g i

1. Odstęp elektrod 30 *cm*.
2. Temperatura 50°.
3. 4. i 5. jak dla  $K_1$ .

Zestawienie dla krzywej $K_4$ . Rysunek 6.			
Część krzywej dla napięcia rosnącego		Część krzywej dla napięcia malejącego	
Wolty	Miliampery	Wolty	Miliampery
1590	6,0	349,8	54,60
1755	20,4	0,0	39,6
1590	20,0		
1876	33,0		
1417	48,6		
1590	54,0		
1112	56,4		
954	62,4		

U w a g a:

1. Odstęp elektrod 12 *cm*.
2. Temperatura 60°.
3. 4. i 5. jak dla  $K_1$ .

Zestawienie dla krzywej $K_7$ . Rysunek 9.			
Część krzywej dla napięcia rosnącego		Część krzywej dla napięcia malejącego	
Wolty	Miliampery	Wolty	Miliampery
2220	19,2	2920	84,0
2540	36,0	2670	78,0
2540	43,2	2480	72,0
2800	51,7	2160	53,0
2670	57,7	1910	43,2
2600	60,0	1430	36,0
2690	65,0	1270	31,2
2730	67,3		
2670	68,5		
2540	72,0		
2920	78,0		
3430	84,0		
3490	90,0		
2430	91,5		

U w a g i

1. Odstęp elektrod 40 *cm*.
2. Temperatura 70°.
3. 4. i 5. jak przy  $K_1$ .

Pomiary, na podstawie których wykreślono krzywe  $K_6$  i  $K_7$ , zrobiono w rurze długości 60 cm, średnicy 3,5 cm z dwiema przesuwalnymi elektrodami o średnicy 2,7 cm. Układ połączeń nr. 2.

Analiza powyżej przedstawionych wykresów nasuwa następujące uwagi:

Przy odstępach elektrod 11 i 12 cm, wzrost natężenia prądu przechodzącego przez emulsję do wzrostu napięcia na elektrodach pozostaje początkowo w stosunku liniowym. Wskazują na to krzywe  $K_1$  i  $K_2$ . Przy napięciu 1800 V (krzywa  $K_3$ ), 1600 V (krzywa  $K_4$ ), i 1000 V (krzywa  $K_7$ ), następuje nagle stromo ku górze załamanie się krzywych, co świadczy o wzmagającym się, nieproporcjonalnie do napięcia, natężeniu prądu, przepływającego przez emulsję. To wzmocnienie się prądu musi być następstwem przebieć elektrycznych we wnętrzu emulsji między poszczególnymi kuleczkami solanki. Przebiecia te zaczynają występować w coraz to większych ilościach, począwszy od pewnych napięć granicznych.

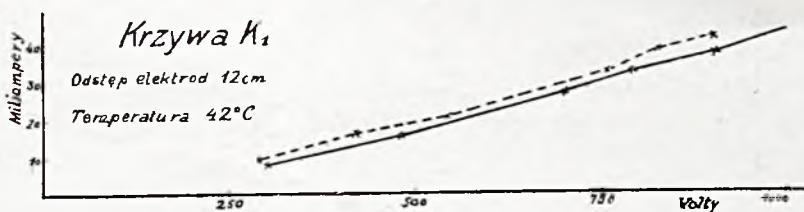
Przy odstępach elektrod 30 i 40 cm (krzywe  $K_6$  i  $K_7$ ) daje się zauważyć to samo. Jednakże tutaj załamanie krzywej występuje dopiero przy napięciach ponad 2000 V.

Z rozważań powyższych można wysnuć następujące wnioski:

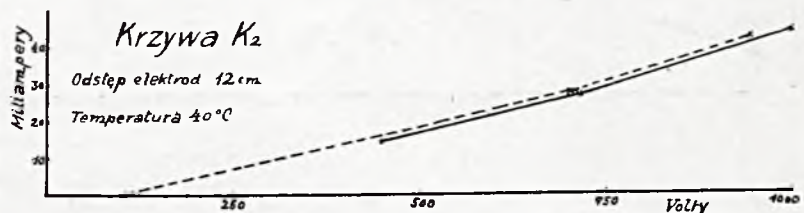
Dla danego odstępu elektrod i danej emulsji solankowo-ropnej istnieje pewne określone napięcie, przy którym zaczynają występować przebiecia wewnątrz emulsji w ilości bardzo znacznej. W miarę, jak natężenie prądu rośnie, nałożenie wyższych napięć na emulsję staje się coraz trudniejsze.

Zauważyć tutaj należy, że wszystkie te dane obowiązują indywidualnie dla emulsji o ściśle określonym składzie i zmieniają się wraz ze zmianą własności emulsji.

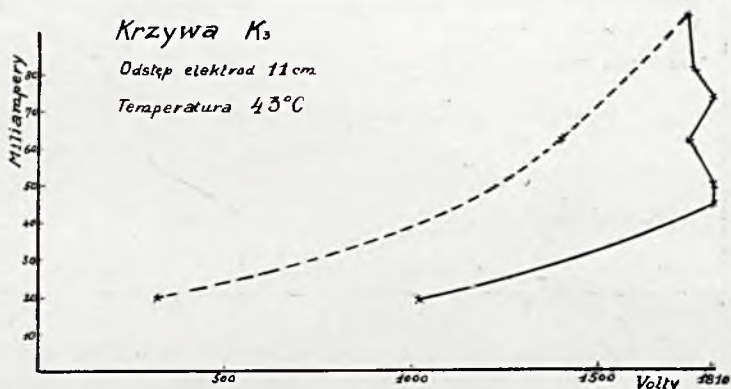
A teraz nasuwa się pytanie, jaki wpływ ma temperatura na występowanie przebieć? Czy



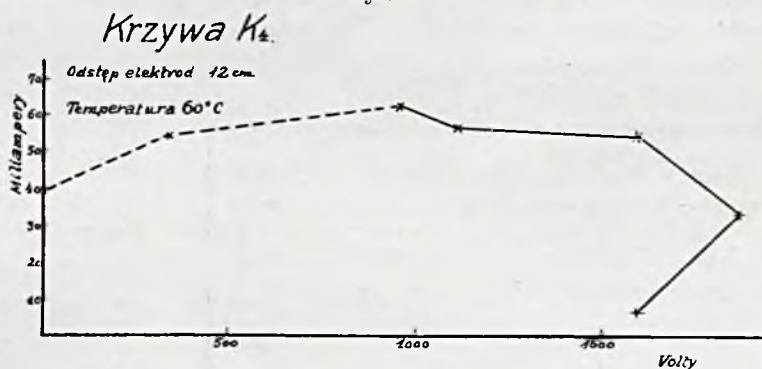
Rys. 3.



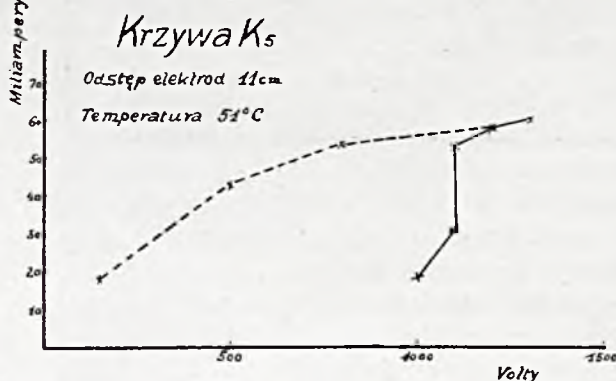
Rys. 4.



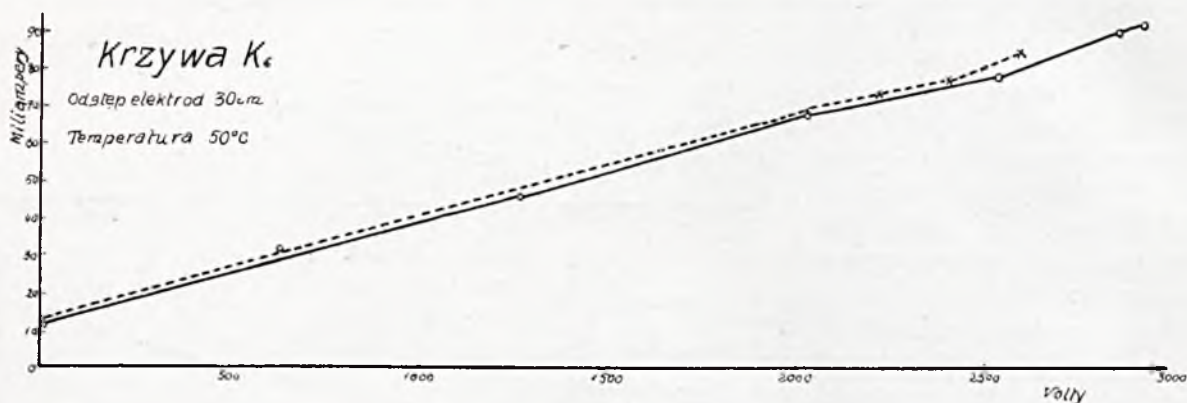
Rys. 5.



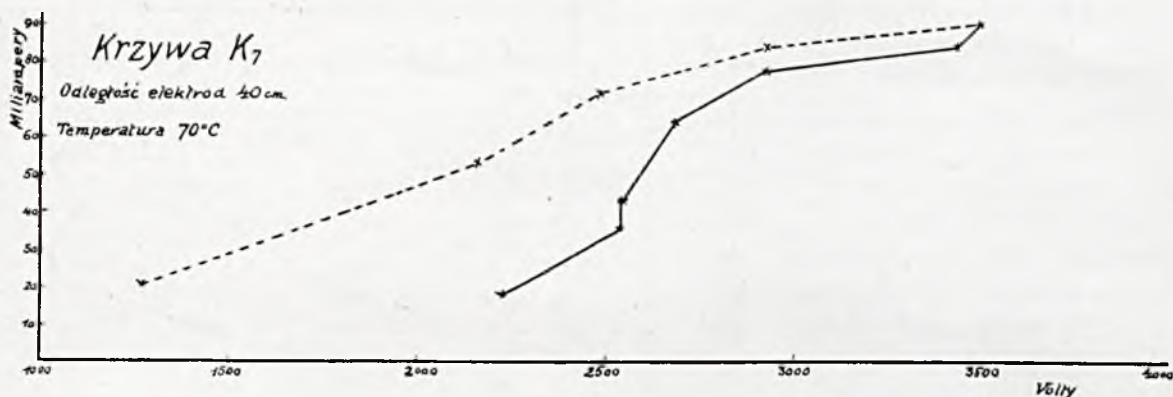
Rys. 6.



Rys. 7.



Rys. 8.



Rys. 9.

podniesienie temperatury emulsji powoduje szybsze załamanie się krzywej? Poniższe zestawienie nie uprawnia nas niestety do dania pozytywnej odpowiedzi.

Temperatura	Szczytowe napięcie	Szczytowe natężenie	Krzywa
40°	1000 V	43,85 m.A	$K_2$
42°	1000 „	43,85 „	$K_1$
43°	1810 „	92,6 „	$K_3$
51°	1300 „	61,0 „	$K_5$
55°	2920 „	92,5 „	$K_6$
60°	1876 „	62,4 „	$K_4$
70°	3490 „	91,5 „	$K_7$

Natomiast krzywe  $K_3$ ,  $K_1$  i  $K_5$  pozwalają służyć tylko pewne przypuszczenia. I tak krzywa  $K_3$  dla temperatury 43°, ma punkt załamania przy 1810 V, krzywa  $K_4$  wykreślona dla temperatury 60°, ma punkt załamania przy 1590 V, krzywa  $K_5$  dla temperatury 51° załamuje się przy 1000 V. Można więc przypuszczać, że im wyższa temperatura emulsji, tem szybciej

występują przebicia, co tłumaczy się zmniejszeniem się lepkości emulsji.

Wszystkie powyższe wykresy składają się z dwu części: części krzywej, wyobrażającej zmianę natężenia prądu płynącego przez emulsję w miarę, jak wzrasta napięcie na elektrodach (część krzywej wykreślona linią ciągłą) i części krzywej, charakteryzującej zmianę natężenia w miarę jak na elektrody nakładamy coraz to mniejsze napięcia (linia kreskowana). Obie gałęzie krzywych nie nakrywają się, dając w ten sposób obraz zmian zachodzących w emulsji w czasie działania na nią pola elektrycznego.

Następna serja doświadczeń na emulsji  $E_1$  miała za zadanie znalezienie optymalnych warunków dla odwodnienia tej emulsji działaniem prądu. Doświadczenie te sprowadzono do ustanowienia następujących zależności: 1) ilość wydzielonej solanki w zależności od odstepu elektrod, 2) ilość wydzielonej solanki w zależności od czasu działania prądu i 3) ilość wydzielonej solanki w zależności od temperatury emulsji.

Zależność pierwszą charakteryzuje następujące zestawienie i przynależny do niego wykres (rysunek 10):

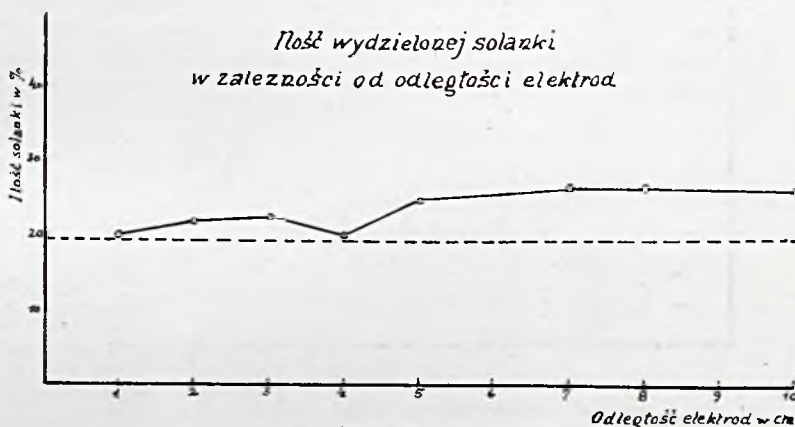
Ilość wydzielonej prądem solanki w zależności od odległości elektrod					
Temperatura emulsji 42,5°					
Napięcie mierzone na pierwotnym uzwojeniu transformatora	Napięcie na elektrodach	Natężenie prądu płynącego przez emulsję	Czas działania prądu	Odstęp elektrod w cm.	Procent wydzielonej solanki
11.000 V	1755-1800 V	56 mA	10 min	1	19
				2	22
				3	22,4
				4	20
				5	25
				6	15
				7	26,6
				8	26,6
				9	15
				10	26,0

Pozioma linja kreskowa na powyższym wykresie i na dwóch następnych odpowiada ilości 19% solanki wydzielonej z emulsji na wirownicy przed poddaniem jej działaniu prądu.

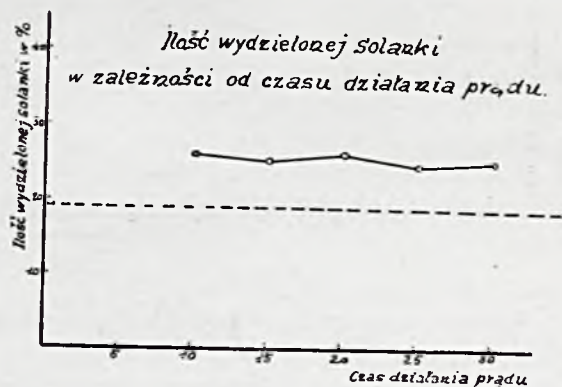
Krzywa, przedstawiająca zależność wydzielonej prądem ilości solanki od odległości elektrod, nie posiada wybitnego maksimum. Ilość wydzielonej prądem solanki jest zaledwie o 6—7% większa od ilości wydzielonej przed działaniem prądu. Z powyższego doświadczenia można wysnuć następujące uwagi:

Przy małych odległościach elektrod od 1-4 cm nie ma żadnej różnicy w ilościach wydzielonej solanki przed i po działaniu prądu. Różnica ta występuje dopiero od odległości elektrod równej 5 cm. Oznaczałoby to, że dopiero przy 5 cm odległości elektrod, ilość przebieć we wnętrzu emulsji staje się mniejszą i umożliwia łączenie się poszczególnych łańcuszków w większe krople solanki. Dlaczego jednak ilość wydzielonej prądem solanki jest stosunkowo nieznaczna, w porównaniu z ilością wydzieloną przed działaniem prądu? Jako powód należy przyjąć przepływ prądu przez utworzone między elektrodami łańcuszki solanki. Że tak jest istotnie, tego dowodem fakt, że czas działania prądu na emulsję nie ma wpływu na ilość wydzielonej prądem solanki. Ilustruje to poniższe zestawienie i wykres (rysunek 11):

Dalsze doświadczenia dotyczyły zależności ilości wydzielonej solanki od temperatury emul-



Rys. 10.

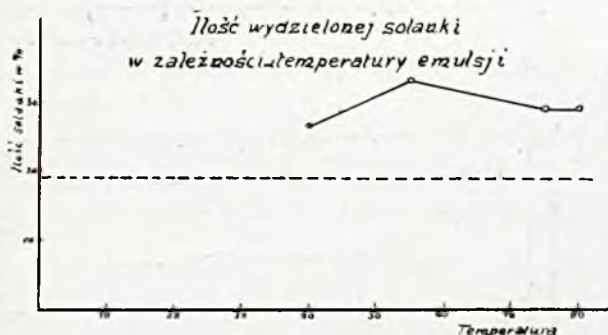


Rys. 11.

sji. Poniższe zestawienie i wykres stwierdzają, że dla emulsji  $E_1$  istnieje optymalna temperatura (55°), przy której wydziela się działaniem prądu maksimum solanki. Te wyniki eksperymentu są zgodne ze spostrzeżeniami Cottrella, który stwierdził, że optymalna temperatura solankowo-ropnych emulsyj amerykańskich, poddawanych rozbijaniu w jego aparatach, waha się w granicach od 56° do 82°.

Wpływ czasu działania prądu na ilość wydzielonej solanki					
Temperatura emulsji 55°					
Napięcie mierzone na pierwotnym uzwojeniu transformatora	Napięcie na elektrodach	Natężenie prądu płynącego przez emulsję	Odstęp elektrod w <i>cm</i>	Czas działania prądu	Procent wydzielonej solanki
11.000 V	1800 V	55 mA	7 cm	10 min	26
				15 ..	25
				20 ..	26,4
				25 ..	24,9
				30 ..	25,2

Wpływa temperatura na ilość wydzielonej solanki. Rysunek 12.					
Odstęp elektrod	Czas działania prądu	Napięcie na pierwotnym uzwojeniu transformatora	Natężenie prądu płynącego przez emulsję	Temperatura	Procent wydzielonej solanki
7 cm	10 min	11.000 V	50,4 mA	40°	26,6
			52,0 ..	55°	33,0
			56,0 ..	75°	29,0
			56,0 ..	80°	29,0



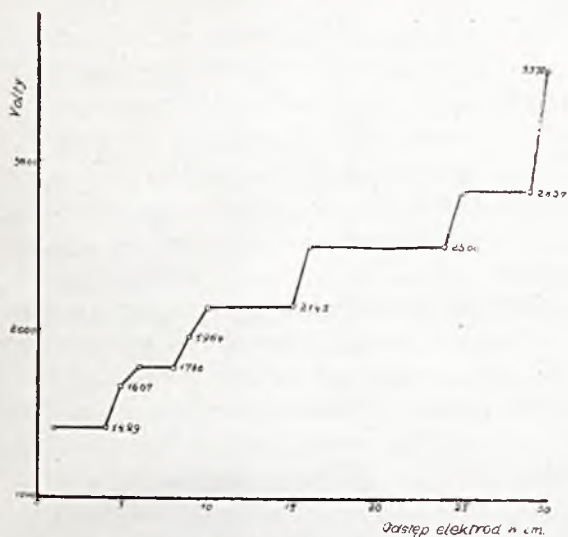
Rys. 12.

Istnienie temperatury optymalnej przy koagulacji solanki potwierdza przypuszczenie wyrażone przy omawianiu krzywych, charakteryzujących stosunek natężenia prądu płynącego przez emulsję do napięcia nałożonego na elektrody, że wzrost temperatury emulsji powoduje gwałtowne załamanie się krzywych ku górze, gdyż w wyższej temperaturze emulsja jest mniej lepka, łatwiej przeto mogą występować przebiecia, a znowu obfite występowanie przebiecia utrudnia koagulację solanki. Dlatego przekroczenie temperatury optymalnej ku górze powoduje zmniejszenie się ilości wydzielonej solanki.

Rozwinięcie powyżej opisanych doświadczeń niestety nie mogło być skuteczniejsze, gdyż nagle charakter emulsji uległ zmianie. Chociaż świeża partja zaczerpnięta z beczki wykazywała taką samą zawartość wody, co dotychczasowa, jednakże zachowanie się jej pod prądem było odmienne. Tę część emulsji solankowo-ropnej określiłem już poprzednio nazwą  $E_2$ .

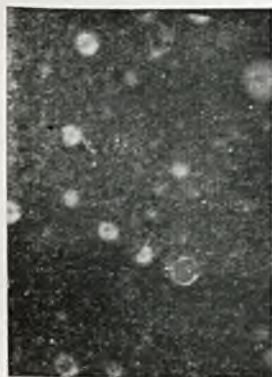
b). Doświadczenia przeprowadzone na emulsji  $E_2$ . Charakterystyczną własnością tej emulsji była niemożność poddania jej działaniu napięcia 11.000 V (mierzonego na pierwotnym uzwojeniu transformatora), poniższa krzywa przedstawia w jaki sposób napięcie zmieniało się wraz z odstępem elektrod. Pomiar wykonano w temperaturze 64°. Począwszy od 13 cm odległości elektrod, pomiary robiono w tej rurze, co doświadczenia przy wykreśleniu krzywych  $K_6$  i  $K_7$ . Nawet przy odstępach elektrod równym 45 cm, występowały przebiecia wewnątrz emulsji, widoczne w postaci iskier, przebiegających w emulsji od jednej do drugiej elektrody. (Rysunek 13).





Rys. 13.

Emulsja  $E_2$  uległa koagulacji nawet przy odległości elektrod 4 cm, ale skonstatować to się dało jedynie pod mikroskopem (załączony poniżej rysunki 14 i 15). Na wirownicy znaczniejszych zmian w ilości wydzielonej soli nie zauważono.



Rys. 14.

Emulsja  $E_2$  przed działaniem prądu.



Rys. 15.

Emulsja  $E_2$  pod działaniu prądu. Odstęp elektrod 5 cm.

## 7. Streszczenie wyników pracy.

Doświadczenia nad działaniem prądu zmiennego o wysokim napięciu na wysokoprocen-towe naturalne emulsje solankowo-ropne pozwoliły wyjaśnić dla pewnej określonej emulsji występowania przebieg w wnętrzu jej i wpływ ich na koagulację.

Stwierdzono, że przebiecia występują tem liczniej, im mniejszy jest odstęp elektrod, im wyższe napięcie na elektrodach i im wyższa temperatura emulsji. Wielki wpływ wywierają tu także własności samej emulsji.

Koagulacja fazy zawieszony jest tem szybsza i dokładniejsza, im mniej występuje przebieg we wnętrzu emulsji, jakkolwiek częściowa koagulacja ma miejsce nawet przy bardzo obfitych przebieciach.

Dla danego gatunku emulsji musi być eksperymentalnie dobraną optymalna temperatura, w której zachodzi maksimum wydzielania soli.

W dotychczasowej jednak fazie doświadczeń nad rozbijaniem emulsji prądem zmiennym wysokiego napięcia nie udało się znaleźć takich warunków dla tego procesu, by on sam, bez użycia innych metod pomocniczych, mógł być użyty dla celów praktycznych.

Praca niniejsza wykonana została w Laboratorjum Elektrochemji na Politechnice Lwowskiej po kierownictwem Prof. Dra. T a d e u s z a K u c z y ń s k i e g o, któremu na tem miejscu składam podziękowania za wskazówki i informacje, udzielane mi w czasie pracy. Poczuję się również do obowiązku podziękowania pp. Kolegom asystentom Katedry Elektrochemji za pomoc udzieloną mi w czasie wykonywania pomiarów.

We Lwowie dnia 28 czerwca 1929 r.

## O nowej metodzie ilościowego oddzielenia cynku od magnezu.

Sur une nouvelle méthode de la séparation quantitative du zinc du magnésium.

Dr. Hugo Ludwik PIOTROWSKI.

Zakład Krystalograficzny Uniwersytetu Jana Kazimierza.

(Nadeszło 9. grudnia 1929).

Oddzielanie cynku od magnezu odbywa się zwykle według jednego ze znanych sposobów siarczkowych, przyczem siarczek cynkowy zostaje wydzielony albo w roztworze amonjalkalnym z pomocą siarczku amonowego, albo siarko-

wodorem w roztworze kwaśnym. Strącony siarczek cynku może być następnie zważony jako taki, albo zostaje przemieniony na tlenek. Wszystkie jednak sposoby oddzielenia cynku w postaci siarczku są ogromnie kłopotliwe

Trudności, które w tej metodzie powstają, dotyczą zarówno całej procedury strącania i sączenia osadu, jak też czynności spalania. Świeżo strącony siarczek cynkowy wykazuje dążność do tworzenia roztworów koloidalnych i bardzo drobnych zawiesin, wskutek czego sączenie staje się zadaniem ogromnie niewygodnym i nieprzyjemnym. Cały szereg autorów starał się metodę tę ulepszyć.<sup>1)</sup> Jednakże otrzymanie dobrze sączących się osadów jest rzeczą ogromnie trudną do zrealizowania i zależy od najrozmaitszych warunków. Niemniej kłopotliwym zadaniem jest również spalanie i ważenie osadu. Według starej metody R o s e g o spala się osobno sączek, a pozostałość po spaleniu sączka wraz z osadem zmieszana z siarką praży się w strumieniu wodoru. Szereg autorów proponuje zamianę siarczku na tlenek, ale i ta czynność jest dość kłopotliwa, gdyż siarczek nie łatwo przechodzi w tlenek i dobre wyniki otrzymuje się tylko z małymi ilościami osadu. Jak z tego widać, cały sposób oznaczania cynku w postaci siarczku jest zadaniem nadzwyczaj nieprzyjemnym, kłopotliwym i wymagającym dużo czasu.

Jeżeli idzie o oddzielenie cynku nie tylko od magnezu, ale równocześnie od metali ziem alkalicznych, to stosowanie metody siarczkowej jest konieczne. Jeżeli natomiast mamy do oddzielenia tylko cynk od magnezu, to byłoby nadzwyczaj pożądanym znaleźć inny prostszy i łatwiej dający się zrealizować sposób, aniżeli

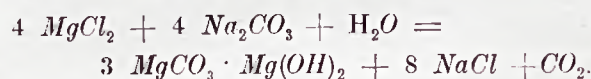
<sup>1)</sup> Starsza literatura o metodach oznaczania cynku: H. N i s s e n s o n, „Die Untersuchungsmethoden des Zinks” w „Die Chemische Analyse”, Stuttgart 1907.

Pozatem: Oznaczenie cynku siarkowodorem: S c h n e i d e r, Z. anal. Chem. **22**, 562, (1883); V o n B e r g, Z. anal. Chem. **25**, 517, (1886); F a r u p, Tids. Fysik Kemi, Nr. 15 (1907); Chem. Ztg. Rep. **32**, 85, (1908); G r u n d, Oesterr. Z. Berg - Hüttenw. **58**, 591, (1910); Chem. Zentr. I, 426 (1911); L i e b s c h u t z, Chem. News, **102**, 213 (1910); H. S c h i l l i n g, Chem. Ztg. **36**, 1352, (1912); Chem. Zentr. I, 62, (1913); B o r n e m a n n, Z. anorg. Chem. **82**, 227 (1913); T r e a d w e l l, Chem. Ztg. **38**, 1232, (1914); Z. anal. Chem. **52**, 461, (1913); F a l e s, W a r e, J. Am. Chem. Soc. **41**, 487, (1919); Chem. Zentr. IV, 992 (1919). Siarczkiem amonowym: M u r m a n n, Ber. Wien. Akad. **107**, 434, (1898); G r e e n w o o d, B r i s l e e, J. Soc. Chem. Ind. **28**, 1138, (1909); G a z e, Apoth. Ztg. **27**, 959, (1912); Chem. Zentr. I, 464, (1913); S e e l i g m a n n, Z. anal. Chem. **53**, 594, (1914) i **54**, 104 (1915); Chem. Zentr. II, 1286, (1914) i I, 636, (1915); R u b r i c i u s, Chem. Ztg. **39**, 198, (1915); Chem. Zentr. I, 855, (1915).

sposób siarczkowy. Sprawa ta jest właśnie tematem niniejszego badania. W pracy niniejszej podaję zupełnie nowy sposób, przy pomocy którego można oddzielić cynk od magnezu bez użycia siarkowodoru. Sposób ten jest bez porównania prostszy od sposobu siarczkowego, daje się zrealizować łatwo, wygodnie i z wymaganą dokładnością, oraz wymaga mało czasu.

Jednym ze sposobów oznaczenia cynku w nieobecności innych metali jest sposób węglanowy<sup>1)</sup>. Metoda ta jest bardzo prosta i daje doskonale wyniki. Do oddzielenia cynku od magnezu sposób ten jednak nie nadaje się, ponieważ działaniem węglanu sodowego strąca się również i magnez.

Zwróćmy jednak uwagę na następujące okoliczności. Jeżeli do roztworu soli cynkowej, do którego dodano kilka kropel fenolftaleiny, dodawać będziemy węglanu sodowego, to roztwór zabarwi się na różowo wówczas dopiero, kiedy już cała ilość cynku zostanie strącona. Jeżeli natomiast do roztworu soli magnezowej, zaprawionej fenolftaleiną, dodawać będziemy węglanu sodowego, to zauważymy, że roztwór przybierze zabarwienie różowe od razu za dodaniem już pierwszej kropli roztworu węglanu sodowego mimo, że nie będzie jeszcze śladu zmętnienia roztworu. Dalej zauważymy, że magnez o wiele trudniej strąca się węglanem sodowym, aniżeli cynk. Węglan sodowy strąca galaretowaty zasadowy węglan magnezu, którego skład zależy od koncentracji roztworu, ilości odczynnika oraz od temperatury. Reakcję możnaby przedstawić w sposób następujący:<sup>2)</sup>



Wydzielający się podczas reakcji bezwodnik węglowy powoduje, że część magnezu pozostaje w roztworze, skutkiem czego początkowo na zimno wogóle nie otrzymujemy osadu. Dopiero po dodaniu większej ilości węglanu sodowego oraz po usunięciu wolnego bezwodnika węglowego gotowaniem, wydziela się rozpuszczony magnez jako węglan. Jeżeli wreszcie roztwór, zawierający mieszaninę soli cynkowej i magnezowej, do którego dodano kilka kropel fenolftaleiny, zadawać będziemy węglanem sodowym, to

<sup>1)</sup> A. C l a s s e n, Ausgewählte Methoden der anal. Chemie, Braunschweig 1901, I, 330.

<sup>2)</sup> A. C l a s s e n, Ausgewählte Methoden der anal. Chemie, Braunschweig 1901, I, 829.

przekonamy się, że roztwór zabarwi się na różowo dopiero po zupełnem strąceniu się cynku, oraz że w pierw strącać się będzie węglan cynku, a dopiero po całkowitem strąceniu cynku rozpocznie się strącanie magnezu i wtedy właśnie roztwór zabarwi się na różowo. Jeżeli po ukazaniu się barwy różowej zaprzestaniemy dodawania węglanu sodowego, to osad otrzymany zawierać będzie całkowitą ilość cynku, oraz małe ilości węglanu magnezu. Jeżeli znalazłby się odczynnik, który rozpuszcza utworzony węglan magnezu, przyczem nie będzie rozpuszczać węglanu cynku, to możnaby na tem oprzeć już metodę oddzielenia cynku od magnezu.

Podczas badania nad podwójnemi chromianami metali dwuwartościowych z potasowcami, gdy szło o syntetyczne otrzymanie tych związków, stwierdziłem różne zachowanie się węglanów tych metali wobec dwuchromianu potasowców.

Działaniem dwuchromianu potasowca na węglan magnezu tworzy się chromian potasowcomagnezowy, który w wodzie się rozpuszcza. Reakcja odbywa się w myśl wzoru:



Z węglanem cynku rzecz się ma odmiennie. Próby jakościowe wykazały przedewszystkiem, że tylko część węglanu cynku reaguje z nadmiarem dwuchromianu potasowca i przechodzi do roztworu, podczas gdy część zostaje nierozpuszczona. Ilość węglanu rozpuszczonego w dwuchromianie potasowca zależna jest ponadto od temperatury. W temperaturze wrzenia rozpuszcza się o wiele mniej węglanu cynku, aniżeli w temperaturze pokojowej. W celu ilościowego zbadania tego zjawiska wykonałem kilka prób orientacyjnych. Mianowicie z czystego dwuwodnego mrówczanu cynkowego, odważonego poprzednio na wadze analitycznej, strąciłem węglanem sodowym węglan cynku. Osad po przemyciu przeniosłem do zlewki z roztworem wodnym, zawierającym odważoną ilość dwuchromianu potasowego. Po kilkugodzinnem staniu w temperaturze pokojowej odsączyłem roztwór od nierozpuszczonego węglanu cynku. Pozostałość po przemyciu rozpuściłem w kwasie solnym i powtórnie strąciłem. Przesącz pierwotny, zawierający rozpuszczoną część węglanu cynku, ogrzewałem ostrożnie, mierząc ciągle temperaturę roztworu. Powyżej  $+56^{\circ}$  roztwór począł mętnieć i wskutek hydrolizy wydzielał

się osad zasadowego chromianu. Po ogrzaniu do wrzenia, odsączyłem roztwór od osadu i przemyłem wrzątkiem. Temperatura roztworu podczas sączenia spadła do ok.  $+70^{\circ}$ . Otrzymany osad rozpuściłem w innej zlewce i węglanem sodowym strąciłem z tego roztworu cynk. W przesączu wreszcie strąciłem resztę cynku węglanem sodowym. Wyniki dwu oznaczeń są następujące.

Oznaczenie I.

Użyto dwuwodnego mrówczanu cynkowego 0,5965 g czyli . . . . .	0,2536 g ZnO
Ilość dwuchromianu potasowego wynosiła 1,2099 g.	
Nierozpuszczona ilość węglanu cynku w temperaturze $+22^{\circ}$ zważonego jako tlenek wynosiła . . . . .	0,1181 g ZnO
Część ZnO rozpuszczona w temperaturze pokojowej, a wydzielona za ogrzaniem . . . . .	0,1058 g ZnO
Część ZnO pozostała po ogrzaniu w roztworze . . . . .	0,0299 g ZnO
Razem otrzymano . . . . .	0,2538 g ZnO
Obliczono . . . . .	0,2536 g ZnO

Oznaczenie II.

Użyto dwuwodnego mrówczanu cynku 0,7628 g czyli . . . . .	0,3243 g ZnO
Ilość dwuchromianu potasowego wynosiła 1,7865 g.	
Nierozpuszczona część ZnO w temperaturze $+20^{\circ}$ . . . . .	0,1520 g ZnO
Część ZnO rozpuszczona w temperaturze pokojowej, a wydzielona za ogrzaniem . . . . .	0,1348 g ZnO
Część ZnO, która po ogrzaniu została w roztworze . . . . .	0,0377 g ZnO
Razem otrzymano . . . . .	0,3245 g ZnO
Obliczono . . . . .	0,3243 g ZnO

W badaniu tem nie uwzględniono wpływu koncentracji roztworu wodnego, w przybliżeniu jednak możemy ocenić rozpuszczalność węglanu cynku w dwuchromianie potasowym.

TABLICA I.

Nr. analizy	100 g $K_2Cr_2O_7$ rozpuszcza g ZnO	
	w temperaturze pokojowej	w temperaturze powyżej $+70^{\circ}$
1	11,20	2,47
2	9,64	2,10

Zwróćmy jeszcze uwagę na następujący fakt. Jeżeli do roztworu, w którym strąciłszy magnez nadmiarem węglanu sodowego, dodawać będziemy kroplami roztworu dwuchromianu

potasowego, to przedewszystkiem zostanie zo-  
bojętniony nadmiar węglanu sodowego w myśl  
reakcji:



a następnie rozpuszcza się strącony węglan mag-  
nezu, tworząc rozpuszczalny chromian potaso-  
womagnezowy. Z chwilą gdy zabarwienie różo-  
we roztworu fenolftaleinowego przechodzi w bar-  
wę jasnożółtą chromianu, cała ilość węglanu mag-  
nezowego znajduje się już w roztworze. Koniec  
reakcji daje się uchwycić zupełnie ostro.

W powyżej opisanych doświadczeniach na  
szczególną uwagę zasługują następujące fakty.

1) Węglan sodowy strąca ilościowo cynk  
z roztworu, przyczem roztwór zaprawiony fe-  
nolftaleiną przybiera barwę różową dopiero  
po całkowitem strąceniu cynku.

2) Roztwór soli magnezowej zaprawiony  
fenolftaleiną działaniem węglanu sodowego za-  
barwia się odrazu na różowo nawet wtedy,  
gdy niema jeszcze śladu zmętnienia roztworu.

3) Z roztworu zawierającego cynk i magnez,  
działaniem węglanu sodowego, strąca się prze-  
dewszystkiem cynk, a następnie dopiero magnez.

4) Węglan magnezu rozpuszcza się całko-  
wicie w dwuchromianie potasowym, podczas  
gdy 100 g dwuchromianu potasowego roz-  
puszcza na zimno około 10 g  $ZnO$ , a na gorąco  
tylko około 2,5 g  $ZnO$ .

5) Roztwór soli magnezowej, z którego  
węglanem sodowym strącono magnez, zabar-  
wiony fenolftaleiną na różowo, działaniem dwu-  
chromianu potasowego zmienia barwę różową  
na jasnożółtą z chwilą, gdy cała ilość węglanu  
magnezu przeszła do roztworu. Koniec reakcji  
daje się uchwycić zupełnie ostro.

Na zasadzie tych danych możnaby teraz  
przystąpić do opracowania sposobu oddzie-  
lenia cynku od magnezu.

Należałoby mianowicie strącić nadmiarem  
węglanu sodowego cynk aż do różowego za-  
barwienia roztworu fenolftaleinowego, następ-  
nie na gorąco dodawać kroplami roztworu  
dwuchromianu potasowego aż do przejścia  
barwy różowej w barwę jasnożółtą. Cały magnez  
przejdzie wówczas do roztworu.

Mając więc wytyczne co do postępowania,  
usiłowałem eksperymentalnie znaleźć warunki  
najkorzystniejsze, aby wyniki analiz miały  
wymaganą dokładność. Cały szereg analiz  
próbnych w różnych warunkach doprowadził

mię wreszcie do podania następującego postę-  
powania.

#### Opis metody.

Potrzebne odczynniki: 10%-wy roztwór  
węglanu sodowego, 3%-wy roztwór dwuchrom-  
nianu potasowego, rozcieńczony kwas solny.

Wykonanie analizy: Roztwór mieszany soli  
cynkowej i magnezowej, wolny od nadmiaru  
kwasów i soli amonowych, zawierający około  
0,3 g  $ZnO$ , zaprawiono kilkoma kroplami fenol-  
ftaleiny: Z biurety dodawano na zimno kroplami  
10%-wego roztworu węglanu sodowego tyle,  
aby prawie cała ilość cynku została strącona,  
ale roztwór nie zabarwił się jeszcze na różowo.  
Roztwór zagotowano i potem ostrożnie jeszcze  
dodano kroplami węglanu sodowego aż roz-  
twór zabarwił się na lekko różowy kolor. Zago-  
towano powtórnie i mieszając zawartość w zlew-  
ce przeciekim, dodawano z drugiej biurety krop-  
lami 3%-wego roztworu dwuchromianu pota-  
sowego, aż zabarwienie różowe zmieniło się  
na jasnożółte. Po ustaniu się osadu odsączono  
roztwór przez sączek, do pozostałości dolano  
wrzątku i dekantowano kilkakrotnie. Wresz-  
cie przeniesiono osad na sączek i przemyto  
dokładnie wrzątkiem. Przemyty osad rozpusz-  
czono następnie w gorącym rozcieńczonym  
kwasie solnym. Po rozpuszczeniu osadu roz-  
cieńczono do pierwotnej objętości i powtórnie  
dodawano kroplami węglanu sodowego. Po  
strąceniu większej ilości cynku, roztwór ogrza-  
no do wrzenia, a po ustaniu się osadu sączono  
przez sączek, zbierając starannie przesącz,  
dekantowano kilkakrotnie i po przeniesieniu  
osadu na sączek dokładnie przemyto wrzątkiem.  
Do przesączu dodawano następnie kroplami  
węglanu sodowego aż do reakcji alkalicznej,  
strącając w ten sposób resztę cynku, a po  
zagotowaniu dodawano kroplami roztworu  
dwuchromianu potasowego, aż barwa różo-  
wa zmieniła się na jasnożółtą i natychmiast  
sączono przez drugi, mniejszy sączek. Po  
dokładnem przemyciu wrzątkiem, osad znaj-  
dujący się na mniejszym sączku rozpuszczono  
kwasem solnym i strącono powtórnie węgla-  
nem sodowym. Zabieg ten jest konieczny celem  
uwolnienia osadu od chromianu. Po przemyciu,  
oba sączki jeszcze wilgotne umieszczono w ty-  
glu, nad palnikiem suszono, następnie spalono  
i nad palnikiem Teclu prażono do stałej  
wagi.

Analiz próbných dokonano na kryształach dwuwodnego mrówczanu cynkowego  $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ , do których dosypywano w różnych odważonych ilościach kryształki sześciowodnego azotanu magnezowego.

Mrówczan cynku użyty do analiz pochodził z fabryki C. A. Kahlbauma i przed użyciem został przezemnie przekryształizowany i zbadany na czystość. W tabelicy II podane są wyniki analiz, które wykazują dostateczną czystość użytej substancji.

TABELICA II.

Nr. analizy	Użyto gramów $Zn(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	gramy ZnO		d
		obliczono	znaleziono	
3	0,5212	0,2216	0,2218	+ 0,0002
4	0,4923	0,2093	0,2095	+ 0,0002

Wyniki analiz oddzielenia cynku od magnezu podaje tablica III. Wszystkie analizy zostały wykonane w tych samych warunkach sposobem już opisanym.

TABELICA III.

Nr. analizy	Dodana ilość soli magnezowej przeliczona na MgO w gramach	Użyto gramów $Zn(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	gramy ZnO		d
			obliczono	znaleziono	
5	—	0,7356	0,3127	0,3129	+ 0,0002
6	0,0545	0,6261	0,2661	0,2659	- 0,0002
7	0,1018	0,6727	0,2860	0,2859	- 0,0001
8	0,1422	0,5370	0,2283	0,2284	+ 0,0001
9	0,1810	0,7093	0,3015	0,3017	+ 0,0002
10	0,1966	0,6996	0,2974	0,2978	+ 0,0004
11	0,2568	0,7060	0,3001	0,3000	- 0,0001
12	0,2973	0,6907	0,2936	0,2936	± 0,0000
13	0,3328	0,7348	0,3124	0,3129	+ 0,0005
14	0,3658	0,6497	0,2762	0,2759	- 0,0003

W oznaczaniu cynku węglanem sodowym w obecności jonów  $SO_4^{2-}$  otrzymuje się według Treadwella wyniki za duże z tego powodu, że wydzielony węglan cynkowy zawiera stale zasadowy siarczan cynkowy<sup>1)</sup>. W razie obecności w roztworze siarczanów, Treadwell radzi wydzielić cynk w postaci siarczku.

W jednej z moich prac wykazałem, że w roztworach siarczanów cynk daje się również dobrze oznaczyć jako węglan jeżeli strącenie odbywa się dwukrotnie<sup>1)</sup>. Jeszcze lepiej postąpić w ten sposób, aby po rozpuszczeniu osadu, pochodzącego z pierwszego strącenia, poraz wtóry strącić cynk dodając niedomiar węglanu sodowego, odsączyć od osadu i po dokładnem przemyciu w przesączu strącić resztę cynku nadmiarem węglanu sodowego i sączyć przez drugi mniejszy sączek. W ten sposób otrzymuje się główną część osadu zupełnie wolną od węglanu sodowego. W oddzieleniu cynku od magnezu sposobem na początku opisanym, otrzymuje się również w roztworach zawierających siarczany wyniki dokładne, jak wykazują analizy w tabelicy V.

Użyty do tych analiz siedmiowodny siarczan cynkowy, pochodzący z fabryki C. A. Kahlbauma, przed analizą przekryształizowałem i zbadalem na czystość. W tabelicy IV podane są wyniki analiz próbných  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , które wykazują dostateczną czystość używanej substancji.

TABELICA IV.

Nr. analizy	użyto gramów $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	gramy ZnO		d
		obliczone	znalezione	
15	1,0161	0,2875	0,2875	± 0,0000
16	1,0068	0,2849	0,2851	+ 0,0002

TABELICA V.

Nr. analizy	Dodano gramów $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Ilość ta przeliczona na MgO	Użyto gramów $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	gramy ZnO		d
				obliczone	znalezione	
17	—	—	1,0753	0,3043	0,3044	+ 0,0001
18	0,5378	0,0880	0,5275	0,1493	0,1493	± 0,0000
19	0,7410	0,1212	0,5143	0,1455	0,1456	+ 0,0001
20	0,9373	0,1745	0,4852	0,1373	0,1370	- 0,0003
21	0,7002	0,2781	0,8000	0,2264	0,2267	+ 0,0003
22	2,2649	0,3705	0,9872	0,2794	0,2798	+ 0,0004

K r y t y k a b ł ę d u. Wykonane analizy próbne i ich wyniki są dostatecznym dowodem na to, że opisany sposób oddzielenia cynku od magnezu jest sposobem racjonalnym. Zachodzi teraz

<sup>1)</sup> F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, wyd. X, str. 120.

<sup>1)</sup> H. L. Piotrowski, Kosmos, Ser. A. 54. 25 (1929).

pytanie, jakie błędy możemy popełnić przy posługiwaniu się tym sposobem. Błędy zasadnicze mogą powstać albo przez użycie nadmiaru dwuchromianu potasowego, albo przez jego niedomiary. Jeżeli użyjemy nadmiaru dwuchromianu potasowego, to zachodzi obawa, że część cynku przejdzie do roztworu. Poprzednio wykazałem, że koniec reakcji zobojętniania nadmiaru węglanu sodowego dwuchromianem potasowym daje się uchwycić bardzo dokładnie, a następnie, że z chwilą zmiany barwy roztworu fenoltaleinowego na jasnożółtą, cały magnez znajduje się już w roztworze. Zachodzi teraz pytanie, jaki nadmiar dwuchromianu potasowego wpływać będzie ujemnie na dokładność analiz wskutek ewentualnego rozpuszczenia się węglanu cynku. Wykazałem również, że na gorąco dwuchromian potasowy rozpuszcza węglan cynkowy w stosunku 100 g dwuchromianu na około 2,5 g  $ZnO$ . W postępowaniu niniejszem użyto 3%-owego roztworu dwuchromianu potasowego, czyli roztworu, którego 1  $cm^3$  zawiera 0,03 g dwuchromianu potasowego, rozpuszczającego na gorąco około 0,0008 g  $ZnO$ . A więc nadmiar roztworu dwuchromianu potasowego nawet w ilości 1/2  $cm^3$  powodowałby błąd in minus, który leży zupełnie w dopuszczalnych granicach błędu eksperymentalnego. Tymczasem nie zachodzi obawa dodania tak wielkiego nadmiaru odczynnika, gdyż jedna albo dwie krople dwuchromianu potasowego w nadmiarze, powodują zupełnie wyraźne przejście barwy różowej w barwę jasnożółtą. 2 krople równają się 0,1  $cm^3$ , czyli powodują błąd in minus wielkości 0,00008 g  $ZnO$ .

Co się tyczy błędu spowodowanego przez dodanie niedomiary roztworu dwuchromianu potasowego, to rzecz ma się następująco. Podczas zobojętniania nadmiaru węglanu sodowego dwuchromianem potasowym, wywiązuje się bezwodnik węglowy, który mógłby działać odbarwiająco na fenoltaleinę. Ponieważ jednak rzecz odbywa się na gorąco, więc ilość bezwodnika rozpuszczonego w roztworze jest bardzo mała, a następnie jego obecność sprzyja rozpuszczaniu się węglanu magnecowego.

Cheąc obliczyć prawdopodobny błąd jednego oznaczenia, przeliczyłem wartości otrzymane z analiz na 1 g użytej do analizy soli cynkowej. Tablica VI zawiera wyniki przeliczone z tablicy III dla mrówczanu cynkowego.

TABLICA VI.

Nr. analizy	Ilość gramów $ZnO$ przypadająca na jeden gram $Zn(COOH)_2 \cdot 2H_2O$		$d$	$d^2$	
	z obliczenia	z analizy			
5	0,4251	0,4254	+ 0,0003	0,0000009	
6		0,4247	— 0,0004	0,0000016	
7		0,4250	— 0,0001	0,0000001	
8		0,4253	+ 0,0002	0,0000004	
9		0,4253	+ 0,0002	0,0000004	
10		0,4257	+ 0,0006	0,0000036	
11		0,4249	— 0,0002	0,0000004	
12		0,4251	± 0,0000	0,0000000	
13		0,4258	+ 0,0007	0,0000049	
14		0,4247	— 0,0004	0,0000016	
			$\Sigma d^2 =$	0,0000139	

A zatem prawdopodobny błąd jednej analizy odniesiony do 100 g dwuwodnego mrówczanu cynku wynosi  $\pm 0,04\%$   $ZnO$

Wyniki analiz z tablicy V przeliczone na 1 g  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  podaje tablica VII.

TABLICA VII.

Nr. analizy	Ilość gramów $ZnO$ przypadająca na jeden gram $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$		$d$	$d^2$	
	z obliczenia	z analizy			
17	0,2830	0,2831	+ 0,0001	0,0000001	
18		0,2830	± 0,0000	0,0000000	
19		0,2831	+ 0,0001	0,0000001	
20		0,2824	— 0,0006	0,0000036	
21		0,2835	+ 0,0005	0,0000025	
22		0,2834	+ 0,0004	0,0000016	
			$\Sigma d^2 =$	0,0000079	

Prawdopodobny błąd jednej analizy odniesiony do 100 g  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  wynosi zatem  $\pm 0,04\%$   $ZnO$ .

Jak więc widzimy błąd znajduje się zupełnie w granicach wymaganych od dobrej analizy. Wobec tego zadanie, które sobie postawiłem, zostało w całej pełni pomyślnie rozwiązane. Mianowicie podałem metodę oddzielenia cynku od magnezu, która jest bezporównania prostsza i przyjemniejsza od metody siarczkowej, daje się łatwo zrealizować

użyciem najprostszycy odczynników, wymaga mało czasu i daje wielką dokładność.

Rozprawa niniejsza powstała w pracowni, której kierownikiem jest Z. Weyberg.

We Lwowie w listopadzie 1929 r.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Über eine neue quantitative Trennungsmethode des Zinks vom Magnesium.

Der Verfasser beschreibt eine neue Methode der quantitativen Trennung des Zinks vom Magnesium. Nachfolgende Momente waren für die Ausarbeitung dieser Methode ausschlaggebend: 1) Natriumcarbonat fällt quantitativ das Zink aus seinen Lösungen. Einen Überschuss von Natriumcarbonat erkennt man durch Rotfärbung der Lösung die einige Tropfen Phenolphthaleinlösung enthält. 2) Die Lösung eines Magnesiumsalzes mit Phenolphthaleinlösung versetzt, nimmt durch Einwirkung von Natriumcarbonat sofort eine Rosafärbung an, auch dann wenn noch kein Niederschlag entstanden ist. 3) Aus einer Lösung die ein Gemenge von Zink- und Magnesiumsalzen enthält, fällt Natriumcarbonat erst das ganze Zink und nachher das Magnesium. 4) Magnesiumcarbonat löst sich vollkommen in Kaliumdichromatlösung, während 100 Gewichtsteile Kaliumdichromat nur ca. 10 Gewichtsteile  $ZnO$  in der Kälte und ca. 2,5 Gewichtsteile  $ZnO$  in der Hitze lösen. 5) Die Lösung eines Magnesiumsalzes, aus der durch Natriumcarbonat das Magnesium gefällt wurde und die mit Phenolphthaleinlösung eine Rosafärbung annimmt, entfärbt sich durch Einwirkung von Kaliumdichromatlösung. Im Augenblicke des Umschlages der Rosafärbung in hellgelb befindet sich das ganze Magnesium in Lösung.

Auf Grund dieser Tatsachen gibt der Verfasser das nachfolgende Verfahren an. Die nötigen Reagenzien: Eine 10%ige Natriumcarbonatlösung, eine 3%ige Kaliumdichromatlösung, verdünnte Salzsäure. Ausführung der Analyse: Man versetzt die Lösung von Zink- und Magnesiumsalzen mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und hierauf tropfenweise in

der Kälte mit Natriumcarbonatlösung bis zur bleibenden Trübung. Die Lösung wird zum Kochen erhitzt und hierauf noch Natriumcarbonatlösung bis zur Rosafärbung hinzugesetzt. Die Lösung wird abermals gekocht und während der Inhalt mit einem Glasstabe ungerührt wird, wird tropfenweise aus einer Bürette Dichromatlösung hinzugefügt bis die Rosafärbung in Gelb umschlägt. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird heiss dekantiert, dann filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst und abermals mit Natriumcarbonat gefällt jedoch wird nur soviel Natriumcarbonat hinzugesetzt, dass die Lösung noch keine Rotfärbung annimmt. Es wird heiss filtriert und der Niederschlag gut ausgewaschen. Zu dem Filtrat, das noch etwas Zink enthält wird Natriumcarbonat bis zur Rosafärbung hinzugesetzt, gekocht und nachher wieder soviel Kaliumdichromatlösung hinzugefügt bis die Rosafärbung in Gelb umschlägt. Die geringe Menge des so erhaltenen Niederschlages wird durch ein zweites kleineres Filter filtriert. Nach dem Auswaschen wird dieser Niederschlag in Salzsäure gelöst und abermals mit Natriumcarbonat gefällt, filtriert und ausgewaschen. Beide Filter werden noch nass im Tiegel verbrannt und auf dem Teclubrenner zur Gewichtskonstanz geglüht. Eine Reihe von Versuchsanalysen begründet die Brauchbarkeit und grosse Genauigkeit dieser Methode.

Die Sulfidmethode ist vielfach durch verschiedene Komplikationen erschwert, so dass das Arbeiten nach dieser Methode eine recht unangenehme, unbequeme und zeitraubende Aufgabe bildet.

Das neue Verfahren, das der Verfasser beschreibt ist bedeutend einfacher, bequemer, und leichter reproduzierbar als das Sulfidverfahren und lässt sich mit der grössten Zeitersparnis und mit grösster Genauigkeit ausführen.

Die Brauchbarkeit dieser Methode für genaue und schnell auszuführende Trennungen des Zinks vom Magnesium ist erwiesen worden und unbedingt ist die beschriebene Methode in jeder Beziehung der alten Sulfidmethode vorzuziehen.

## Z Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Société Chimique de Pologne.

W dniu 20 Lutego r. b. odbyło się posiedzenie Zarządu Głównego Polskiego Tow. Chemicznego na którym dokonano wyboru przedstawicieli Pols. Zw. Narodowego Towarzystw Chemicznych do Komitetu Narodowego Chemji Czystej i Stosowanej, w osobach pp. dyr. Edmunda Trepki i prof. Józefa Zawadzkiego, prócz tego do Komitetu wchodzi z urzędu czynny prezes Towarzystwa prof. Ludwik Szperl.

Wybrano również przedstawicieli Towarzystwa do Komisji Słownictwa Technicznego

przy Akademji Nauk Technicznych, w osobach p.p. prof. Wiktora Lampe i Kazimierza Smoleńskiego — tym sposobem Towarzystwo posiada w Komisji, obecnie, łącznie z p. prof. Kazimierzem Klirgiem, trzech przedstawicieli. — P. prof. Ludwik Szperl został wybrany do Rady Nadzorczej Instytutu Radowego im. Marji Skłodowskiej Curie.

Stosownie do życzenia redaktora „Roczników Chemji” p. prof. Świętosławskiego wybrano Komitet Redakcyjny, do którego weszli pp. prof. Centnerszwer, Lampe i Zaleski.

## Ze Sprawozdań Polskiej Akademji Umiejętności.

Extrait des comptes rendus de l'Académie des Sciences Polonaise.

Na zwyczajnem posiedzeniu Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego, w dniu 1-szym lipca 1929 r. czł. L. Marchlewski przedstawia pracę wykonaną z p. B. Charłampowiczówną, p. t. *Widma absorbcyjne ksylenów.*

Badania wykazały, że podobnie jak w przypadku innych dwusubstituowanych pochodnych benzenu, tak też u ksylenów, izomer para absorbuje światło nadfioletowe znacznie silniej (co najmniej dwa razy silniej) niż połączenia typu orto i meta. Widma absorbcyjne trzech ksylenów są zresztą podobne do siebie, każdy powoduje dwie smugi absorbcyjne. Maksyma orto-pochodnej są przy 2708 i 2624Å, meta przy 2724 i 2644Å, a para przy 2744 i 2670Å. Widmo zatem związku typu para jest w porównaniu z innymi izomerami przesunięte nieco bliżej ku czerwonej części.

Na temże posiedzeniu czł. L. Marchlewski przedstawia pracę, wykonaną wspólnie z p. O. Wyrobkiem, p. t. *Widma absorbcyjne kwasu cynamonowego i hydrocynamonowego.*

Kwas hydrocynamonowy posiada widmo absorbcyjne całkiem niepodobne do widma kwasu fenilooctowego. Składa się ono z dwóch smug z maksimumami przy  $\lambda$  2670 Å i 2580 Å. Natężenia widm obu kwasów są mniej więcej takie same. Natomiast kwas cynamonowy, wywołujący tylko jedną smugę z maksimumem przy  $\lambda$  2710 Å, absorbuje około 100 razy silniej niż tamte dwa kwasy.

Na temże posiedzeniu czł. L. Marchlewski przedstawia pracę wykonaną wspólnie z p. L. Kwiecińskim, p. t. *Zmiany w widmach absorbcyjnych maltozy, lewulozy i glikozy pod wpływem działania jonów wodorotlenowych.*

Maltoza w odróżnieniu od sacharozy zmienia widmo pod wpływem działania kwasów stosunkowo mało, podobnie zachowuje się glikoza. Natomiast pod wpływem jonów wodorotlenowych glikoza tworzy produkty rozkładu, które wywołują w widmie absorbcję selekcyjną. Fruktoza zmienia widmo bardzo znacznie, zarówno pod wpływem jonów wodorowych jak wodorotlenowych.

Na temże posiedzeniu czł. K. Dziewoński przedstawia pracę pp. A. Konopnickiego i J. Suszki p. t. *Z badań nad izochinidyną.*

Działając kwasem siarkowym na chinidynę M. Pfannl zauważył, że zasada ta ulega znacznym zmianom i wyosobnił z pośród produktów reakcji związek krystaliczny, nazwany przezeń izochinidyną.

Autorowie podjęli doświadczenia, zmierzające do dokładniejszego poznania własności chemicznych tej zasady i ustalenia jej wzoru strukturalnego.

Z oznaczeń ciężaru cząsteczkowego wynika, że izochinidyna jest izomerem chinidyny względnie chininy. Ze względu na jej własności chemiczne należy uważać ją za izomer strukturalny obu wspomnianych alkaloidów. Jest ona zasadą dwu-trzeciorzędną, przyłącza bowiem jedną lub dwie cząsteczki jodku alkilu, pod wpływem zaś wody utlenionej przechodzi w aminotlenek. Żadna z reakcyj jej właściwych nie wskazuje na obecność wiązania podwójnego lub grupy wodorotlenowej w jej drobinie, czem różni się ona zasadniczo od alkaloidu macierzystego.

Uwzględniając charakter nasycony związku oraz bierność chemiczną obu atomów tlenu, zawartych w cząsteczce izochinidyny, musi się jej przypisać wzór eterowy, podobnie jak to uczynił P. Rabedla tzw.  $\alpha$ -izocynchonity (cynchoniliny).

Oba te alkaloidy, pokrewne sobie pod względem budowy, przejawiają pewne różnice pod względem zachowania chemicznego. Izochinidyna w toku działania, zwanego reakcją Pasterowską, nie przechodzi w hydroksychinotoksynę, jak należałoby oczekiwać na podstawie wzoru jej budowy. Tzw. przemiana Pasterowska przebiega więc nienormalnie, zachodzi jedynie rozszczepienie się układu dwupierścieniowego chinuklidyny. Wiązanie eterowe alkaloidu natomiast pozostaje w tych warunkach bez zmiany i występuje w produkcie reakcji, tzw. izochinicynie. Wskazuje to na bierny charakter atomów tlenu, który nie zmienia się zgola przy wspomnianej przemianie.

Izochinicyna (ciało oleiste), poddana reakcji metylowania przechodzi w N-metylo-izochinicynę (substancję krystaliczną). Związek ten tworzy się najłatwiej przez rozkład jodometylanu wspomnianej zasady zapomocą ługu (na gorąco). Obie zasady bromują się łatwo, tworząc pochodne jednobromopodstawne. Podezas bromowania zachodzi prawdopodobnie najpierw addycja bromu, a następnie samorzutne oderwanie się bromowodoru. Atomy bromu łączą się niewątpliwie w miejscu wiązania olefinowego. Wskazuje na to odporność tych związków na działanie alkali. Przebieg reakcji bromowania dowodzi słuszności przypuszczenia, że izochinicyna i jej N-metylowa pochodna zawierają układ enolo-eterowy.

Charakterystyczną jest trwałość wiązania eterowego w tym związku. W przeciwstawieniu do stosunkowo łatwo zachodzącej hydrolizy u połączeń typu enolo-eterowego, N-metylo-izochinicyna nie zmienia się przy ogrzewaniu z rozcieńczonymi kwasami do temp. 100°, w wyższej zaś temperaturze (ok. 140°) pęka grupa metoksylowa. W utworzonej w ten sposób apo-N-metylo-izochinicynie wiązanie enolo-eterowe pozostaje bez zmiany.

Odmienne przebieg tzw. reakcji Pasterowskiej u izochinidyny, w porównaniu z  $\alpha$ -izo-



cynchoniną, dowodzi, że mimo podobnej budowy nie są to zasady całkowicie analogicznej natury. Autorowie przypuszczają, że natomiast związkiem istotnie zbliżonym do typu chinidyny jest mało dotąd zbadana  $\beta$ -izocynchonina (cynchonigina).

Na temże posiedzeniu czł. St. Kreutz przedstawia pracę p. L. Chrobaka p. t.: *Budowa kryształów chlorku miedziowo-amonowego dwuwodnego:  $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ .*

Kryształy tej pseudoregularnej, tetragonalnej soli, otrzymywane przez powolne odparowywanie roztworów nasyconych chlorku miedziowego i salmiaku (w stosunkach 1 : 1, 1 : 2), wykazują anomalje optyczne, które można wytłumaczyć napięciami wewnętrznymi, panującymi w stożkach przyrostu kryształów. Z symetrii obrazów interferencyjnych, otrzymanych przy użyciu metody Lauego, dalej z symetrii figur wytrawionych i wytwarzanych przez uderzenie wynika, że kryształy tej substancji należy zaliczyć do klasy tetragonalno-holoedrycznej.

Na podstawie badań rentgenograficznych metodą obracanego kryształu autor stwierdził, iż soli tej można przypisać prosty typ sieci translacyjnej  $\Gamma_1$  o perjodach  $a = 7,58 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,95 \text{ \AA}$ . Komórka podstawowa zawiera dwie cząsteczki  $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ . Z zestawień statystycznych rzędów różnych typów refleksów wynika dla tejże soli grupa przestrzenna  $D_{2h}^{14}$ . Szczegółowa dyskusja intensywności interferencyj pozwoliła na ustalenie następującej budowy komórki podstawowej: jony  $Cu$  tworzą scentrowaną sieć przestrzenną o wyżej podanych perjodach; jony  $NH_4$  układają się w dwie sieci również scentrowane, jedna z nich jest przesunięta względem „wierzchołkowego” jonu  $Cu$  w kierunkach osi  $x$ -ów o  $\frac{1}{2} a$  i osi  $z$ -ów o  $\frac{1}{2} c$ , druga analogicznie w kierunku osi  $y$ -ów o  $\frac{1}{2} a$  i  $z$ -ów o  $\frac{1}{2} c$ . Chlor jest umiejscowiony w komórce podstawowej w ośmiu pozycjach  $[uvw]$  o wartościach współrzędnych  $u=0,275 a$ ,  $v=0,255 c$ . Woda wreszcie zajmuje cztery położenia  $(OOu')$  grupy przestrzennej  $D_{2h}^{14}$  i jest przesunięta względem jonów  $Cu$  w obie strony osi  $z$ -ów o wartości  $u' = 0,36 c$ .

## Dział sprawozdawczy.

Documentation.

### 2. Technologia nieorganiczna.

Technologie des matières anorganiques.

**Leucyt jako surowiec w fabrykacji nawozów sztucznych.** — G. G. — *Le Phosphate et les engrais chimiques*. 38, 343 (1929).

Trudności w dowożeniu surowców podczas wielkiej wojny zmusiły aljantów do szukania nowych materiałów wyjściowych dla fabrykacji nawozów sztucznych. W szczególności odnosiło się to do soli potasowych (które próbowano naówczas wytwarzać nawet z wyłoków buraczanych). Z pomiędzy mnóstwa metod stosowanych w czasie wojny w przemyśle chemicznym, tylko nieliczne utrzymały się przy życiu. Do takich należy użytkowanie leucytu do fabrykacji aluminum i soli potasowych.

Leucyt jest minerałem pochodzenia wulkanicznego, nadzwyczaj rozpowszechniony w przyrodzie, o składzie:  $K_2OSiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ , a więc podwójny krzemian glinowo-potasowy. Spotykany w olbrzymich ilościach we Włoszech w okolicach wulkanicznych, w skałach bazaltowych w dolinie Renu i t. d.

Przeróbka chemiczna leucytu jest nadzwyczaj prostą, gdyż traktowany kwasami mineralnymi, w odróżnieniu od innych krzemianów, nie tworzy galaretowatej krzemionki, ale pozostawia nienaruszony przez kwasy szkielet krzemionkowy, z którego łatwo dają się usunąć sole potasu i glinu.

Obecnie stosowany w Societa Italiana Potassa proces Blanc'a jest następujący:

Leucyt rozprowadza się równą warstwą w komorach kwasotrwałych i zadaje kwasem siarkowym, rozcieńczonym ługiem macierzystym z po-

przedniego procesu. Temperatura podnosi się do 70—80°, przy czem powstają rozpuszczalne siarczany potasu i glinu. Następuje oddzielenie ługu od szkieletu krzemionki i koncentracja ługu do stanu, w którym po oziębieniu wykryształizowuje alun glinowo-potasowy o składzie  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ . Pozostały szkielet krzemionkowy wymywa się gorącą wodą (przyczem otrzymany ług służy do rozcieńczania  $H_2SO_4$  dla najbliższej szarży) i zużytkowuje w dwojaki sposób:

1) szkielet krzemionkowy poddaje się suszeniu, granulowaniu i sortowaniu przez flotację na ziarna różnej wielkości i zużytkowuje następnie do fabrykacji środków dekapilujących, albo

2) przerabia się na szkło wodne o wysokim stopniu czystości.

W ten sposób zużytkowuje się pierwotny surowiec całkowicie.

Inne metody stosują zamiast kwasu siarkowego solny, przy czem uzyskują częściej żądany chlorek potasu i glin metaliczny. Metody te posilkują się gazowym chlorowodorem. Pewną trudność sprawia usunięcie żelaza, które w małych ilościach znajduje się zarówno w leucycie, jak też technicznym chlorowodrze. Trudność tę usuwa się w ten sposób, że zadaje się leucyt roztworami  $KCl$  i  $AlCl_3$  z dodatkiem kw. solnego, przy czem roztworu tego nie zasila się już w dalszym ciągu świeżymi porcjami kwasu. W tych warunkach następuje wymiana zasad (podobnie, jak się to dzieje w procesach zmiękczenia wody), w rezultacie czego glin przechodzi do roztworu w miejsce żelaza.

Poza Włochami sprawą przeróbki leucytu zajmują się Stany Zjednoczone. W r. 1926 Societa

Italiana Potassa przerabiała w Roccamouffia miesięcznie 1500 t leucytu, zaś w r. 1928 już około 10.000 t.

Należy także wspomnieć, że stacje doświadczalne rolnicze w Turynie w ciągu 1927 i 1928 r. przeprowadziły próby możliwości stosowania leucytu jako nawozu potasowego, pod postacią drobno zmieloną mączki. Próby porównawcze z  $KCl$  i  $K_2SO_4$  przeprowadzane w doniczkach i na polach doświadczalnych, wykazały, że w zależności od klimatu, gleby i obecności nawozów azotowych, leucyt dorównuje, a w pewnych wypadkach przewyższa działanie chlorku i siarczynu potasowego. Stopień sproszkowania leucytu powinien leżeć poniżej 0.070 mm grubości ziarna. *J. P.*

#### 4. Technologia bituminu naftowego.

Technologie du bitume de pétrole.

**O korzyściach krakowania i o oczyszczaniu powstałych produktów.** — ref. SCHWARTZ. — *Moniteur de Petrole Roumain 1929 z. 14.*

W raportach komitetu narodowego rumuńskiego, reprezentowanego na światowej konferencji energetycznej, która miała miejsce ostatniej jesieni w Londynie, znajduje się praca o krakowaniu, posiadająca specjalne zainteresowanie dla naszego przemysłu naftowego. Autor G. H. Sava, objaśniewszy chemiczny mechanizm krakowania, przedstawia kilka metod, omawiając w szczególności rezultaty osiągnięte w Rumunii przez stosowanie metody D u b b s a. Krakując się rozkład produktów ciężkich, otrzymanych z dystalacji ropy, a składających się z węglowodorów o wielkim ciężarze molekularnym i o składzie bardziej lub mniej skomplikowanym, na węglowodory o cząsteczce mniejszej, które stanowią w przeważającej części skład benzyny. Ten rozkład może mieć miejsce:

a) w stanie gazowym, w którym pary krakowanego produktu są poddane rozkładowi. Do tej kategorii należą procesy: H a l l, R i t m a n n G r e e n s r e e t, T o r w a r d i t. d.

b) w stanie płynnym, gdy rozkład następuje przez podgrzanie pod dostatecznym ciśnieniem, które przeciwdziała parowaniu oleju wyjściowego; rozkład cząsteczek następuje w stanie płynnym, przyczem cząsteczki mniejsze przechodząc w stan gazowy, zostają niezwłocznie usunięte z obszaru ogrzewania. Do tej kategorii możemy zaliczyć procesy: I s o m stosowany przez Sinclair Refining Compagnie, H o l m e s - M a n l e y i t. d. Tę kategorię jest objęty też proces C r o s s a przedstawiający przejście z ogrzewania kotłowego do ogrzewania rurkowego.

c) metoda plynno-parowa, reprezentowana przez proces D u b b s a, będący własnością „Universal Oil Compagnie” w Chicago: E l l i s tak zwany Tube and Tanks i t. d. Przy tych sposobach rozkład ma miejsce głównie w stanie płynnym, lecz powstałe pary poddane są przez dłuższy okres czasu

wyższej temperaturze, krakowanie ma więc miejsce i w stanie parowym.

Dla uzupełnienia należy dodać i metody, w których stosuje się katalizatory, z których najglówniejszym jest proces używany przez M. c. A f e e stosowany przez Gulf Refining Compagnie. Rentowność tego sposobu jest zależną od ceny katalizatora i łatwości jego regeneracji. Należy też wymienić metodę bergenizacji, polegającą na pracy pod dużym ciśnieniem w obecności wodoru. Proces, który ma wszelkie widoki rozwoju w Niemczech. W dalszym ciągu S a v a objaśniając mechanizm rozkładu wskazuje, że jest on funkcją trzech zmiennych: temperatury, ciśnienia i faktora czasu. Ze zwykłą temperaturą krakowania procentowość otrzymanego gazu zmniejsza się, lecz zarazem ilość benzyny, którą otrzymany gaz zawiera zwiększa się, czyli że gaz staje się bogatszy w frakcje łatwo lotne. O ile rozkład prowadzi się do produktów gazowych, niepozostających w otrzymanym dystalacie, ciężar gatunkowy zmniejsza się w tym samym stopniu, jak i ilość nasyconych węglowodorów. O ile ciśnienie zmieniamy, bez zmiany pozostałych warunków pracy, wówczas ze wzrostem ciśnienia spada procentowość dystalatu krakowego na korzyść produktów bardziej ciężkich: pozostałości i koksu, ilość tworzego się gazu również spada. Ciśnienie najbardziej odpowiednio zdaje się leżeć między 8 a 12.5 atm. Zmieniając czas krakowania, co da się skutecznie przez zwiększenie lub zmniejszenie ilości produktu przepuszczonego w ciągu godziny przez aparaturę krakową, można zaobserwować, że o ile czas działania jest dłuższy, procent dystalatu krakowego zmniejsza się na korzyść produktów gazowych, asfaltowych i koksu, dystalat zaś otrzymany z rozkładu jest bogatszy w frakcje lekkie. Pracując przy temperaturze wyższej i szybciej przepływu największą, czyli poddając działaniu rozkładu najkrócej, otrzyma się największą ilość benzyny.

Stosowanie odpowiedniej temperatury krakowania zależne jest od ceny surowca jak i od ilości otrzymanych produktów, któreby się kalkulowały. Hyperprodukcja mazi w Rumunii dała bodziec dużym towarzystwom rumuńskim do wybudowania urządzeń krakowych w swych rafineriach. Przeprowadzone próby z rozmaitymi metodami krakowania dały najlepsze wyniki z systemem D u b b s a.

Zalety systemu D u b b s a są następujące: Dystalacja i kondensacja pod ciśnieniem. Ilości oleju znajdującego się w strefie ogrzewania wynoszą tylko 1400—2000 kg. Pozostałość przedstawia produkt o niewielkiej wiskozie i dobrym punkcie stygności. Koks jest prawie pozbawiony popiołu, posiada wartość kaloryczną 9000. Aproxymatywnie skład gazu nieskondensowanego: 4% wodoru, 8% węglowodorów nienasyconych, 87% nasyconych, 1% innych, wartość opałowa 10000-11000 kcal. Szczegółowy opis aparatury D u b b s a podany jest dokładnie w pracy S a v a. Przy-

toczymy niektóre rezultaty osiągnięte tą metodą przez rafinerję Steaua Romana. Z mazi parafinowej pracując metodą F l a s h i n g a na pozostałość otrzymano z dwóch operacyj następujące rezultaty:

	I.	II.
benzyna surowa	39 %	47 %
koks	1.4%	1.2%
pozostałość	47 %	43 %
gaz	11.6%	8 %
straty	1 %	0.8%
	<hr/>	<hr/>
	100%	100%
Zużyto opalu	9.5%	9.5%
pary	154 %	146 %
wody	615 %	625 %
c. w. benzyny	0.756 %	0.758 %

c. w. pozostałości = 0.975—0.990, t. zapl. 145—150, t. stygn. — 8.5 — 8.

Dystylat otrzymany z aparatury krakowej przedstawiający benzynę surową, należy rafinować a następnie rektyfikować celem otrzymania benzyny handlowej. Metoda rafinacji stosowana przez G h. S a v e jest następująca:

Surową benzynę podaje się działaniu 0.5% objętości rozczyńu sodowego o 30° B é (rozczyń zawiera 29.7% NaOH). Następnie po należytem odstaniu, odpuszczony rozczyń ługowy przechowuje się celem późniejszego zużytkowania. Przelugowaną benzynę myje się wodą, pierwiej splókując, a następnie mieszając benzynę wraz z wodą. Po odstaniu się i odpuszczeniu wody celem usunięcia śladów reakcji alkalicznej, dodaje się 0.25% kwasu siarkowego 66° B é następnie dopiero główną porcję kwasu siarkowego wynoszącą 1.75%, za każdym razem dobrze mieszając i dając należyte osiądnięcie powstałej żywicy, którą się oddziela. Następnie myje się dużą ilością wody celem usunięcia wolnego kwasu siarkowego, jak i produktów powstałych z reakcji, a rozpuszczających się w wodzie.

Zobojętnia się 0.3% rozczyńem sodowym o 13° B é używając ługu pozostałego z poprzedniego ługowania. Po odstaniu się benzyny z chwila, gdy ta ostatnia staje się przezroczysta, dopuszcza się rozczyń ługowy i nie myjąc, przepompowuje się do rezerwoaru.

Traktowanie plumbitem jest zbyt cenne, gdyż produkty rumuńskie nie wykazują większej zawartości siarki. Rafinowaną benzynę w miarę potrzeby rektyfikuje się. Straty rafinacyjne i rektyfikacyjne wynoszą licząc na produkt wyjściowy do krakowania 2.6 do 3.4%. W. J.

## 11. Tłuszcze, woski, pokosty i pokrewne.

Graisses, cires, vernis, laques, couleurs a l'huile.

**Ksanto-octan celulozy.** — Rev. Gen. Mat. Plas. sept. 1929.

W ostatnich czasach daje się zauważyć duże zainteresowanie się sfer technicznych i przemysło-

wych nowym związkiem celulozy, opatentowanym w Ameryce przez L. L i l i e n f e l d a w 1927 roku (Pat. am. 1.642.547).

Nowy związek celulozy jest rezultatem połączenia ksantogenianu celulozy (wiskozy) z chlorowcopochodniami (chlor lub brom) kwasów organicznych. Otrzymane związki można podzielić na trzy grupy według warunków rozpuszczalności. Do pierwszej grupy należą związki rozpuszczające się w wodzie, do drugiej związki rozpuszczające się w słabych roztworach amonjaku lub organicznych zasadach, wreszcie do trzeciej związki rozpuszczające się w roztworze sody, z którego otrzymuje się ich osad przy pomocy kwasów, soli kwaśnych, alkoholu i t. p.

Rozczyny wodne, po odparowaniu wody, pozostawiają masę przezroczystą, która po upływie pewnego czasu (lub natychmiast, o ile jest ogrzana) staje się nierozpuszczalną w wodzie. Te związki mogą zatem korzystnie zastąpić dotychczas używane roztwory koloidalne krochmalu, dekstryny, żelatyny, albuminu lub gum.

Rozczyny zaś w roztworze sody mogą być użyte dla fabrykacji nieci (jak z wiskozy), lub przezroczystego papieru (w rodzaju celofanu).

Z pośród rozmaitych sposobów fabrykacji nowych związków, przytaczamy jeden charakterystyczny, dający ogólne pojęcie o metodzie produkcji.

100 kilogramów celulozy (papkii papierowej) zanurza się w 1000 — 1500 kg 18%-go roztworu sody żrącej. Po kilku do kilkunastogodzinnem działaniu, nadmiar cieczy oddziela się przy pomocy prasy w taki sposób, by pozostała masa ważyła 300 — 350 kg. Po rozmiążdzeniu tej masy, pozostawia ją się do „dojścia” w ciągu 2—3 dni; następnie miesza się ją z 50 — 60 kg dwusiarczku węgla i pozostawia na parę godzin, poczem rozpuszcza się ją w ilości wody, niezbędnej do otrzymania 1000 kg. Po dojrzaniu otrzymanej wiskozy (6 do 72 godzin), rozpuszcza się masę w cztery razy większej ilości wody i dodaje słabego kwasu octowego w takiej ilości, by rozczyń stał się prawie obojętnym. Przy tej operacji wydziela się siarkowodór i cała masa staje się przezroczysta.

W tem stadjum na masę działają rozczyńem chloro-octanu sodowego (ClCH<sub>2</sub>.COONa), otrzymanym przez rozcieńczenie 60—100 kg kwasu chloro-octowego w 480-800 kg wody i zobojętnieniu dwuwęglanem sodu. Po doskonałem zmieszaniu wiskozy z chloro-octanem sodowym, pozostawia się mieszaninę przy temperaturze normalnej na 1-2 dni, poczem otrzymuje się osad przez dolanie słabego (1-3%) kwasu siarkowego. Jest to kwas ksantogeno-octowo-celulozowy.

Po dokładnym odwodnieniu i starannem przemyciu w czystej (zimnej) wodzie, otrzymany związek można natychmiast rozpuścić w wodzie wrzącej. Jeżeli wyparować trochę otrzymanego rozczyńu, otrzyma się przezroczystą, giętką błonkę, nierozpuszczalną w wodzie.

S. N.

## 15. Diversa.

Inż. Stanisław ŻMIGRÓD.

### Olej i mąka z fasoli Soja.

Fasola soja (Soja Hispida) jest rośliną, która prawie od 5.000 lat uprawiana jest przez narody Azji Wschodniej. W szczególności troskliwie uprawianą jest w Mandżurji, w Chinach i Japonji, a ze względu na znaczną zawartość ciał białkowych oraz tłuszczu cieszy się ona tam niezmiernie wysoką konsumcją. — Obok ryżu stanowi fasola soja jeden z najgłówniejszych artykułów żywności świata i spożywana jest w olbrzymich wprost ilościach, bowiem liczbę ludzi, odżywiających się soją, obliczają prawie na 700 milionów. Że soja spożywana jest w Mandżurji, Chinach i t. d. objaśnić można jeszcze tem, że w krajach tych w strefie bardzo gorącej zastępuje ona nie dający się tam uprawiać kartofel.

Tak jak i nasze rośliny strączkowe, tak też i soja należy do rodziny motylkowatych. Podczas gdy w ojczyźnie swej (w Chinach, Japonji, Indjach) uprawiana ona jest na olbrzymich wprost przestrzeniach już od tysiący lat, a w niektórych częściach Mandżurji zajmuje ona prawie  $\frac{1}{4}$  część obszarów uprawnych, poczynione zostały dopiero w ostatnich czasach również próby dbałego jej kultywowania w Afryce Północnej oraz Ameryce, a także w Europie (w Hiszpanji, Francji, we Włoszech i Bułgarji).

Produkcja wszechświatowa soji przekracza obecnie 10 milionów tonn rocznie (z których około 50% dostarcza Mandżurja), pozostały zaś po zapotrzebowaniu miejscowem nadmiar soji wywożony jest do Europy głównie dla otrzymania oleju jadalnego i technicznego oraz makuchów, przeznaczonych jako pasza dla bydła. W ojczyźnie swej natomiast fasola soja ma niesłychanie różnorakie zastosowanie i służy za podstawę do bardzo licznych przypraw i polewek.

Japończycy n.p. sporządzają bardzo ulubiony przez nich płyn, sos sojowy, zwany „Shoju”, który bywa fabrykowany na wielką skalę w odpowiednich wytwórniach, przeważnie browarach, z bryji fasoli soja, zmieszanej z określoną ilością prażonej pszenicy oraz grzybka fermentacyjnego „koji”. Sama Japonja produkuje rocznie około 1 miliona litrów tego bardzo smacznego oraz pożywnego sosu, który jako przyprawa dodawany jest do wszelkich potraw.

Również bardzo poszukiwanym środkiem żywnościowym jest ser roślinny, „Miso”, który tak samo otrzymywany jest z bryji fasoli zapomocą kultury „koji”. W zależności od sposobu przyrządzenia, oraz czasokresu dojrzewania otrzymuje się kilka rodzajów bardzo smacznych i o wielkiej wartości odżywczej serów, pomiędzy którymi „tofu” oraz „natto” są najwięcej znanymi: ser „tofu”, jako konserwa, przeznaczony jest przez rząd japoński do odżywiania armji, podczas gdy „natto” stosowany jest jako przyprawa do innych potraw.

Dodać jeszcze należy, że tak bardzo znany sos p. n. „Worcester-Souce” otrzymywany jest z sosu

soja, a w Indjach oraz Anglji jest wiele gatunków tej tak pikantnej i smacznej przyprawy.

Nadto specjalną uwagę zwrócić wypada na produkt, otrzymywany również z fasoli soja, zwany „mlekiem sojowym”. Japończycy już oddawna w bardzo prosty sposób rozwiązyali zagadnienie otrzymywania mleka sztucznego z nieodtłuszczonej soji, przez zagotowanie jej w zwykłej wodzie: otrzymuje się wówczas płyn, który wyglądem swym oraz dobrym smakiem i zapachem aż do złudzenia przypomina mleko krowie naturalne. Technika natomiast nowoczesna zagadnienie powyższe rozwiązała o wiele pomyślniej, gdyż wytloczywszy, pozostałe po wyciśnięciu z fasoli oleju, jeszcze dostatecznie bogate w tłuszcz, oraz wszystkie ciała białkowe i sole odżywcze, służy za podstawę do otrzymania mleka sztucznego roślinnego. W ten sposób produktowane mleko jest niezmiernie smaczne i odznacza się nadzwyczajnymi zaletami, jak wysoką wartością odżywczą i znaczną zawartością organicznych związków fosforowych—fosfatydów (lecytyny roślinnej); ponadto mleko to, w odróżnieniu od mleka zwierząt nawet najbardziej zdrowych, pozbawione jest całkowicie bakteryj. To też nie ulega najmniejszej wątpliwości, że pierwej czy później, nawet w Europie, mleko sojowe ma przed sobą wymienitą przyszłość, a w odżywieniu ludzi odgrywać będzie coraz to większą rolę.

Wreszcie z tego samego mleka sojowego, odznaczającego się obecnością łatwostrawnego sernika (kazeiny), otrzymać można bez uciekania się do swoistych fermentów (jak podpuszczki, czyli fermentu zawartego w soku żołądkowym cielęcia ssącego) zarówno dobrze smakujący ser, jak i roślinny surogat mięsa, który podobno pod wielu względami przewyższa mięso zwierzęce.

Poza tem wszystkim olej soja znalazł wielorakie i coraz większe zastosowanie w przemyśle, jak n.p. przy fabrykacji mydeł i smarów, przy sporządzaniu linoleum, lakierów, pokostów, przy wyrobie margaryny oraz tłuszczów roślinnych jadalnych, dalej — zwłaszcza w Azji — przy fabrykacji piwa sojowego, octu sojowego, słodczy sojowych, kawy sojowej i t. p.

W gospodarce żywnościowej Europy fasola soja odegrała niemal rolę rewolucyjną i pod wieloma względami przypomina przewrót, wywołany przywozem z Dalekiego Wschodu ryżu, lub przywozem kartofli z Ameryki. Do jakiego stopnia fasola soja cieszy się wielkiem uznaniem, wskazuje fakt, że wywóz jej z Azji znacznie przekracza wywóz ryżu, przyczem zaznaczyć należy, że nadzwyczaj łatwa uprawa soji posiada tę kolosalną wyższość w porównaniu z uprawą ryżu, że jest bardzo rentowna, gdyż każdorazowe jej zbiory są niezmiernie obfite. Ponadto, dzięki wielostronnym zastosowaniom, o których mowa była wyżej, większość tłuszczów jadalnych zastąpiono tam tłuszczem zawartym w fasoli soja.

Również w Europie, a zwłaszcza w Anglji, od niedawna, bowiem zaledwie od r. 1908, zajmowano

się rozwiązaniem zagadnienia różnorodnego zastosowania soi do celów jadalnych i innych, a między innymi zagadnieniem, czy chleb, jako najbardziej podstawowy produkt spożywczy, sporządzony z domieszką mąki sojowej jest dostatecznie pożywny i łatwo strawny.

Rozwiązanie tego pytania ma bardzo doniosłe znaczenie dla odżywiania ludności wogóle, a zwłaszcza tej, dla której chleb stanowi główne pożywienie. To też zaczęto otrzymywać z pozbawionej tłuszczu fasoli soja mąkę, która odznacza się bardzo wysoką zawartością ciał azotowych, wynoszącą około 50%, oraz węglowodanów w ilości 30%, przeważnie w postaci sacharozy.

Pod pewnemi zatem względami mąka sojowa jest więcej zbliżona do produktów spożywczych zwierzęcych, aniżeli do produktów pochodzenia roślinnego. Zawartość ciał białkowych w 1 kg mąki sojowej odpowiada zawartości tychże w 2 kg chudego mięsa wołowego. Ze względu więc na zawartą w mące sojowej dużą ilość składników odżywczych białkowych i tłuszczowych, uznać ją należy za produkt żywnościowy wysokowartościowy, stojący na równi w szeregu z innymi bardzo cenionymi i najwięcej odżywcami artykułami żywności.

W Europie sporządzaniem mąki białkowej z soi od pewnego czasu zajmuje się kilka fabryk (znane są firmy w Hamburgu i Harburgu, oraz firmy, pracujące według patentu *Berczella* z Budapesztu i Wiednia), a z punktu widzenia gospodarczego korzyść z tego osiągnięta jest podwójna, gdyż z nasienia soi, uprzednio oczyszczonego i przemytego wodą, oraz pozbawionego łuski zewnętrznej, otrzymuje się przede wszystkim tłuszcz, a następnie mąkę białkową.

Podczas gdy z 5,000 g kartofli otrzymuje się zaledwie 100 g białka, 200 g mąki sojowej zawiera przeszło 100 g tychże ciał białkowych. A zatem, dodatek mąki sojowej do mąki zbożowej oraz chleba ma z punktu widzenia ekonomicznego bardzo doniosłe znaczenie, gdyż wartość odżywcza oraz t. zw. zdolność piekarska chleba przez to znacznie się powiększa. Prócz tego opóźnia się czerstwienie, czyli świeżość chleba zachowuje się przez dłuższy przeciąg czasu, nie pozbawiając bynajmniej pieczywa przyjemnego smaku. Wreszcie z powodu zwiększonej zawartości ciał białkowych, wynikającej z domieszki mąki sojowej, wzrasta właściwość szybkiego wchłaniania znacznej ilości wody, a co zatem idzie, wzrasta wydajność i nadpiek chleba, co ze względów praktycznych odgrywa niemniej ważną rolę, zwiększenie bowiem gęstości ciasta stanowi o dobroci użytej do wypieku mąki.

W końcu dodać muszę, że doświadczenia poczynione przez wielu wybitnych fizjologów, oraz badaczy wykazały, że dla ustroju ludzkiego dodatek w ilości do 10, a nawet 15% mąki sojowej do chleba bardzo korzystnie oddziaływa na proces trawienia, gdyż chleb taki, jak również i inne produkty z zawartością soi, jak np. sucharki, keksy, kakao (zamiast domieszki zmielonego owsa) i t. p., posiadają

wielkie zalety zarówno pod względem wartości odżywczej, łatwości przyswajania, jak i dobrego smaku, co przypisać należy zawartym w fasoli soja ciałom białkowym.

Zwrócić jednak należy uwagę na to, że mąka z fasoli soja, jako domieszka do mąki zbożowej, tylko wówczas może znaleźć zastosowanie, gdy istnieje pełna gwarancja, że otrzymano ją z fasoli soja w sposób, zapewniający całkowitą jej nieszkodliwość dla zdrowia ludzkiego.

Niezależnie od wyżej powiedzianego, fasola soja znalazła również zastosowanie w medycynie, jak n.p. przy leczeniu chorych na złą przemianę materji, w szczególności dla chorych na cukrzycę, jako pożywka dla dzieci i t.p. W Niemczech i St. Zjedn. Am. Półn. istnieją fabryki, wyrabiające chlebiki wzgl. bułeczki, herbatniki, cwibaki, keksy, mąki, makaroniki, specjalnie przeznaczone dla djabetyków.

*Jerzy PFANHAUSER. i St. SOSNOWSKI*

### Oznaczenie jonów chlorowców przy użyciu wskaźników adsorbcyjnych.

Oznaczanie jonów chlorowców poszczególnych lub obok siebie jest zagadnieniem, z którym spotyka się chemik często przy analizach wód mineralnych, solanek, ługów pokrystalicznych, soli potasowych i t. p. Dawniejsze metody, polegające na kolejnem wydzieleniu poszczególnych chlorowców przy pomocy środków utleniających są zazwyczaj żmudne i pochłaniają stosunkowo dość dużo czasu, co stanowi ich ujemną stronę, szczególnie przy kontroli analitycznej w przemyśle. To też znaczne usługi mogą oddać w takich wypadkach metody miareczkowe przy użyciu czułych wskaźników barwnych. Takimi są, użyte po raz pierwszy przez *Fajansa*, barwniki organiczne o charakterze kwaśnym, a mianowicie fluoresceina i niektóre jej pochodne<sup>1)</sup>. Obok *Fajansa* szczegółowem opracowaniem tych metod do użytku praktycznego zajęli się również *J. M. Kolthoff* i *L. H. van Berk*<sup>2)</sup>.

Według badań tych autorów najlepsze usługi oddają sole sodowe: fluoresceiny, dwujodofluoresceiny, eozyny (czterobromofluoresceina) erytrozyny (czterojodofluoresceina), róż bengalski (dwuchloroczwierojodofluoresceina) oraz żółcień metanilowa i błękit bromofenolowy. Barwniki te tworzą z jonem srebrnym sole barwne, jednakże reakcja ta w roztworze wodnym nie jest zbyt czuła. Istotnie ich działanie jako wskaźników polega na tem, że świeżo strącony halogenek srebra posiada bardzo silną zdolność adsorbcji jonów *Ag*; powstałe stąd dodatnio naładowane cząsteczki adsorbują z kolei anjony wyżej wymienionych wskaźników, przy czem tworzy się barwne połączenie. Przytoczone wskaźniki dają się podzielić na trzy grupy: na-

<sup>1)</sup> *Z. anorg. allgem. Chem.* **137**, 221 (1924).

<sup>2)</sup> *Z. anal. Chem.* **70**, 369, 395 (1927) **71**, 235 (1927).

leżące do grupy 1-szej (n. p. fluoresceina) dają reakcje barwne z  $AgCl$ ,  $AgBr$  i  $AgJ$ ; należące do grupy 2-cie (n. p. eozyina) reagują z  $AgBr$  i  $AgJ$  natomiast nie reagują z  $AgCl$ , wreszcie należące do 3-ciej grupy (n. p. róż bengalski) reagują tylko z  $AgJ$ . To właśnie odmienne zachowanie się poszczególnych grup umożliwia oznaczenie chlorowców obok siebie.

**Chlorki.** — Miareczkowanie chlorków odbywa się podobnie jak przy metodzie *M o h r a*. Do obojętnego roztworu chlorku dodaje się 1-3 kropel 1% alkoholowego roztworu fluoresceiny i miareczkuje  $n/10$  azotanem srebra, aż osad zabarwi się wyraźnie na różowo. Dla osiągnięcia bardzo wielkiej dokładności wyników poleca *K o l t h o f f* dodać odrazu nieco mniejszą od potrzebnej ilość  $n/10$   $AgNO_3$ , dodać wskaźnika i miareczkować do końca  $n/100$   $AgNO_3$ , silnie przytem skłócając. Metoda w tem wykonaniu daje rezultaty bardzo ścisłe o ile: 1) koncentracja chlorku nie jest niższą niż  $n/100$ , 2) ciecz pod koniec miareczkowania silnie jest skłócona. Wyniki są zadowalające również przy słabo alkalicznej reakcji (od  $NaHCO_3$ ).  $MgSO_4$  występujący często obok chlorków w solach naturalnych nie ma wpływu na dokładność metody.

**Bromki.** — Miareczkowanie bromków można wykonywać z użyciem fluoresceiny (5 kropel) w roztworze obojętnym, aż wytrącony bromek srebra zabarwi się na różowo. Jednakże jony barwnika zwiększają znacznie światłoczułość  $AgBr$ , i barwa osadu zmienia się szybko na brunatną. Najlepsze wyniki daje w przypadku oznaczania bromków eozyina w roztworze 0.5%-wym. Do płynu miareczkowego dodaje się 2-3 krople wskaźnika. Anjon bawnika powoduje koagulację osadu tuż przed punktem końcowym reakcji; najmniejsza dodana ilość  $AgNO_3$  barwi osad na kolor ceglasto-czerwony. Miareczkowanie może być wykonywane również w roztworze słabo zakwaszonym kwasem octowym, zmiana barwy jest wówczas nawet ostrzejsza i dokładność oznaczania się zwiększa. W silnie kwaśnych roztworach punkt przejściowy nie da się tak dokładnie uchwycić, jednakże nawet w  $n/10$   $HNO_3$  błąd nie przekosi 1%. Zaleca się zmniejszenie nadmiernej kwasowości przez dodatek octanu sodowego. Niestety przy użyciu obu barwników duże ilości elektrolitów, zwłaszcza jonów wielowartościowych, powodują przedwczesną koagulację i barwienie się osadu.

**Jodki.** — Przy użyciu fluoresceiny zmiana barwy nie jest dość ostra. Przy użyciu eozyiny miareczkowanie przebiega podobnie jak przy bromkach. Tuż przed końcem reakcji następuje koagulacja  $AgJ$ , następna kropla  $n/10$   $AgNO_3$  barwi osad ceglasto-czerwono. Przy użyciu  $n/100$   $AgNO_3$  1 kropla wywołuje zaróżwienie osadu, lecz ciecz nad nim opalizuje. Następna kropla powoduje wyklarowanie się cieczy i barwę ceglastą osadu. To jest punkt końcowy. Zamiast eozyiny użyć można dwujodofluoresceiny i czterojodofluoresceiny (erytrozyny). Przy oznaczaniu jednak czystych jodków, nie mają one przewagi nad eozyiną.

Nadają się natomiast do oznaczania jodków obok chlorków. Miareczkowanie jodków obok chlorków może się odbywać z użyciem dwumetylodwujodofluoresceiny, różu bengalskiego lub eozyiny. Zmiana barwy następuje po ilościowym strąceniu jodku. Wobec chlorku, jodek pozostaje w roztworze koloidalnym i obserwuje się zmianę barwy roztworu. Wyniki otrzymuje się nieco za duże, a mianowicie: 1 do 1,8% bezwzgl. Wielkość błędu zależna jest zresztą od stosunku ilościowego  $Cl$  do  $J$ . Przy dużym nadmiarze chlorków nie da się ostro uchwycić punktu przejścia. Jednakże jeszcze przy stosunku n. p.  $KCl : KJ = 25 : 1$  w roztworze zawierającym węglan amonowy błąd nie przenosi 1% bezwzgl. Obecność bromków przeszkadza. Zabarwienie osadu występuje znacznie zapóźno. Również nie może mieć ta metoda zastosowania do oznaczania bromków obok chlorków.

Miareczkowanie chlorków w roztworach silnie kwaśnych t. j. zawierających do  $1cm^3$  kwasu octowego lodowatego na każde  $100cm^3$  cieczy, można prowadzić przy użyciu wskaźników: żółcień metanilowa (0.2%-wy roztwór wodny) tropeolina 00 (0.2%-wy roztwór wodny), sól sodowa sulfoalicyzaryny (0.5% w  $H_2O$ ), błękit bromofenolowy (sól sodowa 0.1% w  $H_2O$ ), ewentualnie zielen bromokrezolowa.

Nadają się one również do miareczkowania wprost chlorków metali wielowartościowych, jak  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Al$  i  $Mn$  w roztworach dość rozcieńczonych (około  $n/10$ ). Błękit bromofenolowy i zielen bromokrezolowa mogą być prócz tego zastosowane do miareczkowania chlorków alkaloidów.

W uzupełnieniu należy zaznaczyć, że do oznaczania jodków obok chlorków i bromków nadaje się dobrze metoda miareczkowa, podana przez *K o l t h o f f a*<sup>1)</sup> polegająca na miareczkowaniu jodku azotanem srebrowym w obecności roztworu skrobi i śladów ( $10 - 20 cm^3 n/10.000 J$ ) jodu jako wskaźnika. Z chwilą ilościowego strącenia jodku zanika charakterystyczne zabarwienie. Dla uzyskania dokładnych wyników wobec nadmiaru chlorków i bromków, należy do roztworu miareczkowanego dodać węglanu amonowego.

Jeżeli chodzi o porównanie metod opisanych z innymi metodami miareczkowymi należy stwierdzić, że metoda *F a j a n s a*:

1) daje dla bromków i chlorków wyniki dokładniejsze, niż metoda *M o h r a*, nadto nadaje się dla jodków, dla których metoda *M o h r a* nie ma zastosowania,

2) dorównuje dokładnością metodzie *V o l h a r d'a* przewyższając ją prostotą i szybkością wykonania,

3) pozwala na oznaczenie jodków wobec chlorków i bromków,

4) nadaje się do miareczkowania srebra również jak metoda *V o l h a r d'a*.

Obydwie ustępują jednak metodzie *G a y L u s s a c'a*, jednej z najdokładniejszych wogóle metod analizy miareczkowej.

<sup>1)</sup> Pharm. Weekblad 54, 763, (1917); 58, 917, (1921).  
Z. anal. Chem. 70, 387, (1927).

## Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

**Dziesiąty Kongres Acetyleny i Spawania**, oraz przemysłów pokrewnych odbędzie się w Zurychu w dniach od 9 do 12 lipca 1930 roku.

Wobec ogromnego rozwoju tej gałęzi przemysłu od czasu ostatniego Kongresu, który odbył się w Brukseli w roku 1927, Kongres w Zurychu zapowiada się bardzo ciekawie, tembardziej, że Kongres odbędzie się w centrum przemysłu szwajcarskiego, co pozwoli zwiedzić uczestnikom znane z wysokiego poziomu i szerokiego zastosowania spawania wytwórnie szwajcarskie w Zurychu, Winterthur, Baden i Oerlikon.

Prowizoryczny program Kongresu jest następujący:

**Środa 9-go lipca:** godz. 9-ta rano — powitanie uczestników, sesja otwarcia. Wybór Prezydium. Godz. 12.15: sprawozdania, odczyty, dyskusje (1 i 2 sekcja). Wieczorem spacer do Utlibergu.

**Czwartek 10-go lipca:** godz. 9-ta rano. Sprawozdania, odczyty, dyskusje (3-cia sekcja). Godz. 12.15 — sprawozdania, odczyty, dyskusje (4-ta sekcja). Wieczorem — bankiet oficjalny.

**Piątek 11-go lipca:** Godz. 9-ta rano — sprawozdania, odczyty, dyskusje (5 i 6 sekcja). Po południu zwiedzanie zakładów przemysłowych.

**Sobota 12-go lipca:** godz. 9-ta rano. Posiedzenie ogólne, streszczenie prac, rezolucje. Godz. 11-ta — Sesja zamknięcia. Po południu przejażdżka po jeziorze.

**Podział na sekcje:** 1. Karbid i jego zastosowanie przy spawaniu. 2. Acetylen, acetylen rozpuszczony i tlen. 3. Spawanie i materiały do spawania. 4. Zastosowanie spawania i metody postępowania. 5. Zastosowanie spawania specjalne: koleje żelazne, lotnictwo, budowa okrętów. 6. Przepisy,

higiena, zabezpieczenie przed wypadkami, szkolnictwo. Do komitetu organizacyjnego Kongresu z ramienia Polski wchodzi p. dr. Alfred Sznerer, prezes Stowarzyszenia dla Rozwoju Spawania i Cięcia Metali w Polsce.

Stowarzyszenie powyższe zaprasza wszystkich swoich członków oraz osoby interesujące się tym działem przemysłu do wzięcia udziału w Kongresie. Bliższych szczegółów i informacji udziela Stowarzyszenie dla Rozwoju Spawania i Cięcia Metali w Polsce—Warszawa, Mazowiecka 7.

**Polskie Towarzystwo Chemiczne.** Na członka wspierającego przyjęto Związek Inżynierów Chemików Wychowawców Politechniki Warszawskiej, na członków nadzwyczajnych pp. Plechtera Franciszka i Zastawniaka Franciszka.

Na posiedzeniu naukowym Polskiego Tow. Chemicznego zostały wygłoszone referaty: p. dr. Alicji Dorabalskiej: „O ciepłe promieniowanie polonu”, oraz p. prof. K. Smoleńskiego i p. T. Pietrzykowskiego: „Konduktometryczne oznaczanie popiołu w produktach cukrowniczych”.

Wstęp wolny na posiedzenia naukowe Towarzystwa, odbywające się w Dużym Audytorjum Chemicznym Politechniki Warszawskiej, dla pp. członków, studentów oraz wprowadzonych gości.

**150-lecie urodzin Berzeliusza** uczcił Oddział poznański Polskiego Towarzystwa Chemicznego uroczystym posiedzeniem, na którym wygłosili przemówienia: Prof. Konstanty Hrynakowski p. t. *Jakób Berzelius, jego życie i działalność*, oraz prof. Stanisław Kalandyk na temat: „Współczesne poglądy na budowę atomu”.

## Książki i czasopisma nadesłane do redakcji.

**Sprawozdanie Państwowego Instytutu Naukowego Gospodarstwa Wiejskiego** z prac dokonanych w okresie rocznym, kończącym się 31 marca 1929. I. Z polecenia Rady Naukowej opracował Józef Borowik, Kierownik Działu Ekonomii i Organizacji Rybactwa. Puławy - Bydgoszcz 1929. Nakładem P. I. N. G. W. Skład główny: Księgarnia Rolnicza, Warszawa, Nowy Świat 35. Str. 130. 8°.

Sprawozdanie z prac 25 Wydziałów, pracowni i stacyj Instytutu, z których chemika interesują więcej: Wydział 1. Gleboznawczy pod kierunkiem Tadeusza Milezyńskiego (Puławy); Wydział 3. Chemii rolnej p. k. Leopolda Zaleskiego (Bydgoszcz); Wydział 4. Rolniczy p. k. Emila Godlewskiego; Wydział 11. Ochrony roślin p. k. S. Minkiewicza; Wydział 12. Chorób Roślin (Bydgoszcz) p. kier. Ludwika Grabowskiego; Wydział 15. Żywnienia

i Użytkowania Zwierząt (Puławy). p. k. Henryka Malarskiego. Dział 16. Mleczarski (Bydgoszcz). p. k. Zygmunta Leyko. Sprawozdanie zawiera spis publikacji pracowników Instytutu z roku 1928, które osiągnęły liczbę 123.

**Badanie Siewników Nawozowych.** Prace Zakładu Maszynoznawstwa Rolniczego Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie wykonane pod kierunkiem prof. Stefana Biedrzyckiego. Nr. 2 Z ogólnego zbioru: Prace i Wydawnictwa Sz. G. G. W., Warszawa 1929, str. 36, 8°.

Treść: Wstęp; opis siewników poddanych badaniu; zakres i metoda badań; badanie wysiewów minimalnych i maksymalnych; równomierność poprzeczna; równomierność podłużna; pylenie; wpływ pogody mglistej; łatwość obsługi; średnia równomierność wysiewu; zakończenie.

**Doświadczenia porównawcze z saletrą chilijską i saletrą wapniową** w roku 1929. Dr. K. Celi chowski. Nakł.: Rolnicza Drukarnia i Księgarnia Nakładowa S-ka z o. o. w Poznaniu. Seweryna Mielżyńskiego 24. Poznań 1930, str. 18, 8°.

**Uprawa Tytoni Papierosowych.** Doc. Dr. Lucjan Kaznowski, kierownik działu P. I. N. G. W. w Puławach. Biblioteka Puławska Nr. 5. Puławy 1928 str. 88, 8°. Nakładem Państw. Inst. Nauk. Gosp. Wiejsk. w Puławach. Skład Główny: Księgarnia Rolnicza. Warszawa, Nowy Świat 35.

Treść zawarta jest w 20 rozdziałach między innymi: Wybór gleby, nawożenie, oznaki dojrzałości liści, zbiór tytoniu, zółcenie liści, nawlekanie tytoniu na sznury, suszenie tytoniu, składanie tytoniu w papsze, fermentacja tytoniu, własności tytoni papierosowych, budowa suszarni.

**O fermentacji liści tytoniowych**, opracował Dr. inż. Józef Trojan. Warszawa 1929, str. 46, 8°. Nakładem Dyrekcji Państwowego Monopoli Tytoniowego.

Jest to zdaje się pierwsza w języku polskim próba ujęcia tego działu technologii.

Treść: Wstęp: Przemiany chemiczne podczas fermentacji. Czynniki powodujące fermentację. Zasady różnych metod fermentacyjnych. Fermentacja w belach. Sposób dalmatyński. Fermentacja przy-

śpieszona połączona z suszeniem. Fermentacja w stertach. — Szczegółowy sposób postępowania przy fermentacji tytoniu w stertach: Fermentacja tytoniu wielkolistnego papierosowego. Segregacja tytoniu przed fermentacją. Tytonie jasne. Tytoń żółto-zielony. Tytonie ciemne. Tytonie wilgotne. Tytoń opleśniały. Fermentacja w magazynach ze sztucznem ogrzewaniem. Fermentacja w magazynach nieogrzewanych. Fermentacja machorki. Fermentacja okrucich tytoniowych. — Zakończenie fermentacji: Sortowanie i belowanie surowca wyfermentowanego. Straty fermentacyjne. — Oczyszczanie i dezynfekcja magazynów fermentacyjnych. Kontrola magazynów i surowca podczas fermentacji. Magazyny fermentacyjne. — Obliczenie zapotrzebowania na materiały i przyrządy do fermentacji.

**Sprawozdanie Związku Przemysłowców w Krakowie** za rok 1928. Nakładem Związku, str. 48, 8°.

W skład Związku wchodzi 11 Sekcyj: ceramiczna, chemiczna, czekoladowa, drzewna, garbarska, kosmetyczna, mebli giętych, metalowa, młynarska, spożywcza, wapienna. Do Związku należy poważna liczba, bo 324 przedsiębiorstw w czem 10 górniczo-hutniczych, 40 chemicznych i kosmetycznych, 5 garbarskich, 16 fermentacyjnych i spirytusowych, 5 papierniczych, 4 fabryki tekstylne, 3 fabryki Portland cementu.

## Patenty Polskie

z dziedziny technologii chemicznej za rok 1929.

<b>Przeróbka rudy.</b>	<b>Kl. 1.</b>	<b>Drożdże.</b> Sposób hodowania — y czystych. Posch's Apparatebau-und Export Ges. m. b. H. i E. Stolle. 1929 r. P. P. 10740.	<b>b 16</b>
<b>Wzbogacanie rud.</b> Urządzenie do — Ferd. P. Egeberg. 1929 r. P. P. 10955.	<b>c 5</b>	<b>Spirytus i drożdże.</b> Sposób wyrobu — y, zwłaszcza przy przeróbce melasy. Aktieselskabet Dansk Gaerings Industri. 1929 r. P. P. 9964.	<b>a 15</b>
<b>Wzbogacanie rud.</b> Sposób — W. Schäfer i Erz-u. Kohle-Flotation G. m. b. H. 1929 r. P. P. 11013	<b>c 8</b>	<b>Spirytus.</b> Sposób skażania — u. A. Riebeck'sche Montanwerke A. - G. 1929 r. P. P. 11131.	<b>b 29</b>
<b>Części aparatury.</b>	<b>Kl. 4.</b>	<b>Alkohol absolutny.</b> Sposób otrzymywania — ego bezpośrednio z przefermentowanych zacierów. S-té Anonyme des Distilleries des Deux-Sèvres. 1929 r. P. P. 10957.	<b>b 26</b>
<b>Katalityczny przyrząd grzejny.</b> S-té Lyonnaise des Réchauds Catalytiques, S-té Anonyme. 1929. P. P. 10632.	<b>g 9</b>	<b>Płyny alkoholowe.</b> Sposób traktowania przefermentowanych — ych i otrzymywanych z nich napojów. W. Dietrich i K. Bergl. 1929 r. P. P. 10085.	<b>c 31</b>
<b>Przechowywanie gazu.</b> Pierścień uszczelniający do tłoków, zamykających zbiorniki, służące do pary i łatwo ulatniających się płynów. F-ma Aug. Klönne. 1929 r. P. P. 10880.	<b>c 35</b>	<b>Enzymy siodu.</b> Sposób otrzymywania — (diastazy i t. d.) jako produktów pobocznych przy wytwarzaniu piwa, przy równoczesnem poprawieniu jakości piwa. E. Jawolowet i M. Hamburg. 1929 r. P. P. 10868.	<b>b 8</b>
<b>Palnik bunzenowski.</b> H. Guhl. 1929 r. P. P. 10858.	<b>g 52</b>	<b>Kwasy tłuszczowe.</b> Sposób wytwarzania — ych z materiałów zawierających celulozę. H. Langwell, E. Rieard i W. A. Burton. 1929 r. P. P. 10246.	<b>b 16</b>
<b>Produkty fermentacji.</b>	<b>Kl. 6.</b>		
<b>Drożdże.</b> Sposób konserwowania — y prasowanych oraz wyrobu — y suchych zapomocą wodorotlenku glinu oraz soli glinowych. W. Kraszewski i K. Monikowski. 1928 r. P. P. 9816.	<b>a 14</b>		
<b>Drożdże.</b> Sposób otrzymywania — y prasowanych szczególnie — y przewietrzanych, przy jednoczesnej produkcji alkoholu lub bez niej, oraz fabrykacji — y macierzystych. Sören Sak. 1929 r. P. P. 10229.	<b>a 15</b>		