

Studja nad otrzymywaniem czystych związków glinu z glin i kaolinów. II. O usuwaniu żelaza z roztworów siarczanu glinu działaniem wodorotlenku glinowego

Etudes sur la production des composés purs de l'aluminium en partant des argiles et du kaolin. II. L'élimination par l'hydroxyde d'aluminium du fer contenu dans les solutions de sulfate d'aluminium.

S. BRETZNAJDER

Zakład Technologji Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 18 lipca 1936

Czysty siarczan glinowy jest związkiem, stosowanym na szeroką skalę w pewnych działach przemysłu. Pozornie najprościej i najtaniej można otrzymać siarczan glinu, rozpuszczając boksyt, glinę lub kaolin w kwasie siarkowym. Niestety, usunięcie zanieczyszczeń z otrzymanego roztworu jest niełatwe, przede wszystkim wytrącanie żelaza następuje tak wielkimi trudnościami, że sposób ten do chwili obecnej służy jedynie do wytwarzania zanieczyszczonego „technicznego” siarczanu glinowego. Niezwykle wysokie wymagania, stawiane co do czystości produktu, są przyczyną, że czysty siarczan glinu otrzymuje się obecnie niemal wyłącznie drogą rozpuszczania w H_2SO_4 wodorotlenku glinowego (wolnego od żelaza), otrzymanego sposobem Bayera.

W związku z wcześniejszymi pracami, prowadzonymi w Zakładzie Technologji Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej nad zagadnieniem otrzymywania czystych związków glinu¹⁾ wykonałem szereg prób wytrącania żelaza z roztworów $Al_2(SO_4)_3$ działaniem $Al(OH)_3$. Już pierwsze doświadczenia, przytoczone w wyżej cytowanej pracy wykazały, że można otrzymać tą drogą dobre wyniki, nasunęły się jednak przytem trudności, gdy chodziło o wyjaśnienie przebiegu procesu — należało domyślać się, że mamy tu do czynienia z nader złożonym zjawiskiem równoczesnego przebiegu kilku nakładających się procesów. Na skomplikowany charakter reakcji wskazywał już

dawniej E. A. Schneider²⁾ w pracy swej nad reakcjami między siarczanami i wodorotlenkami glinu i żelaza.

Rozwikłanie nasuwających się przy badaniu kwestyj sprowadza się do poznania układu $H_2O-SO_3-Al_2O_3-Fe_2O_3$, zagadnienia niezmiernie obszernego, w szczególności, jeśli uświadomimy sobie, iż mamy tu do czynienia z roztworem, zawierającym obok jonów zawiesiny makroskopowe i kilka rodzajów cząstek koloidalnych. Niżej opisane doświadczenia miały na celu wyjaśnienie, które procesy są istotne przy wytrącaniu żelaza z roztworów $Al_2(SO_4)_3$ zapomocą $Al(OH)_3$ i jakie są warunki optymalne odżelazienia.

Cheąc jakościowo zapoznać się z wpływem różnych czynników na przebieg odżelazienia wykonałem kilkanaście doświadczeń wstępnych; w tablicy 1 zestawilem wyniki tych prób wytrącania żelaza wodorotlenkiem glinowym w obecności różnych ilości siarczanu glinowego. Doświadczenia wykonano w ten sposób, że do roztworu siarczanów glinu i żelaza dodawano $Al(OH)_3$ w temperaturze pokojowej, mieszano 30', sączono i badano przesącz.

Z tablicy zdaje się wynikać, że żelazo można wytrącać ilościowo według reakcji $Fe_2(SO_4)_3 + 2Al(OH)_3 = 2Fe(OH)_3 + Al_2(SO_4)_3$ tylko z roztworów, zawierających niewielkie ilości siarczanu glinu, w przeciwnym razie tworzy się koloidalny $Fe(OH)_3$ lub, przy jeszcze większych stężeniach, wytrącenie zupełnie nie następuje. Nasuwa się przypuszczenie, że mamy do czynienia z przesunięciem równowagi reakcji odwracalnej, w której nadmiar $Al_2(SO_4)_3$ decyduje o stopniu wytrącania żelaza. Za słusznością takiego

¹⁾ J. Zawadzki i S. Bretznajder. Przemysł Chem. 20, 229 (1936).

²⁾ E. A. Schneider Ber. 23, 1350, (1890); Lieb. Ann. 257, 359, (1890).

TABLICA 1.

Nr.	100 cm ³ roztworu zawiera jako siarczan		Dodano Al(OH) ₃ zawierająca Al ₂ O ₃ g	Przesącz:
	Al ₂ O ₃ g	Fe ₂ O ₃ g		
1	0	0,182	1,305	nie zawiera śladów Fe
2	0,161	„	0,804	znaleziono w przesączu 0,4 mg Fe ₂ O ₃
3	0,804	„	„	ślady Fe
4	1,608	„	„	Cała ilość Fe w przesączu jako roztwór koloidalny
5	3,217	„	„	Al(OH) ₃ całkowicie rozpuścił się w cieczy. Fe zupełnie się nie wytrąciło.

tłumaczenia przemawiają następujące dwa doświadczenia:

Ogrzewając w 77° przez 4 godz roztwór, zawierający 6,531 g Al₂O₃ i 16,028 g SO₃ w 100 cm³ z zawiesiną Fe(OH)₃ (=4,145 g Fe₂O₃) i następnie odsączając osad, otrzymałem przesącz a (tablica 2). Analogicznie przygotowałem przesącz b (tablica 2), działając przez 2 godz w 75° na roztwór siarczanu żelazowego (30,21 g Fe₂O₃, 45, 32 g SO₃ w 250 cm³ wody) wodorotlenkiem glinu, zawierającym 8,163 g Al₂O₃. Wyniki analiz przesączów a i b (tablica 2) dowodzą, że czyto wychodząc z Al(OH)₃ + Fe(SO₄)₃, czy z Fe(OH)₃ + Al₂(SO₄)₃ można otrzymać roztwory o prawie tym samym stosunku molowym składników, co zdaje się być przekonywującym dowodem możliwości osiągnięcia równowagi z obu stron w odpowiednich warunkach.

Dla równania (2) można napisać:

$$K_1 = \frac{[Fe^{···}] \cdot [OH']^3}{[Fe(OH)_3]} \dots (3)$$

W równaniach swych chwilowo pominięte ograniczenia, które należałoby wprowadzić z punktu widzenia elektrostatycznej teorii elektrolitów i przyjmę, że w obecności fazy stałej Fe(OH)₃ stężenie w roztworze [Fe(OH)₃] = const.

Wtedy

$$i_1 = [Fe^{···}] \cdot [OH']^3 \dots (4)$$

Stężenie jonów żelaza w roztworze zależy więc od stężenia jonów wodorotlenowych; zależność przybiera postać *iloczynu rozpuszczalności* wodorotlenku żelazowego I₁.

Proste przekształcenie prowadzi do następującego wyrażenia:

$$\begin{aligned} \lg [Fe^{···}] &= \lg i_1 - 3 \lg [OH'] = \\ &= \lg i_1 - 3(p_H - 14,22) \\ \lg [Fe^{···}] &= c_1 - 3p_H \dots (5) \end{aligned}$$

Wyrażenie (5) pozwala wyliczyć stężenie [Fe^{···}] w roztworach w zależności od stężenia jonów wodorowych p_H, w założeniu, że w fazie stałej znajduje się wodorotlenek żelazowy.

W przypadku szczególnym, gdy dodano tak duży nadmiar Al(OH)₃ do strącenia żelaza, że w fazie stałej po ustaleniu się równo-

TABLICA 2.

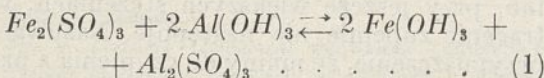
Nr.	R e a k c j a	Przesącz po reakcji w 100 cm ³ zawiera:			
		Al ₂ O ₃	SO ₃	- Fe ₂ O ₃	mole Al ₂ O ₃ : SO ₃ : e ₂
a	2Fe(OH) ₃ + Al ₂ (SO ₄) ₃ → 2Al(OH) ₃ + Fe ₂ (SO ₄) ₃	5,680	14,376	0,900	9,91 : 32,1 : 1
b	2Al(OH) ₃ + Fe ₂ (SO ₄) ₃ → 2Fe(OH) ₃ + Al ₂ (SO ₄) ₃	4,220	11,446	0,655	10,12 : 35,0 : 1

Do opisanych doświadczeń powrócę jeszcze, omawiając sprawę obliczenia stałej równowagi interesującej nas reakcji.

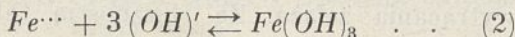
Rozważania teoretyczne.

Rozważając sprawę równowag w układzie H₂O—SO₃—Al₂O₃—Fe₂O₃ ograniczę się do wypadku, gdy mamy roztwór Al₂(SO₄)₃ i Fe₂(SO₄)₃ w równowadze z fazą stałą wodorotlenku żelaza, względnie Al(OH)₃ + Fe(OH)₃.

Najprościej można byłoby wyobrazić sobie, że reakcja wytrącania żelaza z roztworów siarczanu glinu i żelaza przebiega według równania:



lub ogólnie:



wagi jest Al(OH)₃ obok Fe(OH)₃, powinny być spełnione następujące równania, wyrażające *iloczyn rozpuszczalności* obu wodorotlenków:

$$\begin{aligned} I_1 &= [Fe^{···}] \cdot [OH']^3 \\ I_2 &= [Al^{···}] \cdot [OH']^3 \dots (6) \end{aligned}$$

$$K_2 = \frac{I_1}{I_2} = \frac{[Al^{···}]}{[Fe^{···}]} \dots (7)$$

W omawianym przypadku stosunek stężeń jonów glinu i żelaza w roztworze nie zależy od stężenia roztworu, jest stały i równy stosunkowi iloczynów rozpuszczalności wodorotlenków glinu i żelaza.

W literaturze znajdujemy pewne dane liczbowe co do wartości iloczynów rozpuszczalności I₁ i I₂.

Wartość I₁ *iloczynu rozpuszczalności* Fe(OH)₃ obliczył po raz pierwszy E. Müller³⁾, opierając się na przybliżonym wzorze

³⁾ E. Müller. Z. Elektrochem. 14, 77, (1908).

S. Bodländera⁴), początkowo podał wartość $I_1 = 1,1 \cdot 10^{-36}$, następnie skorygował ją, opierając się na nowszych pomiarach i wyliczył, że $I_1 = 10^{-47}$ ⁵).

Zdaniem K. Jellinka i H. Gordona obliczenia E. Müllera są bardzo niedokładne i mogły mieć wówczas wartość, gdy jeszcze nie było bezpośrednich pomiarów. K. Jellinek i H. Gordon⁶) oznaczyli doświadczalnie wartość $I_1 = 10^{-38}$.

O. Ruff i B. Hirsch⁷) przytaczają $I_1 = 1,1 \cdot 10^{-36}$. H. T. S. Britton⁸) na podstawie krzywych elektromiarczkowania roztworów Fe^{+++} obliczył zgodnie z Jellinkiem i Gordonem (l.c.) wartość $I_1 = 10^{-38}$. P. A. Kriukow i G. P. Awsejewicz⁹) otrzymali cyfry wyższe, I_1 rzędu 10^{-37} . Prawdopodobnie pomiary ich są najdokładniejsze z pośród wyżej cytowanych; należy przypuszczać, że w rzeczywistości wartość iloczynu rozpuszczalności $Fe(OH)_3$ I_1 jest rzędu 10^{-37} .

Znacznie mniej danych mamy o I_2 , iloczynie rozp. $Al(OH)_3$; dokładne pomiary rozpuszczalności, wykonane przez H. Remy'e¹⁰) i A. Kuhlmann¹⁰) oraz W. Buscha¹¹) nie nadają się do wyliczenia I_2 , gdyż autorzy ci nie podali p_H badanych roztworów. Z konieczności musimy oprzeć się na mniej dokładnych cyfrach O. C. Magistada¹²); według pomiarów tego autora wielkość I_2 jest rzędu ok. 10^{-32} .

Mając wartości I_1 i I_2 łatwo można przekształcić wyrażenia (7) i (5), mianowicie:

$$K_2 = \frac{I_1}{I_2} \approx 10^{-5} \quad \dots \quad (8)$$

Przypuszczając, że $I_1 = i_1$, mamy:

$$\log [Fe^{+++}] = -37 + 3 \cdot 14,22 - 3p_H \approx 5,7 - 3p_H \quad \dots \quad (9)$$

W przypadku, gdy w fazie stałej mamy wodorotlenki Fe i Al w równowadze z roztworem siarczanów tych metali, stosunek $\frac{[Al^{+++}]}{[Fe^{+++}]}$ w roztworze powinien być bliski wartości $K_2 = 10^{-5}$ (8).

Stężenie jonów żelaza w roztworze z osadem $Fe(OH)_3$ po ustaleniu się równowagi można obliczyć z wyrażenia (9).

O stopniu odżelazienia decyduje więc w przypadku ogólnym stężenie jonów $[H^+]$ w roztworze, zależnie od stopnia hydrolizy rozpuszczonych siarczanów.

Jak wiadomo, skutkiem hydrolizy roztworu siarczanów glinu i żelaza mają odczyn kwaśny.

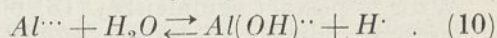
Z prac nad hydrolizą siarczanu glinowego należy wymienić badania L. Brunnera¹³), H. G. Denhama¹⁴), A. J. Pellinga¹⁵) i V. Čupra¹⁶).

Stopień rozszczepienia hydrolitycznego w wyższej temperaturze ($85,5^0$ i 100^0) oznaczał Kullgren¹⁷).

Hydrolizę $Fe_2(SO_4)_3$ badał R. C. Wells¹⁸).

Prócz wymienionych mamy jeszcze dawne badania nad hydrolizą $Al_2(SO_4)_3$ i $Fe_2(SO_4)_3$, wykonane przez Carrarę i Vespiigni'ego¹⁹).

Z badań Denhama nad hydrolizą $Al_2(SO_4)_3$ wynika, że w roztworach, zawierających więcej, niż 0,1 mola $Al_2(SO_4)_3$ w litrze, reakcja przebiega prawie wyłącznie według równania dla 1. stopnia hydrolizy



można więc przyjąć w przybliżeniu, że stężenie jonów $[H^+]$ w roztworze zależy tylko od równowagi reakcji (10).

$$K_{Al}^I = \frac{[Al(OH)^{++}] \cdot [H^+]}{[Al^{+++}]} \quad \dots \quad (11)$$

Denham znalazł dla małych rozcieńczeń (Vmol 4—8 litrów)

$$K_{Al}^I = 0,7 \cdot 10^{-5} \quad \dots \quad (12)$$

Siarczan żelazowy ulega znacznie łatwiej hydrolizie, niż siarczan glinu; z cyfr Wells'a (l.c.) wyliczyłem dla pierwszego stopnia hydrolizy $Fe_2(SO_4)_3$ stałą $K_{Fe}^I = 2,5 \cdot 10^{-4}$.

Oprócz przytoczonych mamy nowsze badania I. N. Brönstedta i K. Volquartza²⁰).

Znaleźli oni stałe hydrolizy dla jonów $[Fe(H_2O)_6]^{+++}$ i $[Al(H_2O)_6]^{+++}$, przytem obliczenia ich są dokładniejsze, uwzględniono w nich bowiem współczynniki aktywności jonów, wstawiając do wzorów na K aktywności jonów, a nie stężenia (jak we wzorze [11]). Autorzy ci znaleźli $K_{aFe}^I = 6,3 \cdot 10^{-3}$ i $K_{aAl}^I = 1,3 \cdot 10^{-5}$.

Przekształcając wyrażenie (11), otrzymujemy wzór na zależność p_H roztworu $Al_2(SO_4)_3$ od stężenia:

¹³) Z. physik. Chem. **32**, 134, (1900).

¹⁴) J. chem. Soc. **93**, 57, (1908).

¹⁵) Chem. News **132**, 49, (1926).

¹⁶) Z. anorg. allgem. Chem. **198**, 310, (1931).

¹⁷) Z. physik. Chem. **85**, 472, (1913).

¹⁸) J. Amer. Chem. Soc. **31**, 1027, (1909).

¹⁹) Gazz. Chim. **30**, 11, 50, 54, (1900).

²⁰) Z. physik. Chem. **134**, 97, (1928).

⁴) Z. physik. Chem. **27**, 55, (1898).

⁵) Das Eisen u. seine Verbindungen, Drezno. 1917 r., str. 271.

⁶) Z. physik. Chem. **112**, 247, (1924).

⁷) Z. anorg. allgem. Chem. **146**, 395, (1925).

⁸) J. Chem. Soc. London, **127**, 2148, (1925).

⁹) Z. Elektrochem. **39**, 884, (1933).

¹⁰) Z. analyt. Chem. **65**, 161, (1925).

¹¹) Z. anorg. allgem. Chem. **161**, 161, (1927).

¹²) Soil Science **20**· 181 por. artykuł B. P. Nikolskiego i W. M. Gortikowa w pracy zbiorowej *Sowremiennyje fizyko-chimiczeskije metody chimiczeskogo analiza*, str. 261, Leningrad 1935.

$$\log K_{Al}^I = \log [H^+] + \log \frac{[Al(OH)^{\cdot\cdot}]}{[Al^{\cdot\cdot\cdot}]}$$

$$p_H = c_2 + \log \frac{[Al(OH)^{\cdot\cdot}]}{[Al^{\cdot\cdot\cdot}]} \quad (13)$$

Oprócz tej ogólnej postaci zależności istnieje przypadek szczególny gdy $[Al(OH)^{\cdot\cdot}] = [H^+]$. Wówczas

$$p_H = \frac{C_2}{2} - \frac{1}{2} \log [Al^{\cdot\cdot\cdot}] \quad (14)$$

Wzory (13) i (14) mogą służyć do obliczania p_H roztworów, które stosowałem w moich doświadczeniach nad odżelazianiem, gdyż:

1) roztwory te były dość stężone (ponad 0,1 mola $Al_2(SO_4)_3$ w l),

2) stężenie $Al_2(SO_4)_3$ było zawsze wielokrotnie większe od stężenia $Fe_2(SO_4)_3$ i hydroliza siarczanu żelazowego nie mogła wpłynąć w dostrzegalny sposób na p_H roztworu (patrz niżej o działaniu buforowem roztworów $Al_2(SO_4)_3$).

Wzór w postaci ogólniejszej (13) pozwala w zasadzie obliczyć p_H wówczas, gdy zmieniono stężenie $[H^+]$ w roztworze, a zatem i stopień hydrolizy siarczanu glinowego (dodając np. kwasu lub zasady). W praktyce rachunek taki byłby bardzo trudny, staje mu na przeszkodzie brak niektórych niezbędnych danych liczbowych. Wartość wzoru (13) polega na tem, że można, dyskutując zmiany stosunku $\frac{[Al(OH)^{\cdot\cdot}]}{[Al^{\cdot\cdot\cdot}]}$, zorientować się w roli pewnych czynników, bardzo ważnych w reakcji odżelaziania (patrz niżej).

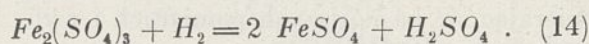
Oznaczanie p_H roztworów, zawierających $Al_2(SO_4)_3$ i $Fe_2(SO_4)_3$.

Z rozważań poprzedniego ustępu wynika, że mierzenie stężenia jonów wodorowych w roztworach badanych jest sprawą pierwszorzędного znaczenia dla poznania interesującej nas reakcji.

Przy oznaczaniu p_H roztworów $Al_2(SO_4)_3$ i $Fe_2(SO_4)_3$ posługiwałem się aparatem dr. Lüersa, w wykonaniu firmy Lautenschläger oraz przyrządem *Pehavi* firmy Hartman i Braun. Przyrządy te sprawdzono zapomocą mieszanin buforowych. Oznaczenia p_H omawianych roztworów nastroczało dość znaczne trudności. Ani elektroda wodorowa, ani powszechnie używana elektroda chinhydronowa według Biilmana nie nadają się w zasadzie do tego celu: zarówno wódór, jak i chinhydron redukują $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$.

Tak n. p. stwierdziłem zapomocą kolorymetru, że po dodaniu nadmiaru chinhydronu do roztworu, zawierającego 10 mg Fe_2O_3 w 100 cm^3 , po 5' 85% $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ uległo redukcji do

$Fe^{\cdot\cdot}$. Przy redukcji musi się zmienić p_H roztworu:



Dlatego przy oznaczaniu p_H i elektromiarczkowaniu roztworów zawierających dużo $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ posługiwałem się, podobnie jak Britton elektrodą tlenową, a ściślej mówiąc, powietrzną. Była to blaszka platynowa, wymyta uprzednio w gorącej mieszaninie chromowej; blaszkę tę zanurzałem do badanej cieczy i kierowałem na nią strumień pęcherzyków powietrza, oczyszczonego od CO_2 . Taka elektroda doskonale nadaje się do miarczkowania roztworów, zawierających jony $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ 21).

Wyżej wzmiankowane trudności w oznaczaniu p_H są nieistotne, jeśli roztwór siarczanów zawiera niewielką ilość jonów $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ obok znacznych ilości jonów $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. Roztwór taki zachowuje się jak mieszanina buforowa, nawet dość znaczne zmiany w stężeniach składników mało wpływają na jego p_H . Dla przykładu przytoczę p_H kilku roztworów $Al_2(SO_4)_3$ do których dodano H_2SO_4 (ilości $Al_2(SO_4)_3$ podano w pierwszym wierszu poziomym, ilości H_2SO_4 — w pierwszej kolumnie pionowej).

TABLICA 3.

Roztwór zawiera- g H_2SO_4	g $Al_2(SO_4)_3$		
	18,048	9,024	4,512
	p_H	p_H	p_H
0,0368	2,91	3,11	3,32
0,0736	2,90	3,10	3,20
0,1104	2,89	3,06	3,04
0,184	2,85	2,95	2,26
0,276	2,78	2,42	1,89
0,460	2,37	1,70	1,65

Z tablicy tej widać, że nawet dość duże ilości dodanego H_2SO_4 bardzo mało zmieniają p_H stężonych roztworów $Al_2(SO_4)_3$. Dlatego można mierzyć p_H takich roztworów elektrodą chinhydronową, czy wodorową nawet wtedy, gdy zawierają one niewielkie ilości $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, powodujące wytwarzanie się H_2SO_4 według reakcji (14), — popełniamy przytem nieznaczne błędy. Przy pracy z elektrodą chinhydronową może być również inne źródło błędów: jak wiemy, dokładność tej elektrody jest uwarunkowana stałością stosunku stężeń chinonu i chydrochinonu w roztworze; w stężonych roztworach stosunek ten może ulec zmianie, a mierzone wówczas wartości p_H mogą być obciążone dużymi błędami. Coprawda pomiary Pellinga (l. c.) zdawały się wskazywać na bezpodstawność obaw w wypadku $Al_2(SO_4)_3$, jednak dla upewnienia się wykonałem kilka pomiarów porównawczych p_H roztworów $Al_2(SO_4)_3$ o różnych stężeniach zapomocą elektrod wodorowej i chinhydronowej.

21) Berl-Lunge: *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, I, 350, (1931), 8 wyd., Berlin.

TABLICA 4.

g Al_2O_3 w 100 cm^3	p_H elektroda chinhydronowa	p_H elektroda wodorowa
1,0	3,38	3,40
2,0	3,25	3,30
3,0	3,17	3,20
4,0	3,07	3,10
5,0	2,96	3,00
6,0	2,91	2,91

Jak widać na tablicy, mierząc p_H stężonych roztworów $Al_2(SO_4)_3$ elektrodą chinhydronową, popełniamy niewielkie błędy: jeśli więc, jak w wypadku większości moich pomiarów, wystarcza dokładność ok. $\pm 0,03$ jednostek p_H , można stosować elektrodę chinhydronową do mierzenia p_H stężonych roztworów $Al_2(SO_4)_3$, zawierających $Fe_2(SO_4)_3$, gdy $f = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} > 50$.

W pracy swej posługiwałem się głównie elektrodą chinhydronową i tlenową, uzupełniając te pomiary elektrodą wodorową. Próby zastosowania elektrody antymonowej nie dały pożądanego wyniku, — stwierdziłem, że pomiary źle się reprodukuje.

Potencjometryczne i kolorymetryczne miareczkowanie roztworów, siarczanów glinu i żelaza.

Celem bliższego poznania zmian, zachodzących w roztworach siarczanów Al i Fe przy prowadzeniu reakcji odżelaziania, wykonałem kilkadziesiąt miareczkowań potencjometrycznych i kolorymetrycznych tych roztworów, lub ich mieszanin. Poczyniłem przytem szereg obserwacji istotnych dla wyjaśnienia mechanizmu procesu odżelaziania.

Elektromiareczkowanie roztworów $Al_2(SO_4)_3$ roztworem $NaOH$ wykonałem z elektrodą tlenową. Otrzymałem krzywą 1. Krzywa 2 przedstawia przebieg elektromiareczkowania roztworu $Al_2(SO_4)_3$ (2,055 g siarczanu w 10 cm^3 roztworu) roztworem 6,5 n NH_3 , z elektrodą chinhydronową. Dość ciekawe, choć niezbyt wyraźnie zaznaczone są przegięcia na krzywych (punkty c i c') po

dotaniu ok. $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ ilości alkali, potrzebnych do wytrącania całej ilości glinu (patrz niżej).

Odcinek ab krzywej 1 odpowiada pewnej ilości H_2SO_4 , dodanej do roztworu $Al_2(SO_4)_3$. Elektromiareczkowanie zawiesiny $Al(OH)_3$ roztworem H_2SO_4 w temperaturze pokojowej z elektrodą chinhydronową dało krzywe o kształcie podobnym do przedstawionych na rycinie 1. Stwierdziłem, że równowaga ustalała się nadzwyczaj wolno; np. w pewnym doświadczeniu p_H ustalało się dopiero po 12 godz od chwili dodania kwasu, dodawałem więc co 12 godz 0,2 cm^3 7,5 n H_2SO_4 (do rozpuszczenia całej ilości $Al(OH)_3$ trzeba było ok. 11 cm^3 H_2SO_4). Prowadząc tak wolno miareczkowanie, można otrzymać krzywą o odcinku prawie równoległym do osi rzędnych (oś rzędnych podaje cm^3 H_2SO_4 , oś odciętych — p_H). Wobec niezwykle małej szybkości reakcji w temperaturze pokojowej, następne doświadczenie wykonałem w temperaturze podwyższonej.

Zmiany p_H roztworu $Al_2(SO_4)_3$ przy dodawaniu $Al(OH)_3$ w 80°. Doświadczenia te nie były właściwie miareczkowaniem. Dość stężony roztwór siarczanu glinu ogrzewałem do 80° na łaźni wodnej, energicznie mieszając i w odstępach 30' dodawałem świeżo strącony $Al(OH)_3$ o znanej ilości Al_2O_3 . W 20' po dodaniu $Al(OH)_3$ pobierałem małą próbkę, studziłem²²⁾ i oznaczałem p_H cieczy. Po ukończeniu doświadczenia odsączyłem nadmiar $Al(OH)_3$; w przesączu znalazłem (obliczone na 100 cm^3 przesączu):

12,220 g Al_2O_3 ; 18,071 g SO_3 i stosunek molowy $\frac{SO_3}{Al_2O_3} m = 1,89$.

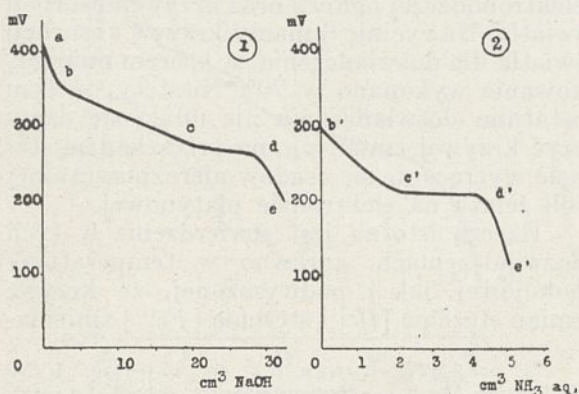
Część roztworu wylałem na krystalizator; po trzech tygodniach woda wyparowała i otrzymałem igły rozpuszczalnego zasadowego siarczanu glinu²³⁾.

TABLICA 5.

Czas godz	Al_2O_3 dodano jako $Al(OH)_3$ g Al_2O_3	Ciecz zawiera g Al_2O_3	SO_3 mmoli	mmoli	m	p_H
0	0	5,5600	54,51	175,7	3,22	2,82
$\frac{1}{2}$	0,5289	6,0889	56,69	"	2,94	3,05
1	0,5004	6,5893	64,60	"	2,72	3,05
1	0,4868	7,0761	69,37	"	2,54	3,12
$1\frac{1}{2}$	0,3900	7,4661	73,20	"	2,40	3,20
2	0,7104	8,1765	80,16	"	2,19	3,20
$2\frac{1}{2}$	0,8361	9,0126	88,36	"	1,99	3,20
3	0,9358	9,9484	97,53	"	1,80	3,23
$3\frac{1}{2}$	1,1714	11,1198	109,0	"	1,61	3,30
$4\frac{1}{2}$	0	"	"	"	"	"

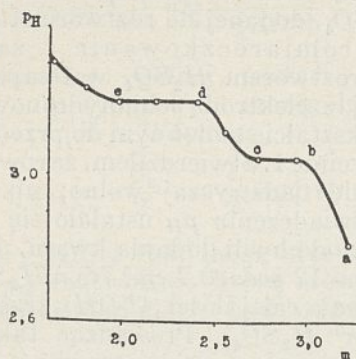
²²⁾ Ze względu na dość znaczny współczynnik temperatury elektrody chinhydronowej wszystkie pomiary p_H wykonywałem w 15 — 17° i wprowadzałem odpowiednie poprawki.

²³⁾ $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3 \cdot 12 H_2O$ — R. Kremann i K. Hüttinger. Jahrb. geol. Reichsanstalt Wien, 58, 639, (1908), Gmelins Handbuch d. anorg. Chem. Nr. 35, cz. B — 1, str. 276, (1933).



Rycina 1.

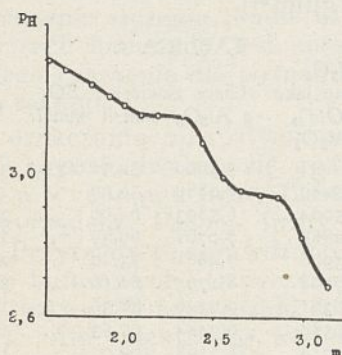
Przebieg doświadczenia najłatwiej rozważyć na wykresie 2 (dane cyfrowe podałem w tablicy 5). Roztwór wyjściowy zawiera



Rycina 2.

niewiele więcej SO_3 , niż by to odpowiadało obojętnemu siarczanowi glinu, $m=3,22$; przez dodanie takiej ilości $Al(OH)_3$, by otrzymać obojętny siarczan ($m=3$) wywołujemy wzrost p_H roztworu do wartości $p_H=3,05$ (odcinek ab krzywej). Dalszy dodatek $Al(OH)_3$ nie zmienia stężenia jonów wodorowych do chwili, gdy na 1 mol Al_2O_3 przypada ok. $2\frac{1}{2}$ mol SO_3 . Wtedy obserwujemy znów skokowy wzrost $p_H=3,05$ do 3,20 (odcinek $c-d$). Na tej wartości utrzymuje się stężenie $[H^+]$ do miejsca krzywej, gdy stosunek molowy $m = \frac{SO_3}{Al_2O_3} = 2$ (odcinek $d-e$) poczem dalsze dodawanie $Al(OH)_3$ powoduje stały wzrost p_H .

Zupełnie podobny przebieg zjawiska stwierdziłem, prowadząc doświadczenie w analogiczny sposób, jednak z bardziej stężonym roztworem $Al_2(SO_4)_3$ zawierającym 6,531 g Al_2O_3 i 16,026 g SO_3 w 100 cm^3 (temperatura 79° , czas pomiaru 7 godz (rycina 3). Ustalanie się p_H na odcinkach między



Rycina 3.

$m=3$ i $2\frac{1}{2}$ oraz $2\frac{1}{2}$ i 2 występuje równie wyraźnie, jak na rycinie 1, oczywiście wobec innych stężeń odpowiednie wartości p_H różnią się między sobą w tych doświadczeniach.

Opisany kształt krzywej upoważnia do przypuszczenia, że mamy w roztworze zde-

finjowane rozpuszczalne siarczany glinu, zawierające $2\frac{1}{2}$ i 2 mol SO_3 na 1 mol Al_2O_3 .*) Zapewne widoczne na rycinie 1 przegięcia krzywej c i c' są wywołane również tworzeniem się zasadowych siarczanów. Punkt c odpowiada prawdopodobnie punktowi e krzywej 2. Istnienie siarczanu o wzorze $Al_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot nH_2O$ można uważać za stwierdzone. Przemawiają za tem m. in. obserwacje Kremanna i Hüttingera (l.c.). Natomiast siarczan glinu o wzorze $2Al_2O_3 \cdot 5SO_3 \cdot xH_2O$ nie był do tej pory ani opisany, ani wydrebniony. O tworzeniu się tego związku mogę sądzić jedynie na podstawie wyżej opisanych krzywych p_H , sprawa ta wymagałaby jeszcze dalszych badań. Należy podkreślić, że znany jest analogiczny związek żelaza o wzorze $Fe_2O_3 \cdot 2\frac{1}{2}SO_3 \cdot 9H_2O$ 24).

Miareczkowanie potencjometryczne i kolorymetryczne roztworów $Fe_2(SO_4)_3$. Miareczkowanie potencjometryczne roztworów $Fe_2(SO_4)_3$ wykonałem posługując się elektrodą powietrzną. Doświadczenia prowadziłem w następujący sposób: do 25 cm^3 roztworu, zawierającego 0,6050 g Fe_2O_3 w postaci siarczanu żelazowego, dodawałem 1 n $NaOH$ z biurety dzielonej na setne części cm^3 . W 3' po każdorazowym dodaniu porcji 0,10 cm^3 ługu oznaczałem zapomocą aparatu kompensacyjnego siłę elektromotoryczną ogniwa, złożonego z elektrody kalomelowej (z nasyconym roztworem KCl) i elektrody powietrznej, zanurzonej w roztworze badanym. Co 15' (po każdorazowym dodaniu 0,50 cm^3 $NaOH$) brałem mikropipetką próbkę 0,01 cm^3 cieczy ze zlewki, wlewałem do naczynia, zawierającego 100 cm^3 wody destylowanej + 3 cm^3 10% $KCNS$ i po 30'' oznaczałem absorbcję światła roztworu w kolorymetrze obiektywnym systemu dr. B. Langego. Kolorymetr ten, wyposażony w komórki fotoelektryczne, pozwala oznaczyć absorbcję światła z dokładnością do $\pm 0,5\%$. Za 100% przyjmowałem absorbcję światła próbki roztworu wziętej jak wyżej przed dodaniem pierwszej kropli $NaOH$.

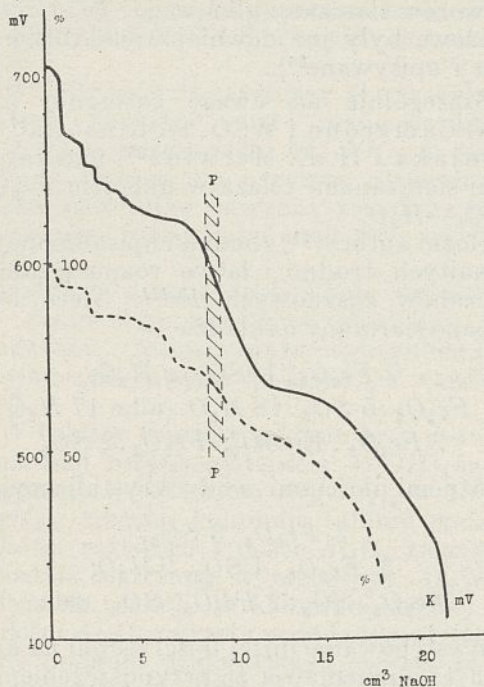
Na rycinach 4 i 5 mamy krzywe zmian siły elektrobodźczej ogniwa oraz krzywe absorbcji światła. Na rycinie 6 mamy krzywą absorbcji światła dla doświadczenia, w którym miareczkowanie wykonano w 70° . Niestety, w tym ostatnim doświadczeniu nie udało się oznaczyć krzywej zmian p_H , na przeszkodzie stało wytrącanie się osadów nierozpuszczalnej soli żelaza na elektrodzie platynowej.

Rzeczą istotną jest stwierdzenie w tych doświadczeniach, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej, że krzywe zmian stężenia $[H^+]$ i stężenia $[Fe^{+++}]$ zmienia-

*) por. Berl-Lunge, l. c. str. 425-436; J. M. Kolthoff, *Die p_H - Bestimmungen* str. 105 (Berl. 1932).

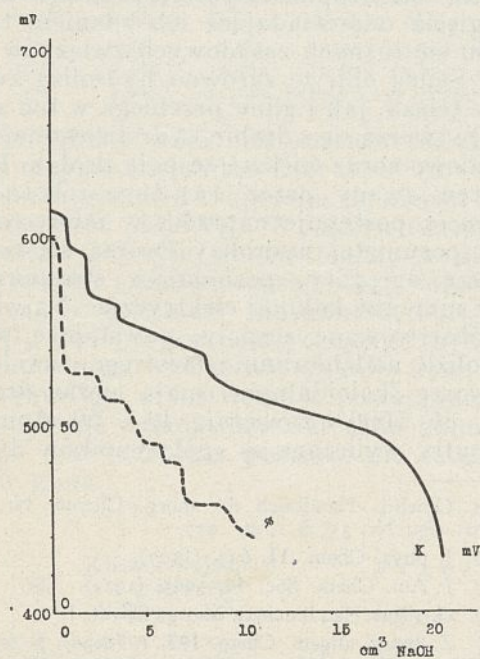
24) R. Scharizer, *Z. Krist.*, 56, 370, (1921).

ją się w miarę dodawania roztworu $NaOH$ nie równomiernie i ciągle, lecz dość wyraźnymi skokami. Zaobserwowanym stopniom na krzywej mV/cm^3 odpowiadają wyraźne przegięcia na krzywej absorbcji światła. Opisane zja-



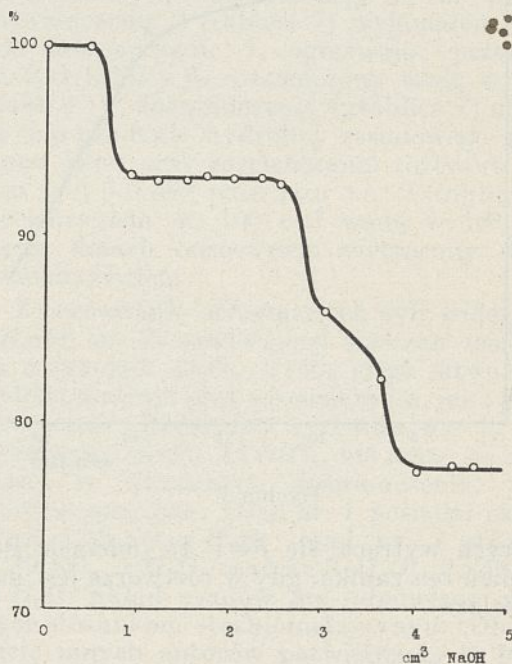
Rycina 4.

wisko zanika w dalszej części krzywej, gdzie obserwujemy początkowo zmętnienie roztworu, a następnie obfite wytrącanie się osadu. Należy tu wnioskować: w obszarze mniejszych pH (początek miareczkowania) nie wytrąca się $Fe(OH)_3$, lecz tworzą się rozpusz-



Rycina 5.

czalne zasadowe siarczany żelazowe o zdefiniowanej budowie drobiny; później, po przekroczeniu pewnego pH następuje wytrącanie się osadu. Duże pochylenie krzywej po punkcie zmętnienia P wskazuje na to, że wytrącający się osad nie jest wodorotlenkiem żelazowym, lecz że zawiera on pewną ilość SO_3 bądź w postaci siarczanu zasadowego, bądź to jako roztwór stały siarczanów zasadowych, czy wreszcie siarczan żelazowy, zaadsorbowany na osadzie²⁵⁾.



Rycina 6.

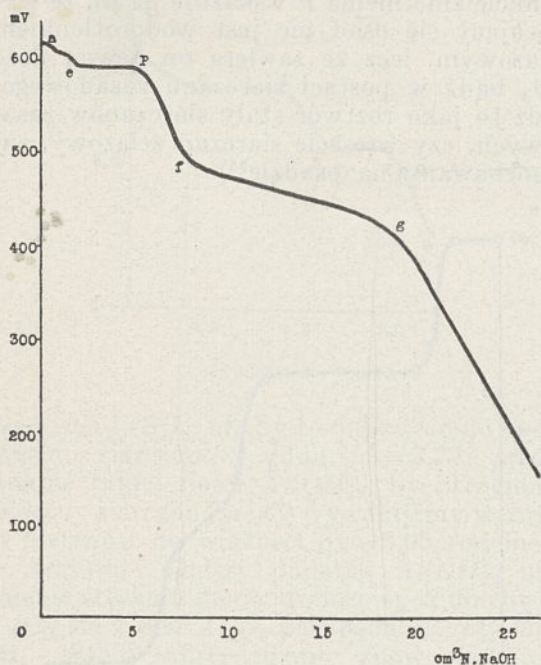
Należy podkreślić, że zmętnienie roztworu miareczkowanego następuje nie stopniowo, lecz dość nagle, po dodaniu ułamka cm^3 ługu. Jest to *punkt zmętnienia*, oznaczony na krzywych wykresów 4 i 7 literą P (Britton l. c.).

Elektromiareczkowanie roztworów zawierających siarczany glinu i żelaza. Dla przykładu przytoczę krzywe miareczkowania w temperaturze pokojowej z elektrodą powietrzną roztworu, zawierającego w 100 cm^3 $3,145\text{ g Al}_2O_3$, $2,320\text{ g Fe}_2O_3$ i $11,521\text{ g SO}_3$. Do doświadczenia brano $10,0\text{ cm}^3$ tego roztworu. Krzywa 7 przedstawia cały przebieg miareczkowania 1 n NaOH , krzywa 8 — początek elektromiareczkowania takiej samej próbki roztworu zapomocą $0,1\text{ n NaOH}$.

W krzywych zasługują na uwagę następujące szczegóły: a) roztwór zawierał pewną ilość wolnego H_2SO_4 , co uwidacznia się w odcinku *a-b* krzywej, b) szczególnie wyraźnie zaobserwowałem w tych doświadczeniach istnienie *punktu zmętnienia P* — początku

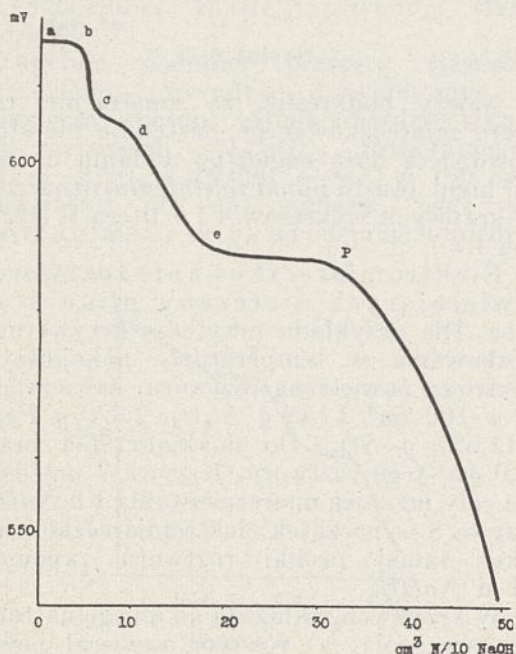
²⁵⁾ N. Kühnl i W. Pauli. Kolloidchem. Beihefte 20. 319. (1925).

wytrącania się osadu z żelazem, c) odcinek e-P odpowiada wytrącaniu się Fe , odcinek f-G wytrącaniu się Al z roztworu. f) Istnieje dość łagodny stopień między obszarami, w



Rycina 7.

których wytrąca się Fe i Al (odcinek P-f; stopień ten zanika, gdy w roztworze jest mało żelaza).



Rycina 8.

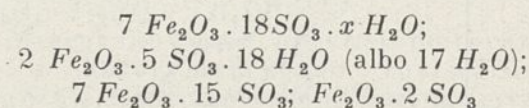
O siarczanach zasadowych glinu i żelaza.

Po stwierdzeniu w doświadczeniu wstępnym (tablica 1, doświadczenie 5), że roztwór

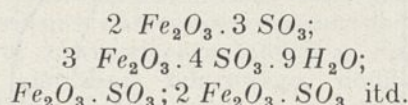
$Al_2(SO_4)_3$ rozpuszcza znaczną ilość $Al(OH)_3$ oraz po badaniach elektromiareczkowych, nie ulegało wątpliwości, że zjawisko tworzenia się zasadowych siarczanów glinu i żelaza odgrywa poważną rolę w procesie odżelaziania roztworów siarczanu glinowego. Te siarczany zasadowe były już dawniej wielokrotnie badane i opisywane²⁶⁾.

Szczególnie na uwagę zasługują prace F. K. Camerona i W. O. Robinsona²⁷⁾, E. Posnjaka i H. E. Merwina²⁸⁾ nad zasadowymi siarczanami żelaza w układzie Fe_2O_3 — SO_3 — H_2O .

Różni autorzy²⁹⁾ zbadali i opisali ponad 20 rozmaitych trudno i łatwo rozpuszczalnych siarczanów zasadowych Fe^{III} . Nieco lepiej poznano siarczany o składzie



(z różnymi ilościami wody krystalizacyjnej;



Występowanie dużej ilości stopni na krzywych 4 i 5 przemawia za przypuszczeniem, że przynajmniej niektóre z wymienionych tu siarczanów tworzą się podczas miareczkowania jako pośrednie stopnie hydrolizy $Fe_2(SO_4)_3$.

Do tego samego wniosku doszli G. Jander i A. Winkel³⁰⁾ na podstawie badań współczynników dyfuzji i absorpcji światła produktów hydrolizy soli żelazowych. Autorzy ci obserwowali na krzywych zależności absorpcji światła od stopnia hydrolizy liczne małe przegięcia odpowiadające ich zdaniem tworzeniu się różnych zasadowych związków żelaza. Sądzą oni, że zarówno hydroliza związków żelaza, jak i glinu przebiega w ten sposób, że tworzą się z drobin hydrolizowanej soli stopniowo coraz większe zespoły drobin. Proces ten, zwany przez Jandera i Winkla *agregacją*, postępuje naprzód, w miarę coraz dalej posuniętej hydrolizy tworzą się coraz większe agregaty, posiadające stosunkowo coraz mniejsze ładunki elektryczne. Największe obserwowane zespoły, powstające przy hydrolizie nadchloranu żelazowego, trwałe w roztworze (koloidalnym) mają ciężar drobinowy ok. 5000 i zawierają 40—50 atomów Fe (cyfry wyliczone ze współczynników dyfu-

²⁶⁾ Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie. Nr. 59 B 2, str. 465; Nr. 35, B 1, str. 277.

²⁷⁾ J. phys. Chem. 11, 645, (1907).

²⁸⁾ J. Am. Chem. Soc. 44, 1965, (1922).

²⁹⁾ Gmelins Handbuch d. anorg. Chem. I. c.

³⁰⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 193, 1, (1930); p. też Z. anorg. allgem. Chem. 200, 257, (1931) i cytowane tam prace; G. Jander i K. Jahr. Chem. Ztg. 58, 247 (1934).

zji). Zespoły takie mają małe ładunki elektryczne, dalsza hydroliza prowadzi do cząstek nienaładowanych — osiąga się punkt izoelektryczny, koagulację i wytrącenie zawiesiny z roztworu. Punkt ten odpowiada zapewne punktowi P (początek wytrącania się żelaza) na wykresach 4, 7 i 8 w moich doświadczeniach.

Kremann i Hüttinger (l.c.) wykonali ciekawe badania nad rozpuszczalnością $Al(OH)_3$ w roztworach $Al_2(SO_4)_3$ i stwierdzili, że tworzą się przytem rozpuszczalne i nierozpuszczalne siarczany zasadowe glinu, zawierające różne ilości moli SO_3 na 1 mol Al_2O_3 .

Pragnąc poznać zachowanie się roztworów zasadowego siarczanu glinowego przy ogrzewaniu i rozcieńczaniu, wykonałem kilka doświadczeń; wyniki podałem w tablicach 6 i 7.

W tablicy 6 mamy podane trzy doświadczenia nad rozpuszczalnością $Al(OH)_3$ świeżo strąconego w roztworze $Al_2(SO_4)_3$ w 18° . W drugiej i trzeciej kolumnie tablicy podałem objętości roztworu i ilości Al_2O_3 zawartego w postaci siarczanu w roztworze $Al_2(SO_4)_3$ użytym do reakcji. W kolumnie trzeciej mamy ilości Al_2O_3 zawarte w dodanym $Al(OH)_3$.

Po dodaniu wodorotlenku ciecz z zawieszoną mieszałem 8 godz, sączyłem i analizowałem przesącz. Ilości znalezione Al_2O_3 i SO_3 w przesączu podałem w następnych kolumnach tablicy. W ostatniej rubryce znajdują się wyliczone stosunki molowe $m = \frac{SO_3}{Al_2O_3}$ w przesączu.

TABLICA 6.

Nr	Roztwór vcm ³	Dodano		Przesącz po reakcji		m
		$Al_2(SO_4)_3$ Al_2O_3 g	Al_2O_3 g	Al_2O_3 g	SO_3 g	
1	100	5,560	2,780	8,000	14,621	2,33
2	100	5,560	5,560	10,308	15,745	1,95
3	50	2,780	11,120	przesącz nie zawiera Al		

Na tablicy widać, że roztwór siarczanu glinu rozpuszcza bardzo duże ilości $Al(OH)_3$. W doświadczeniu 1 rozpuściła się niemal cała dodana ilość $Al(OH)_3$. W doświadczeniu 2 rozpuściło się tyle wodorotlenku, że skład otrzymanego siarczanu zasadowego odpowiada niemal dokładnie stosunkowi 1 Al_2O_3 : 2 SO_3 . Dodając jeszcze większą ilość $Al(OH)_3$ spowodowałem wytrącenie się całej ilości glinu, zawartego w roztworze w postaci nierozpuszczalnego zasadowego siarczanu glinowego, po doświadczeniu przesącz nie zawierał jonów glinu.

Uzyskane w wyżej opisanych doświadczeniach roztwory rozpuszczalnych zasadowych siarczanów glinu bardzo łatwo ulegają hydrolizie; zarówno przy ogrzewaniu, jak i przy rozcieńczaniu wytrącają się osady trudno-rozpuszczalnych zasadowych siarczanów glinu

W tablicy 7 podałem wyniki następujących doświadczeń: doświadczenie 1 polegało na ogrzewaniu do temperatury wrzenia w ciągu 1 godz 50,0 cm³ przesączu z doświadczenia 1 tablicy 6 rozcieńczonego 50 cm³ wody; doświadczenie 2 (tablica 7) wykonałem tak, jak doświadczenie 1, ogrzewając przesącz nr. 2 z tablicy 6, rozcieńczony wodą w stosunku 1 : 1; doświadczenie 3 (tablica 7) miało na celu zbadanie hydrolizy zasadowego siarczanu glinu przy rozcieńczaniu roztworu. W tym celu 5,0 cm³ przesączu nr. 2 (tablica 6) rozcieńczyłem do 100 cm³ wodą w 18° , po pięciu dniach odsączyłem wytrącony osad i zanalizowałem.

Z porównania otrzymanych cyfr widać, że roztwór nr. 2, zawierający siarczan zasadowy o składzie $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3$ ulega łatwo hydrolizie zarówno przy rozcieńczaniu, jak i przy ogrzewaniu. Hydroliza roztworu nr. 1, zawierającego mniej $Al(OH)_3$, niż może się rozpuścić w warunkach doświadczenia, jest znacznie mniejsza. Osad nr. 1 posiadał skład $Al_2O_3 \cdot 1,53 SO_3 \cdot x H_2O$; osad nr. 2 $Al_2O_3 \cdot 1,39 SO_3 \cdot x H_2O$, osad nr. 3 $Al_2O_3 \cdot 0,84 SO_3 \cdot x H_2O$. Skład osadów nie odpowiada prostym stosunkom stechiometrycznym. Obserwacje innych autorów potwierdzają te spostrzeżenia (p. G. Jander i A. Winkel l.c.).

Wytrącanie Fe^{++} działaniem $Al(OH)_3$ z roztworów $Al_2(SO_4)_3$.

Niżej opisane doświadczenia miały na celu wyjaśnienie wpływu różnych czynników na przebieg wytrącania żelaza z roztworu.

Do doświadczeń używałem roztworów $Al_2(SO_4)_3$ sporządzonych przez rozpuszczenie siarczanu glinu (chemicznie czystego preparatu Mercka) w wodzie destylowanej. Używany do doświadczeń siarczan glinu był wolny od żelaza i zawierał w 100 g 16, 327 g Al_2O_3 i 40,066 g SO_3 . Żelazo do roztworu odżelazianego dodawałem w postaci roztworu $Fe_2(SO_4)_3$ zawierającego w 1 cm³ 0,0157 g Fe_2O_3 . Wodorotlenek glinu przygotowywałem, wytrącając $Al(OH)_3$ roztworem amoniaku w 75° z roztworu $Al_2(SO_4)_3$, zawierającego ściśle okre-

TABLICA 7.

Nr	Roztwór wyjściowy (100 cm ³)		Przesącz		Osad		Wytrąciło się	
	Al_2O_3 g	SO_3 g	Al_2O_3 g	SO_3 g	Al_2O_3 g	SO_3 g	Al_2O_3 %	SO_3 %
1	4,000	7,311	3,778	7,042	0,2220	0,2688	5,55	3,68
2	5,154	7,872	4,290	6,929	0,8640	0,9430	16,75	11,98
3	0,5154	0,7872	0,3106	0,6487	0,2048	0,1385	39,73	17,59

ślona ilość Al_2O_3 . $Al(OH)_3$ przemywałem następnie na lejek Büchnera wodą destylowaną. Przebieg doświadczenia był następujący: do roztworu siarczanów glinu i żelaza dodawałem $0,5\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}_2$ 30% celem utlenienia Fe^{2+} roztwór w zlewce ogrzewałem na łaźni wodnej do 80° , poczem wprawiałem w ruch mieszadło i dodawałem świeżo przygotowanego $Al(OH)_3$. Od tej chwili liczyłem czas odżelaziania. Roztwór ogrzewałem, mieszając i dopełniając co 20' — 40' wodą destylowaną ubytek wody, parującej ze zlewki. W czasie trwania doświadczenia pobierałem próbki po 1 cm^3 do oznaczania p_H i zawartości Fe w roztworze. Żelazo oznaczałem metodą kolorymetryczną w wyżej opisanym kolorymetrze obiektywnym. Oznaczenia Al_2O_3 i SO_3 przeprowadzałem zwykłymi metodami wagowymi. Doświadczenie 9 (tablice 8 i 9) wykonałem nieco inaczej, mianowicie ciecz po dodaniu $Al(OH)_3$ ogrzewałem z chłodnicą zwrotną, bez mieszania i pobierania próbek.

Po ośmiu godzinach ogrzewania otrzymaną ciecz sączyłem przez lejek Büchnera i osad przemywałem gorącą wodą. Następnie analizowałem przesącz i osad. Ponieważ osad często nie rozpuszczał się w kwasach (nawet w stężonych), suszyłem go w 120° , ważyłem i następnie część osadu stapiałem z mieszaniną boraksu i sody.

W tablicy 8 zestawilem dane, dotyczące stężeń składników roztworu wyjściowego oraz otrzymanych produktów odżelaziania. Tablica 9 zawiera wyliczone na podstawie cyfr tablicy 8 wartości stosunków molowych

$$m = \frac{SO_3}{Al_2O_3}, \text{ stosunki wagowe } f = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \text{ oraz}$$

ilości Al_2O_3 i SO_3 w przesączu po reakcji podane w procentach ilości wprowadzonych.

W ostatniej kolumnie podałem wartości i_1 , wyliczone według wzoru (4).

Dla obliczenia stałej równowagi i_1 należy znać p_H roztworu i stężenie $[Fe^{3+}]$. Obie te wartości mierzyłem po oziębieniu cieczy badanej (niefiltrowanej) do temperatury pokojowej i po ustaleniu się równowagi w cieczy (p_H roztworu z zawiesiną ustalało się po 2—3 godz), $[Fe^{3+}]$ oznaczałem zazwyczaj w 12 godz po oziębieniu). Wyżej wspominałem, że najprawdopodobniejszą wartość iloczynu rozpuszczalności wodorotlenku żelazowego I_1 jest rzędu wielkości 10^{-37} . Gdyby reakcja wytrącania Fe^{3+} zapomocą $Al(OH)_3$ z roztworów $Al_2(SO_4)_3$ przebiegała bez komplikacji według równania (1), powinniśmy znaleźć wartości i_1 , obliczone według wzoru (4) również rzędu wielkości 10^{-37} , oczywiście, pod warunkiem, że podstawowe założenie: $[Fe(OH)_3] = \text{const.}$, zrobione przy wyprowadzaniu wzoru (4), jest słuszne.

Według nowej elektrostatycznej teorii elektrolitów wartość $[Fe(OH)_3]$ powinna zależeć od stężeń innych składników, — obecność $Al_2(SO_4)_3$ niewątpliwie wpływa na stężenie drobin $Fe(OH)_3$ w roztworze. Należy przypuścić, że wpływ ten jest jednak niezbyt wielki, skoro w doświadczeniach 1 i 2 (tablice 8, 9) znalazłem wartości rzędu teoretycznej wartości 10^{-37} mimo dużego stężenia $Al_2(SO_4)_3$ w roztworze.

Rozpatrując wartości i_1 tablicy 9, stwierdzamy, że w większości doświadczeń wartości te są znacznie wyższe od teoretycznej cyfry 10^{-37} . Istnieją trzy najważniejsze powody odchylenia:

1) Już z wyżej opisanych doświadczeń elektromiarczkowych wynika, że reakcja odżelaziania nie przebiega według równania (1), lecz, że tworzą się równo-

TABLICA 8.

Nr.	Temp.	Roztwór do odżelaziania						$Al(OH)_3$ zawiera Al_2O_3 , g	Przesącz po odżelazieniu			Osad po odżelazieniu								
		Al_2O_3		SO_3		Fe_2O_3			p_H	Al_2O_3 , g	SO_3 , g	Fe_2O_3 , g	Al_2O_3		SO_3		Fe_2O_3			
		Vcm ³	g	g/100 cm ³	g	g/100 cm ³	g						g/100 cm ³	Wysuszono w 120° g	g	%	g	%	g	%
1	80°	240	24,490	10,20	60,688	25,28	0,3925	0,1630	8,163	2,25	27,795	52,206	0,2050	4,550	2,069	45,47	2,022	44,44	0,1326	2,91
2	"	320	"	7,65	60,761	18,98	"	0,1226	"	2,37	29,035	59,836	0,2450	1,705	0,7068	41,45	0,9254	54,27	0,0660	3,88
3	"	650	"	3,76	62,423	9,60	"	0,0604	"	3,18	29,940	61,070	0,2400	2,683	1,2288	45,79	1,3310	49,60	0,1152	4,29
4	"	600	4,898	0,816	12,635	2,105	0,0785	0,0131	1,632	3,63	6,177	12,574	0,0550	0,2982	0,1994	66,87	0,0569	19,08	0,0078	2,61
5	"	280	20,409	7,289	50,671	18,09	0,3925	0,1401	12,245	2,80	28,260	45,742	0,180	5,7896	2,0895	36,09	2,0889	36,08	0,1340	2,31
6	"	270	16,327	6,047	42,103	15,59	"	0,1453	16,327	3,29	21,130	34,512	0,0305	21,0410	10,059	47,81	7,591	36,07	0,2887	1,37
7	"	290	0	0	0,589	0,203	"	0,1353	8,163	4,25	—	—	65,10°	—	—	—	—	—	—	—
8	"	290	1,633	0,563	5,885	2,03	"	"	"	3,85	0,8968	2,465	0,0032	—	8,070	—	3,420	—	0,3500	—
9	105°	240	24,490	10,20	66,076	27,53	"	0,1630	8,163	—	30,208	63,779	0,252	5,4192	2,012	37,12	2,297	42,38	0,1034	1,91
10 ¹⁾	17°	200	0	0	22,45	11,23	14,92	7,46	22,86	3,42	5,37	12,32	0,0040	—	17,49	41,1	10,13	23,8	14,92	35,1
11 ¹⁾	"	250	16,33	6,53	40,07	16,02	0	0	22,86	3,24	7,24	18,68	0,0107	—	9,09	19,3	21,39	45,3	16,64	35,4

1) reakcję prowadzono 24 godz., ilość składników osadu wyliczono z różnicy, skład przeliczono na suchą substancję.

TABLICA 9.

Nr	Roztwór do odżelaziania		Ciecz z zawiesiną po dodaniu $Al(OH)_3$ względnie $Fe(OH)_3$		Osad po odżelazieniu		Przesącz po odżelazieniu				
	m	f	m	f	m	f	m	f	% 0 ilości wprowadzonej		i_1
									Al_2O_3	SO_3	
1	3,16	62,4	2,37	83,2	1,25	15,6	2,40	135,5	85,2	85,7	$0,13 \cdot 10^{-37}$
2	3,17	„	2,38	„	1,69	10,7	2,62	118,7	89,0	98,4	$0,28 \cdot 10^{-37}$
3	3,25	„	2,44	„	1,38	10,6	2,62	124,4	91,4	98,1	$0,35 \cdot 10^{-35}$
4	3,29	„	2,46	„	0,365	25,6	2,60	112,4	94,5	99,5	$0,20 \cdot 10^{-34}$
5	3,17	52,0	1,98	„	1,28	15,6	2,05	157	77,2	90,1	$0,44 \cdot 10^{-36}$
6	3,29	41,6	1,65	„	0,961	34,8	2,09	691	64,5	81,9	$0,24 \cdot 10^{-35}$
7	—	—	0,092	20,8	—	—	—	—	—	—	$0,34 \cdot 10^{-35}$
8	3,68	41,7	0,766	25,0	0,539	23,1	3,50	280	9,15	41,9	$0,11 \cdot 10^{-34}$
9	3,45	62,4	2,58	83,2	1,46	19,5	2,67	120,8	93,3	96,5	—
10	—	—	0,892	1,53	0,481	1,10	2,93	1350	28,0	54,9	$0,17 \cdot 10^{-36}$
11	—	—	1,90	1,02	1,39	0,54	3,29	674	44,3	46,6	$0,54 \cdot 10^{-36}$

częście siarczany zasadowe glinu i żelaza. Analizy osadów (ostatnie kolumny tablicy 8) wykazują, że z roztworów wytrąca się przy odżelazianiu nie wodorotlenek żelazowy, lecz, że osad zawiera SO_3 obok Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Jeżeli słuszne jest twierdzenie N. Kühnla i W. Pauli'ego³¹⁾, że osad taki jest roztworem stałym siarczanów zasadowych Al i Fe , oczywiście znalezione wyróżności i_1 muszą różnić się od teoretycznej wartości³²⁾ $I_1 = 10^{-37}$.

Zapewne zjawisko tworzenia się siarczanów zasadowych wywarło wpływ na wartości i_1 we wszystkich przytoczonych doświadczeniach; szczególnie wyraźnie jednak uwidocznił się wpływ na wartość K_2 , wyliczoną dla doświadczeń 10 i 11. Te ostatnie pomiary wykonałem tak, że w początku doświadczenia miałem z całą pewnością $Al(OH)_3$ i $Fe(OH)_3$ w fazie stałej, sądziłem więc, że mogę zastosować obliczenie według wzoru (8) na K_2 . Z rachunku teoretycznego wypadało, że wartość K_2 powinna być rzędu wielkości 10^{-5} (str. 255). W rzeczywistości znalazłem: $K_2 = 2120$ dla doświadczenia 10 i $K_2 = 1040$ dla doświadczenia 11. Analiza wykazała w osadzie po doświadczeniu 10 23,8% SO_3 , po doświadczeniu 11 45,3% SO_3 , co tłumaczy dostatecznie rozbieżność między cyfrą wyliczoną, a znalezionymi wartościami K_2 . Jeszcze bardziej jaskrawym przykładem są dwa doświadczenia, przytoczone w tablicy 2. W doświadczeniach tych, działając na $Fe(OH)_3$ roztworem $Al_2(SO_4)_3$ i na $Al(OH)_3$ roztworem $Fe_2(SO_4)_3$, otrzymałem w obu przypadkach w przesączu po reakcji stosunek mólów $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 10$ (zamiast $K_2 = 10^{-5}$). Prosty ra-

chunek wykazuje, że w omawianych doświadczeniach faza stała musiała zawierać siarczany zasadowe Al i Fe , a nie $Al(OH)_3$ i $Fe(OH)_3$, gdyż w przesączu znalazłem znacznie mniej SO_3 , niż wprowadziłem do reakcji pod postacią roztworów $Al_2(SO_4)_3$, względnie $Fe_2(SO_4)_3$ ³³⁾.

2) Z kształtu krzywych przebiegu odżelaziania (wykresy 10—14) doświadczeń 3, 4, 5 i 6 (tablica 8, 9) widać, że czas odżelaziania w tych doświadczeniach był niewystarczający do osiągnięcia stanu równowagi. Doświadczenia te przerwałem przed zakończeniem procesu wytrącania żelaza, skutkiem tego stężenie $[Fe^{+++}]$ i wyliczone stąd wartości i_1 są zbyt wysokie.

3) jak wiadomo, wodorotlenek żelazowy łatwo ulega peptyzacji i pozostaje w cieczy w postaci roztworu koloidalnego. Jest to najpoważniejsza trudność, gdy chodzi o oznaczenie wartości I_1 iłoczynu rozpuszczalności $Fe(OH)_3$ (por. K. Jellinek i H. Gordon i.c.).

W moich doświadczeniach z roztworami rozcieńczonymi (w szczególności doświadczenia 7 i 8, tablica 8, 9) niewątpliwie znaczna część żelaza znajdowała się w postaci roztworu koloidalnego. Duże zawartości Fe w przesączu w tych doświadczeniach były spowodowane przechodzeniem przez sączek cząstek koloidalnej zawiesiny, zawierającej związki żelaza. W bardziej stężonych roztworach nie należy spodziewać się tej komplikacji, bowiem zole mieszane siarczanów zasadowych glinu i żelaza ulegają w tych warunkach koagulacji. Wyczerpujące studia w dziedzinie

³³⁾ O wpływie komplikacji, jak tworzenie się roztworów stałych, względnie związków na przebieg procesu wytrącania się osadów z roztworów. L. Bruner i J. Zawadzki, Bull. acad. sci. Cracovie 1909, 312.

³¹⁾ Kolloidchem. Beihefte 20, 338, (1925).

³²⁾ O. Ruff i B. Hirsch i. c.

trwałości takich zolów zawdzięczamy N. Kühnlowi i W. Pauli'emu (l.c.).

Porównanie wartości otrzymanych w różnych warunkach może być podstawą do oceny roli poszczególnych czynników w interesującym nas procesie.

1. Wpływ stężenia $Al_2(SO_4)_3$ w roztworze można oceniać albo porównując doświadczenia 1, 2, 3 i 4, gdzie użyte ilości odczynników były jednakowe, a zmieniała się jedynie objętość roztworu, albo też doświadczenia 1, 2 i 7, 8, gdzie objętości cieczy były zbliżone, ilości $Fe_2(SO_4)_3$ i $Al(OH)_3$ te same, a zmieniała się ilość rozpuszczonego $Al_2(SO_4)_3$.

Z pierwszego porównania widać, że najlepszy stopień odżelaziania otrzymałem w najbardziej stężonym roztworze 1, zawierającym ok. 35,5 g $Al_2(SO_4)_3$ w 100 cm³; najgorzej reakcja przebiega w roztworze 4, zawierającym tylko ok. 2,9 g $Al_2(SO_4)_3$ w 100 cm³. Dla stężeń pośrednich (doświadczenia 2 i 3) otrzymałem pośrednie wartości stosunku

$f = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$. Fakt, że najmniejszy stosunek f ,

więc najlepsze odżelazienie, uzyskałem w najbardziej stężonym roztworze, jest pozornie sprzeczny z opisaną w poprzedniej pracy obserwacją³⁴⁾; stwierdzono wówczas, że w roztworach średniostężonych, zawierających ok. 3,5 g $Al_2(SO_4)_3$ w 100 cm³ (więc zbliżonych do roztworu 4, tablica 8) reakcja odżelaziania przebiega znacznie gorzej, niż w roztworach bardzo rozcieńczonych, zawierających np. tylko 0,9 g $Al_2(SO_4)_3$ /100 cm³. Wyjaśnienie tej pozornej sprzeczności jest łatwe, jeśli pamiętać, że stężenie jonów Fe^{+++} w roztworze zależy od p_H roztworu (wzór 5).

W roztworach stężonych po dodaniu siarczanu glinowego tworzą się zasadowe siarczany i p_H roztworu wzrasta, co znów powoduje wytrącanie się żelaza. Niewielki wpływ stężenia na stopień odżelaziania f wynika zapewne stąd, że w roztworach stężonych reakcja przebiega szybciej, niż w rozcieńczonych. Przemawia za tem przypuszczeniem wzrost wartości i_1 , obliczonych według wzoru (4) dla doświadczeń z roztworami bardziej rozcieńczonymi (tablica 9, i_1 dla doświadczeń 1 — 4).

W roztworach bardzo rozcieńczonych rozpuszczalne siarczany zasadowe nie tworzą się, ale p_H wzrasta szybko ze wzrostem rozcieńczenia (tablica 4 i wzór 14), dzięki temu, im bardziej roztwór rozcieńczony, tem lepsze jest wytrącanie żelaza. Najmniej korzystne warunki odżelaziania mamy w obszarze średnich stężeń, gdzie rozpuszczalne zasadowe siarczany glinu są w dużym stopniu zhydrolizowane, a p_H roztworu jest dość bliskie p_H roztworów stężonych.

Obok stopnia odżelaziania f ważną rzeczą dla oceny procesu jest określenie, jaką część wprowadzonego tlenku glinu otrzymujemy w oczyszczonym przesączu. Wydajność Al_2O_3 (stosunek procentowy ilości Al_2O_3 wprowadzonej do otrzymanej w przesączu) w doświadczeniach 1 — 4 (tablica 8) jest mniejsza dla roztworów stężonych, większa dla roztworów rozcieńczonych.

Dalsze uwagi nasuwają się przy porównywaniu wyników doświadczeń 1, 2 i 7, 8. Doświadczenie 7 wykonano normalnie, jednak roztwór odżelaziany nie zawierał $Al_2(SO_4)_3$; w rezultacie w przesączu stwierdzono bardzo drobną ilość żelaza, ok. $224 \cdot 10^{-6}$ g Fe_2O_3 /1 l. Do doświadczenia 8 użyto zaledwie 1/15 ilości $Al_2(SO_4)_3$, stosowanego w doświadczeniu 1, względnie 2 i pięciokrotny nadmiar $Al(OH)_3$. W rezultacie uzyskałem $f = 280$ i bardzo małe wydajności Al_2O_3 i Fe_2O_3 , co tłumaczy się wytrąceniem znacznej części Al_2O_3 w postaci nierozpuszczalnego siarczanu zasadowego (por. doświadczenie 3; tablica 7).

2. Wpływ temperatury na przebieg reakcji odżelaziania nie jest dość dobrze widoczny z danych tablicy 8 i 9. Ustalenie temperatury optymalnej 70 — 85° było wynikiem szeregu wstępnych doświadczeń, z których wynikało, że w temperaturach niższych reakcja przebiega bardzo wolno. O małej szybkości ustalania się równowagi w temperaturze pokojowej wspomniałem już wyżej, pisząc o miareczkowaniu $Al(OH)_3$ kwasem siarkowym. Stwierdziłem wówczas, że każdorazowo po oddaniu ok. 2% ilości kwasu, potrzebnej do całkowitego rozpuszczenia $Al(OH)_3$, trzeba było czekać 12 godz do chwili ustalenia się równowagi.

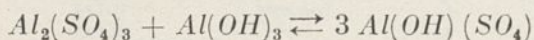
W jednym z wykonanych i szczegółowo w tej pracy nie opisanych doświadczeń stwierdziłem, że reakcja odżelaziania roztworu $Al_2(SO_4)_3$ zapomocą $Al(OH)_3$ w 18° nie rozpoczęła się nawet po 48 godz mieszania. Po podniesieniu temperatury do 55° uzyskałem stopień odżelaziania $f = 360$ przy $m = 2,56$ dopiero po 96 godz. Porównując ten wynik z analogicznymi doświadczeniami, prowadzonymi w temperaturze wyższej, można stwierdzić, że w 75 — 80° takie odżelazienie uzyskuje się już po 8 — 10 godz. Obok kwestji szybkości istnieje jeszcze sprawa zależności położenia równowagi reakcji od temperatury. Niestety, trudno jest ustalić dokładnie wpływ tego czynnika; brak niezbędnych danych uniemożliwia wyprowadzenie termodynamicznie zależności stałej równowagi reakcji od temperatury. Dobre wyniki, uzyskane w pewnych doświadczeniach, np. w doświadczeniu 10 (tablica 8 i 9) upoważniają do wypowiedzenia przypuszczenia, iż w temperaturze niższej równowaga jest przesunięta w kierunku wytrącania się związków żelaza

³⁴⁾ J. Zawadzki i S. Bretsznajder l.c.

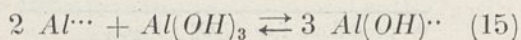
i dlatego w temperaturze pokojowej można uzyskać lepszy stopień odżelazienia. Za tem przypuszczeniem przemawia również fakt, opisany w poprzedniej pracy, dodatniego wpływu, jaki wywiera na stopień odżelazienia pozostawienie cieczy po reakcji na kilka godzin w temperaturze pokojowej.

Zastosowanie temperatur wyższych, np. jak w doświadczeniu 9 (tablice 8, 9), nie prowadzi do osiągnięcia lepszego stopnia odżelazienia, natomiast skutkiem przyśpieszenia reakcji hydrolizy rozpuszczalnych siarczanów zasadowych może spowodować znaczne straty Al_2O_3 i SO_3 , wytrącających się wraz z Fe_2O_3 w postaci osadu nierozpuszczalnych siarczanów zasadowych.

3. Wpływ ilości użytego do odżelazienia wodorotlenku glinowego. Czynnikiem ten w pierwszym rzędzie decyduje o uzyskaniu dobrego stopnia odżelazienia. Można łatwo uzasadnić wpływ nadmiaru $Al(OH)_3$ w następujący sposób: jak wiemy z wstępnych doświadczeń, po dodaniu $Al(OH)_3$ do roztworu siarczanu glinu tworzy się głównie siarczan zasadowy według reakcji



lub



Dodając $Al(OH)_3$, przesuwamy równowagę w roztworze w prawo, stężenie $[Al^{+++}]$ maleje, stężenie $[Al(OH)^{++}]$ wzrasta. Jak wynika z wzoru (13), musi to spowodować wzrost p_H roztworu, wzrasta bowiem licznik składnika $\frac{[Al(OH)^{++}]}{[Al^{+++}]}$. Skutkiem komplikacji (tworzenia się innych siarczanów zasadowych) krzywa zależności p_H od ilości dodanego $Al(OH)_3$ ma kształt przedstawiony na wykresach 2 i 3, przytem wzór (13) odpowiada części e—d krzywej (dla odcinka b—c musielibyśmy do wzoru (13) w miejsce stałej $c_2 = \log K''$ wstawić inną stałą, odpowiadającą $2 Al_2O_3 \cdot 5 SO_3$).

Porównanie doświadczeń 1, 2, 5, 6 (tablice 8, 9), wykonanych w bardzo zbliżonych warunkach przy zastosowaniu różnych ilości $Al(OH)_3$, prowadzi do wniosku, że zwiększenie ilości $Al(OH)_3$ znakomicie polepsza odżelazienie, równocześnie jednak znacznie wzrastają straty Al_2O_3 i SO_3 w osadzie. W doświadczeniach 1 i 2 użyto $Al(OH)_3$ w ilości ok. $\frac{1}{3} Al_2O_3$ zawartego w postaci $Al_2(SO_4)_3$, $m \approx 2,4$, więc nieco więcej, niż zawiera siarczan zasadowy $2 Al_2O_3 \cdot 5 SO_3$. Wynik odżelazienia był mierny — stosunek f wzrósł z 83,2 roztworu wyjściowego do 135, względnie 119 po odżelazieniu.

Podwyższenie nadmiaru $Al(OH)_3$ w doświadczeniu 5 do wartości $m = 1,98$ (więc

prawie $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3$) niewiele pomogło, uzyskano odżelazienie $f = 157$. Dopiero, gdy w roztworze po dodaniu $Al(OH)_3$ połowa Al_2O_3 była w postaci wodorotlenku, połowa zaś w postaci siarczanu (doświadczenie 6; $m = 1,65$) odżelazienie bardzo znacznie wzrosło, $f = 691$. Na uwagę zasługuje fakt, że w doświadczeniach 5 i 6 otrzymałem w przesączu siarczan zasadowy $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3$ i cały nadmiar $Al(OH)_3$, użyty w doświadczeniu 6, pozostał w osadzie jako siarczan zasadowy nierozpuszczalny, stąd zła wydajność procesu.

W doświadczeniach nad wytrącaniem żelaza wodorotlenkiem glinu z roztworów $Al_2(SO_4)_3$ wielokrotnie stwierdziłem bardzo ciekawe zjawisko: dodając różne ilości $Al(OH)_3$ nie osiąga się odpowiednio lepszego lub gorszego wytrącania żelaza, lecz poniżej pewnej określonej ilości $Al(OH)_3$ odżelazienie albo wcale nie zachodzi, albo przebiega bardzo słabo.

Po przekroczeniu wartości granicznej wysycenia roztworu $Al_2(SO_4)_3$ zapomocą $Al(OH)_3$ niewielki dodatek $Al(OH)_3$ wywołuje wytrącenie się znacznej ilości żelaza. Dla przykładu przytoczę tu trzy doświadczenia nad wytrącaniem żelaza z roztworu $Al_2(SO_4)_3$ zapomocą amoniaku.

Do 55 cm^3 roztworu, zawierającego 3,265 g Al_2O_3 , 0,165 g Fe_2O_3 (jako siarczany $f = 20$), 4,20 g $(NH_4)_2 SO_4$ oraz 0,49 g H_2SO_4 dodawałem roztworu 5 n NH_3 , poczem ciecz ogrzewałem, mieszając w 70° przez 8 godz.

TABLICA 10.

Nr.	dodano mmol NH_3	$f = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
1	25,0	54,5
2	27,5	212,0
3	50,0	1180

Z tablicy widać, że dodanie 25 mmol NH_3 spowodowało wzrost stopnia odżelazienia f z 20 do 54,5. Dodając tylko o 1/10 więcej NH_3 (doświadczenie 2), otrzymałem czterokrotnie lepsze odżelazienie: zastosowanie dwa razy większej ilości NH_3 (doświadczenie 3) pozwoliło osiągnąć $f = 1180$, więc wynik zupełnie dobry. Równie wyraźnie wystąpiło omawiane zjawisko w pewnym doświadczeniu, w którym dodawałem w 80° $Al(OH)_3$ małemi porcjami w dwugodzinnych odstępach czasu do roztworu, zawierającego w 100 cm^3 3,65 g Al_2O_3 i 0,16 g Fe_2O_3 w postaci siarczanów.

Po dodaniu 1,24 g Al_2O_3 w postaci $Al(OH)_3$ (w ciągu 8 godz) zawartość żelaza zmniejszyła się ośmiokrotnie i wynosiła 0,020 g Fe_2O_3 . Wtedy dodałem jeszcze jedną porcję $Al(OH)_3$, zawierającą 0,32 g Al_2O_3 . Po 2 godz zawartość Fe_2O_3 zmniejszyła się 20-krotnie, wynosiła 0,001 g, więc zaledwie 1/1240 ilości wprowadzonej.

Wyjaśnienie opisanego zjawiska nie jest zupełnie proste: co prawda p_H roztworu $Al_2(SO_4)_3$ zmienia się w sposób skokowy w miarę dodawania $Al(OH)_3$ (wykres 2), po dobnie też na podstawie wzoru (5) powinno zmieniać się stężenie $[Fe^{3+}]$ w roztworze; wkraczamy w obszar dobrego odżelaziania po przejściu granicy $m \cong 2,5$, więc po ominięciu przegięcia $o-d$ krzywej na wykresie 2. Trudność polega na wytłumaczeniu, dlaczego niewielka zmiana p_H roztworu (ok. 0,1 — 0,3 jednostek p_H) wpływa tak znacznie na stopień wytrącenia Fe^{3+} . Według wzoru (5) zmiana taka powinna tylko nieznacznie wpłynąć na stężenie $[Fe^{3+}]$. Zapewne obserwowany przebieg zjawiska zawdzięczamy temu, że w czasie alkalizacji nie wytrąca się od razu $Fe(OH)_3$, lecz początkowo tworzą się rozpuszczalne siarczany zasadowe żelaza (wykresy 4 — 8). Wytrącenie następuje z chwilą przekroczenia p_H , odpowiadającego punktowi zmętnienia P krzywej. Niewielka zmiana p_H roztworu, jak np. wspomniany skok $o-d$ krzywej 1, wystarcza, by osiągnąć ten punkt i wywołać nagle wytrącenie się żelaza. Cały szereg obserwacji nad wartościami p_H i przebiegiem wytrącania żelaza przemawia za słusznością tego wyjaśnienia.

4. Wpływ sposobu dodawania $Al(OH)_3$ na przebieg odżelaziania jest bardzo duży. Wynika to z porównania następujących trzech doświadczeń nad odżelazianiem roztworów, otrzymanych przez rozkład gliny kwasem siarkowym. Doświadczenia wykonano z jednakowymi ilościami i stężeniami substancji wyjściowych w tej samej temperaturze 80° , natomiast $Al(OH)_3$ dodawano rozmaicie.

Roztwór do odżelaziania sporządzałem z gliny z pod Żarnowa, zawierającej 55,5% SiO_2 , 30,3% Al_2O_3 , 1,5% Fe_2O_3 , 2,0% TiO_2 , 0,6% $CaO + MgO$, 0,7% alkali (strata prażenia 9,4%). Glinę tę mieszałem z kwasem siarkowym i wodą (150 g gliny, 100 cm^3 kwasu siarkowego o c.wł. 1,84 i 75 cm^3 wody) i ogrzewałem w ciągu 3 godz w 215° . Otrzymałem twardą masę, zawierającą 14,59% Al_2O_3 i 0,64% Fe_2O_3 w postaci siarczanów rozpuszczalnych w wodzie zmelem i używałem do doświadczeń nad odżelazianiem.

W tym celu 25,00 g masy, zawierającej 3,647 g Al_2O_3 i 0,160 g Fe_2O_3 zalewałem 100,0 cm^3 wody destylowanej, ogrzewałem do 80° , mieszając w zlewce, a po 30', gdy rozpuszczalne związki Al i Fe przeszły już do roztworu, dodawałem $Al(OH)_3$ bez uprzedniego odfiltrowania nierozpuszczalnej pozostałości (krzemionki, nierozłożonych składników gliny itp.).

W tablicy 11 zestawilem przebieg odżelaziania w trzech doświadczeniach.

TABLICA 11.

Doświadczenie 1		
Czas godz	dodano $Al(OH)_3 = g Al_2O_3$	g Fe_2O_3
0	1,304	0,160
3	—	0,060
7	—	0,030
9	—	0,030
W produkcie $f = Al_2O_3 : Fe_2O_3$		149
Doświadczenie 2		
Czas godz	dodano $Al(OH)_3 = g Al_2O_3$	g Fe_2O_3
0	0,489	0,160
1	—	0,125
1 ^h 40'	0,326	—
3	—	0,080
4 ^h 15'	0,326	—
4 ^h 40'	—	0,041
7 ^h 25'	—	0,020
7 ^h 45'	0,326	—
9 ^h 45'	—	0,001
W produkcie $f = Al_2O_3 : Fe_2O_3$		3441
Doświadczenie 3		
Czas godz.	dodano $Al(OH)_3 = Al(OH)_3$	g Fe_2O_3
0	0,652	0,160
1	—	0,125
4	—	0,125
4 ^h 30'	0,652	—
7	—	0,0005
W produkcie $f = Al_2O_3$ i Fe_2O_3		5720

W doświadczeniu 1 wprowadziłem do roztworu od razu całą ilość $Al(OH)_3$, w doświadczeniu 2 użyłem nieco większej ilości $Al(OH)_3$, wprowadzając w czterech porcjach; w doświadczeniu 3 użyłem tej samej ilości wodorotlenku, co i w doświadczeniu 1, wprowadzając go w dwóch porcjach.

Okazuje się, że dodając nie od razu całą ilość $Al(OH)_3$, lecz stopniowo porcjami, osiąga się znacznie lepsze wytrącenie żelaza — wyniki doświadczeń 2 i 3 (tablica 9) są znacznie lepsze, niż doświadczenia 1. Przyczyna opisywanego zjawiska jest dość prosta: wielokrotnie obserwowałem po dodaniu $Al(OH)_3$ do stężonego roztworu $Al_2(SO_4)_3$ w $70-80^\circ$, że $Al(OH)_3$ nie rozpuszcza się całkowicie. Z części zawiesiny tworzy się bardzo drobny ciężki i zbity osad: osad taki nie rozpuszcza się w kwasach stężonych: właśnie ten proces starzenia się⁸⁵⁾ wodorotlenku, przejście od formy bezpostaciowej do krystalicznej i równocześnie przebiegające odwodnienie gelu jest przyczyną, że część dodanego $Al(OH)_3$ prze-

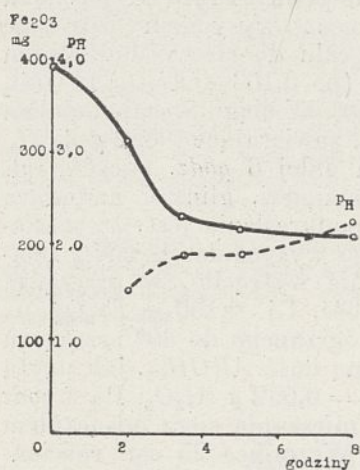
⁸⁵⁾ O procesach starzenia się $Al(OH)_3$ i innych wodorotlenków p. G. F. Hüttig i E. v. Wittgenstein Z. anorg. allg. Chem. **171**, 329, 333, (1928); G. F. Hüttig i O. Kostelitz Z. anorg. allg. Chem. **187**, 11, (1930); G. F. Hüttig i J. Brüll Ber. **65**, 1795, (1932); G. F. Hüttig i F. Kölbl. Z. anorg. allg. Chem. **214**, 289, (1933); R. Fricke Koll. - Z. **49**, 230 (1929); R. Fricke i H. Severin Z. anorg. allg. Chem. **205**, 287, (1932); E. Rosenkranz Z. physik. Chem. **B14**, 408, (1931).

chodzi w postać nieużyteczną dla reakcji odżelaziania. Straty tej można uniknąć, dodając nie od razu całą ilość $Al(OH)_3$, lecz powoli mniejszymi porcjami i równocześnie mieszając. W ten sposób stwarza się warunki dla pożytecznego procesu powstawania rozpuszczalnego zasadowego siarczanu glinu, niekorzystne zaś dla przebiegającego równoległe szkodliwego zjawiska starzenia się wodorotlenku.

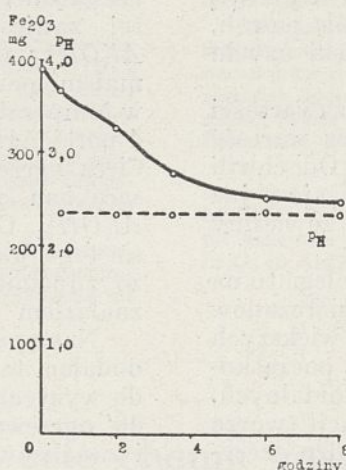
procesu wytrącania żelaza i zmiany pH w miarę postępującej reakcji (numery odpowiadają numeracji doświadczeń w tablicy 7 i 8).

Wykresy ułożyłem w ten sposób, że 1 podziałka osi XX odpowiada 1 godz, 1 podziałka osi YY odpowiada 100 mg Fe_2O_3 (dla krzywej Fe_2O_3) i jednostce pH (dla krzywej pH). Jedynie na wykresie 12 jednostka osi YY odpowiada 20 mg Fe_2O_3 .

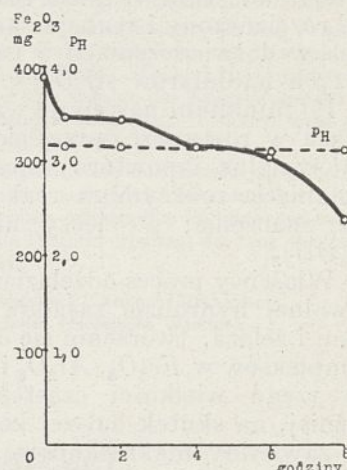
Kształt krzywych odżelaziania odtwarza



Rycina 9.



Rycina 10.



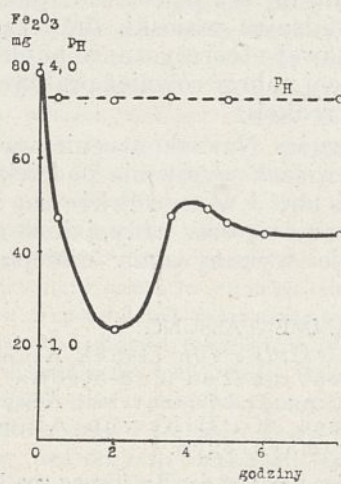
Rycina 11.

O mechanizmie procesu odżelaziania roztworów $Al_2(SO_4)_3$.

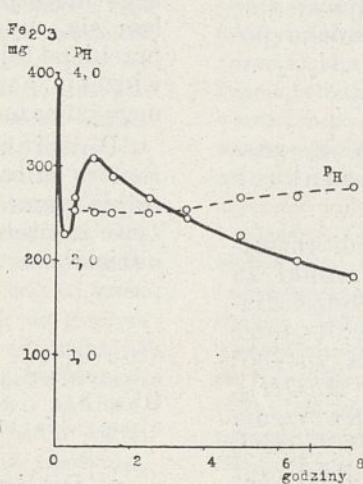
W tablicach 8 i 9 uwzględniłem tylko ostateczne wyniki doświadczeń nad odżelazianiem roztworów siarczanu glinu. W czasie wykonywania doświadczeń pobierałem jednak próbki z roztworu, oznaczałem co pewien czas zawartość żelaza i pH . Uzyskane w ten sposób krzywe przebiegu reakcji usuwania żelaza z roztworu pozwalają znacznie lepiej, niż zestawienie ostatecznych wyników, zorjentować się w roli poszczególnych procesów, zachodzących podczas odżelaziania. Na wykresach nr. 9 — 14 możemy śledzić przebieg

dobrze przebieg zjawisk, zachodzących podczas procesu. W szczególności krzywe 11, 12 i 13 są nader pouczające.

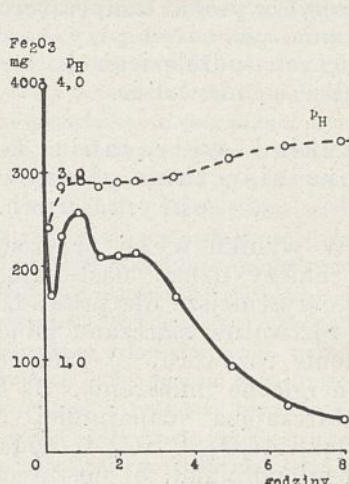
Po dodaniu wodorotlenku glinu do roztworu siarczanów glinu i żelaza przebiegają równoległe dwa procesy: po pierwsze, w obecności fazy stałej $Al(OH)_3$ następuje wytrącanie się $Fe(OH)_3$ na powierzchni wodorotlenku glinu według reakcji 1. Można ten proces doskonale obserwować, wystarczy wydobyc w tym okresie reakcji bryłkę $Al(OH)_3$ z roztworu i przeciąć. Powierzchnia bryłki jest pokryta warstewką brunatną $Fe(OH)_3$, wewnątrz stanowi biała galaretowata masa $Al(OH)_3$. Zawartość Fe^{+++} w roztworze



Rycina 12.



Rycina 13.



Rycina 14.

maleje. Równocześnie przebiega drugi proces, powolniejszy — rozpuszczania się zawiesiny $Al(OH)_3$ i tworzenia się roztworu zasadowego siarczanu glinu. W miarę, jak podłoże $[Al(OH)_3]$ rozpuszcza się, następuje peptyzacja osadzonego na niem $Fe(OH)_3$, który pod postacią koloidalną wraca do roztworu — obserwujemy po minimum wzrost zawartości żelaza w roztworze. Zazwyczaj okres wstępny jest krótki: zjawisko to wystąpiło wyraźnie w doświadczeniu 4, gdzie roztwór $Al_2(SO_4)_3$ był rozcieńczony i reakcja zachodziła powoli, oraz w doświadczeniach 5 i 6 dzięki użyciu dużych nadmiarów $Al(OH)_3$.

Po minimum następuje wzrost zawartości żelaza w roztworze, przejście przez wartość maksymalną i powtórny spadek. Od chwili osiągnięcia maksimum reakcja (1) jest już bez znaczenia; w cieczy niema zawiesiny $Al(OH)_3$.

Właściwy proces odżelaziania polega tu na powolnej hydrolizie zasadowych siarczanów glinu i żelaza, tworzeniu się coraz większych kompleksów w Fe_2O_3 , Al_2O_3 i SO_3 , początkowo rzędu wielkości cząstek koloidalnych, później, na skutek dalszej koagulacji tworzą się zawiesiny makroskopowe. Bardzo szczegółowe badania nad mechanizmem opisanego procesu, w szczególności nad pierwszym stadium agregacji produktów hydrolizy związków glinu i żelaza wykonali G. Jander i A. Winkel (l. c.), obserwacje ich uzupełniają spostrzeżenia Pauli'ego i współpracowników (l. c.) nad koagulacją roztworów koloidalnych, których cząstki są zbudowane z Al_2O_3 , Fe_2O_3 anjonu i wody.

Podobieństwo właściwości związków glinu i żelaza powoduje, że w warunkach sprzyjających wytrącaniu się Fe również sporo soli glinowej ulega hydrolizie. W tablicy 8 można zauważyć równoległość tych procesów, przy lepszym odżelazieniu wytrącało się zwykle więcej Al_2O_3 , jednak ścisłej zależności tu niema. Naogół można dobrać tak warunki (niezbyt wysoka temperatura, odpowiednie stężenie), że nawet przy bardzo daleko posuniętych odżelazieniach straty Al_2O_3 w osadzie są niewielkie.

Przykład wytrącania żelaza z roztworu siarczanu glinu w warunkach optymalnych.

W wyniku wyżej przytoczonych rozważań należy uznać następujące warunki za najkorzystniejsze dla prowadzenia odżelaziania roztworów siarczanu glinowego: 1) duże stężenie roztworu, 2) Temperatura 75—85° i energiczne mieszanie, 3) Ilość $Al(OH)_3$, wystarczająca conajmniej do utworzenia związku $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3$, 4) dodawanie $Al(OH)_3$ małymi porcjami, 5) dostatecznie długi czas reakcji.

Bardzo dobre wyniki otrzymałem, prowadząc w tych warunkach doświadczenie nad odżelazieniem cieczy, otrzymanej przez rozkład gliny kwasem siarkowym. Do doświadczenia użyłem część masy z gliny, zastosowanej w doświadczeniach 1, 2 i 3 (tablica 11). 25,0 g masy tej wylugowałem wodą na gorąco. Ciecz o objętości 65 cm³ zawierała 3,647 g Al_2O_3 , 0,160 g Fe_2O_3 w roztworze w postaci siarczanów, a jako zawiesinę krzemionkę i resztę nierozłożonej gliny. Przed odsączeniem tej zawiesiny ciecz wysyciłem ostrożnie $Al(OH)_3$; w tym celu do cieczy dodawałem małymi porcjami (po 0,163 g Al_2O_3) $Al(OH)_3$ w temperaturze 80°. W ciągu 5 godz dodałem 4 porcje $Al(OH)_3$, zawierające 0,652 g Al_2O_3 . Ciecz ogrzewałem dalej 6 godz, poczem odsączyłem od krzemionki, gliny i nadmiaru $Al(OH)_3$. Godne podkreślenia jest, że w czasie tego wstępnego wysycenia $Al(OH)_3$ żelazo zupełnie się nie wytrąciło, w przesączu znalazłem całą ilość, t.j. 0,160 g Fe_2O_3 .

Następnie do ogrzanego do 80° przesączu dodałem taką samą ilość $Al(OH)_3$, jak użyta do wysycenia t.j. = 0,652 g Al_2O_3 . Po 4 godz 40' ogrzewania i mieszania ciecz odsączyłem i zanalizowałem. W próbce 25 cm³ rozcieńczonego przesączu znalazłem 0,1823 g Al_2O_3 i 0,00025 g Fe_2O_3 spólczynnik odżelaziania $f = 7295$, a więc wynik bardzo dobry. Obliczony nadmiar $Al(OH)_3$ odpowiadał stosunkowi molowemu $m = \frac{SO_3}{Al_2O_3} = 2,25$; był więc nawet nieco mniejszy od ilości, potrzebnej dla utworzenia związku $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3$.

Zakończenie.

Pracując nad odżelazianiem soli glinowych wykonałem kilkaset różnych doświadczeń; oczywiście, tylko nieznaczna część zebranego materiału doświadczalnego mogła się znaleźć w niniejszej pracy. Zestawiając wyniki stale miałem na uwadze całość zebranego materiału, na tej też podstawie opierałem się, wyprowadzając wnioski, dotyczące przebiegu tej ciekawej z teoretycznego punktu widzenia, a mogącej nabrać również praktycznego znaczenia, reakcji.

Podziękowanie. Na zakończenie uważam za miły obowiązek wyrażenie podziękowania panu prof. dr. J. Zawadzkiemu za żywe zainteresowanie się oraz rady, jakich mi udzielał w czasie wykonywania niniejszej pracy.

ZUSAMMENFASSUNG:

Studien zur Darstellung von reinen Aluminiumverbindungen aus Ton und Kaolin II. Über die Ausfällung des Eisens aus Aluminiumsulfatlösungen mit Hilfe von Aluminiumhydroxyd.

1. Der Verlauf der Reaktion der Beseitigung von Eisen aus Aluminiumsulfatlösungen durch Behandlung mit

Aluminiumhydroxyd und die Wirkung verschiedener Faktoren auf den Verlauf des Prozesses wurden studiert.

2. Auf Grund von theoretischen Betrachtungen wurde nachgewiesen, dass der erreichte Grad der Enteisung der Lösung vor allem von der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung abhängig sein muss.

3. Es wurden mittels potentiometrischer Massanalyse, welche durch kolorimetrische Messungen vervollständigt war, die Veränderungen geprüft, welche in den Lösungen von $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ und in der Suspension von $Al(OH)_3$ bei Änderungen des pH eintreten. Dabei wurde festgestellt, dass die Prozesse der Bildung basischer Aluminium- und Eisensulfate einen sehr grossen Einfluss auf den Verlauf der Enteisungsreaktion ausüben.

4. Auf Grund der Experimente über die Enteisung der Lösungen von $Al_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3$ mittels $Al(OH)_3$ werden folgende Bedingungen als für die Enteisung günstig aufgezählt: a) eine hohe Konzentration von $Al_2(SO_4)_3$; b) eine genügende Menge von $Al(OH)_3$, welche mindestens zur Bildung von $Al_2O_3 \cdot 2 SO_3$ ausreichen soll; c) Hinzufügen des $Al(OH)_3$ in kleinen Portionen; d) eine Temperatur von $70 - 85^\circ$; e) ein hinreichendes Durchmischen der Flüssigkeit.

5. Auf Grund der Versuchsergebnisse wird gefolgert, dass in dem Prozess der Fällung des Eisens aus Aluminiumsulfatlösungen mittels $Al(OH)_3$ mehrere Teilprozesse zu unterscheiden sind:

a) Es wird auf der Oberfläche der festen Phase $Al(OH)_3$ ein Niederschlag von $Fe(OH)_3$ ausgefällt.

b) $Al(OH)_3$ wird in der Lösung von $Al_2(SO_4)_3$ unter Bildung von löslichen basischen Aluminiumsulfaten aufgelöst.

c) Die Eisensalze werden zum Teil hydrolysiert, wobei basische Eisensulfate gebildet werden.

6. Der Enteisungsprozess in konzentrierten $Al_2(SO_4)_3$ -Lösungen beruht nicht auf gewöhnlicher Fällung, etwa laut der Reaktion



sondern ist auf Hydrolyse, und zwar Bildung und Ausfällung basischer Eisen- und Aluminiumsulfate zurückzuführen.

Wir haben es hier, übereinstimmend mit den Ausführungen von G. J a n d e r und Mitarbeitern, mit einer Bildung immer grösserer aus Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 und H_2O zusammengesetzter Aggregate zu tun. Infolge der Koagulation der in solcher Weise entstehenden kolloidalen Teilchen, wird das Eisen samt etwas Al_2O_3 und SO_3 ausgefällt.

7. Die Lösung enthält nach der Enteisung lösbare basische Aluminiumsulfate; auf 1 Mol Al_2O_3 entfallen 2—2,8 Mol SO_3 . Wenn man unter günstigsten Bedingungen arbeitet, kann man leicht ein Produkt erhalten, das 0,05 — 0,01% Fe_2O_3 in Al_2O_3 enthält.

Institut für Anorganisch Chemische Technologie
der Technischen Hochschule. Warszawa.

Zadania i cele chemii gospodarczej

Les problèmes et les buts de la chimie économique

Dr. inż. ANTONI LIKIERNIK

Nadeszło 29 kwietnia 1936

Ogromny rozwój przemysłu i wielkie przeobrażenia gospodarcze i społeczne z tem związane, skierowały ogólne zainteresowania na badania wzajemnych zależności tych zjawisk. W szybkim tempie powstaje wielkie piśmiennictwo poświęcone tym sprawom nietylko z ogólnego punktu widzenia, ale też zajmujące się poszczególnymi dziedzinami tych zjawisk, tak że następuje daleko idące różniczkowanie i specjalizacja. Tworzą się nowe nauki stosowane, zmierzające do usystematyzowania i odpowiedniego opracowania zebranego materiału. W ten sposób powstają nowe działy ekonomii jak np. ekonomia rolna, komunikacyjna, energetyczna, nauka o organizacji pracy itd. Niektóre z tych działów posiadają już obfitą literaturę, odrębne czasopisma i dość daleko posunięte naukowe uzasadnienie, inne zaś znajdują się dopiero w początkowym stadium rozwoju. Jedną z takich nauk jest chemia gospodarcza. Zakres jej nie jest jeszcze dokładnie sprecyzowany. Istnieje już wprawdzie obszernie piśmiennictwo, zajmujące się znaczeniem przemian chemicznych w życiu gospodarczym, oparte na bogatym materiale statystyczno-sprawozdawczym, brak jednak systematycznego opracowania i syntetycznego ujęcia. Różni autorzy rozmaicie rozumieją cele i zadania tej nauki. Nawet i obszerniejsze prace ograniczają się do pewnych specjalnych zagadnień, omawiając bądź to sprawy ogólne, jak np. racjonalizację wytwórczości chemicznej, bądź też poszczególne działy przemysłu, jak np. przemysł barwnikowy lub azotowy. Prace takie, zresztą często bardzo wartościowe, nie obejmują całokształtu zagadnień chemiczno-gospodarczych, zajmując się tylko pewnymi odcinkami tej nauki. Ogólniej, choć jeszcze nie wyczerpująco, zajmują się

temi zagadnieniami: Escales¹⁾, Sulfrian²⁾, Koetschau³⁾, Hoppmann⁴⁾ i Bernard⁵⁾. Koetschau pierwszy zajmuje się teoretycznie tą nauką, ustalając jej pojęcie na podstawie przesłanek filozoficznych, ekonomicznych i chemicznych w matematycznym względnie graficznym ujęciu. Praca jego ma przedewszystkiem wartość terminologiczno-klasyfikacyjną, posiadając również i fenomenologiczne znaczenie, wykazując uprawnienie istnienia odrębnej samodzielnej nauki o chemii gospodarczej.*

Nowoczesna ekonomia społeczna w różny sposób określa pojęcia gospodarki i techniki⁶⁾. Nie wdając się tu w teoretyczne ekonomiczne wywody, można w prosty sposób scharakteryzować te pojęcia. Jeśli gospodarka wyraża czynności, zjawiska i urządzenia, skierowane na stałe i planowe zaspokajanie potrzeb, a technika oznacza metody do osiągnięcia wyznaczonego celu, to gospodarka jest *porządkową* czynnością zaspokajania potrzeb, a technika *porządkową* wykonywania tych czynności. Podstawową zasadą gospodarczą jest uzyskanie najlepszego wyniku przy najmniejszym wysiłku i nakładzie. Technika zmierza do tego samego celu, ograniczając się jednak do bilansu materiałowo-energetycznego i nieuwzględniając *obiegowych wartości* początkowych i końcowych. Każdemu procesowi technicznemu odpowiadają więc dwie *wielkości kierunkowe*, odnoszące się do technicznej i gospodarczej celowości. Z tego wynika, że postęp techniczny nie jest jednoznaczny z postępowaniem gospodarczym, gdyż nie zawsze technicznie lepszy sposób jest i gospodarczo korzystniejszy. Pewne techniczne udoskonalenia czekać muszą często czas dłuższy nim powstaną dogodne warunki gospodarcze ich przemysłowego urzeczywistnienia. Z dru-

giej zaś strony, pewne potrzeby gospodarcze wymagają od techniki rozwiązania aktualnych zagadnień. Możliwości techniczne czasem wyprzedzają, czasem zaś nie nadążają za żądaniami gospodarczymi.

Technika współpracuje w procesie zaspakajania potrzeb z czynnikami natury społecznej, finansowej itp., jako istotna podstawa wytwarzania dóbr użytkowych i jako czynnik pomocniczy w czynnościach organizacyjno-rozdzielczych. Operuje ona bezpośrednio materią i energią, podlega wiec prawom przyrodniczym. Rozwój nauk przyrodniczych umożliwił naukowe opanowanie techniki i przyczynił się decydująco do przemiany empirycznego rzemiosła w nowoczesny przemysł, oparty na ścisłych naukowych podstawach, ujętych w ramy nauk technologicznych. Jedną z takich nauk jest technologia chemiczna, nauka o technicznych zastosowaniach przemian i własności chemicznych.

Samoczynne zjawiska chemiczne, zachodzące w przyrodzie, mające znaczenie dla powstawania dóbr użytkowych dają pojęcie o znaczeniu chemii biologicznej i geochemii dla gospodarki. Badając te zjawiska, wyjaśnia się ich istotę chemiczną i umożliwia celowe wyzyskanie. I tak np. gleboznawstwo jest podstawą racjonalnej gospodarki rolnej i w połączeniu z nauką o nawożeniu daje możliwość wzmocnienia pól w jednostki uprawianej roli. Przemiany chemiczne zachodzą w przyrodzie bez udziału świadomego czynnika kierującego gospodarką, mogą być jednak dzięki zastosowaniu nauk przyrodniczych poczęści ujarzmione. Wpływając na przebieg tych przemian można je przyspieszyć, powiększyć ich wydajności i nadać im inny kierunek. Wyzyskuje się to praktycznie, stosując metody hodowlane zwierząt i roślin, przyczem udział czynników chemicznych jest bardzo ważny. Zjawiska geochemiczne, a więc tworzenie się pokładów bitumicznych, wietrzenie minerałów itp. są również wyrazem udziału przemian chemicznych w procesie tworzenia się dóbr użytkowych. Odpowiednie naginanie przejawów przyrody do celów gospodarczych oddaje ludzkości nieocenione usługi. Celowe wyzyskanie wszelkiego rodzaju energii i surowców naturalnych (mineralnych, atmosferycznych, zwierzęcych czy roślinnych) oraz surowców drugiego rzędu (odpadki przemysłowe i gospodarstw domowych i rolnych) odbywa się w najróżnorodniejszy sposób w zależności od rodzaju surowca i od celów, jakim służyć mają gotowe wyroby. W danym procesie wytwórczym posługiwać się trzeba niejednokrotnie różnymi metodami technologicznymi, tak że często trudne jest ustalenie do jakiej technologicznej dziedziny badane zjawisko należy. Do technologii chemicznej zalicza się potocznie, jak to już zaznaczono, zastosowanie techniczne zjawisk chemicznych wraz z zagadnieniami pomocznymi jak sprawy aparatury chemicznej, sposoby rozdziału produktów itp.

Gospodarczym odpowiednikiem technologii chemicznej jest wytwórczość chemiczna, obejmująca wszystkie działy produkcji, w których zagadnienia chemiczne grają zasadniczą rolę. Wytwórczość chemiczna nie jest identyczna z przemysłem chemicznym, w potocznym słowa tego znaczeniu, który jest jednym z jej działów. Podział przemysłu na różne gałęzie jest wynikiem dziejowego rozwoju oraz szczególnych warunków gospodarczych i nie ma nic wspólnego z systematyką technologiczną. Taka systematyka wytwórczości chemicznej dotychczas właściwie nie istniała. Posługiwano się jedynie klasyfikacją, opartą na zewnętrznych cechach, charakteryzujących poszczególne działy wytwór-

czości. Liczono się z rozmiarami produkcji, jej celami, genetycznymi związkami surowców lub też z podobieństwem metod pracy. I tak część wytwórczości chemicznej zalicza się do przemysłu metalurgicznego, inne działy do przemysłu włókienniczego, inne zaś wyłączono w oddzielne grupy, jak przemysł fermentacyjny lub cukrownictwo, a wreszcie odrębną grupę tworzy właściwy przemysł chemiczny, podzielony znów na przemysł nawozów sztucznych, barwników, materiałów wybuchowych, przemysł elektrochemiczny, farmaceutyczny itp. Klasyfikacja taka nie może wystarczać dla systematycznego opracowania przedmiotu, gdyż nie jest konsekwentna, uwzględniając nierównomiernie różne zasady podziału. Ma ona wprawdzie swoje praktyczne zalety, zwłaszcza organizacyjno-dydaktyczne, tak że podział ten niewątpliwie utrzyma się dla pewnych celów. Podstawą tej klasyfikacji są przesłanki chemiczne i gospodarcze, dowolnie w tym celu wybrane. Celowa, naukowa uzasadniona systematyka musi być oparta na jednolitych, zasadniczych, logicznie umotywowanych podstawach. Tym warunkom odpowiada systematyka, proponowana przez Hoppmanna⁷⁾, która w sposób wyczerpujący podaje zasady podziału wytwórczości chemicznej:

Cel wytwórczości chemicznej	Dowolność pod względem materiałowym	Dowolność pod względem umiejscowienia ośrodka wytwórczego
Najlepsze chemiczne wyzyskanie danego surowca jakiegokolwiek rodzaju	Nie ma dowolności	Nie ma dowolności Ośrodek wytwórczy w pobliżu źródła surowca
Wytwarzanie określonych chemicznych przetworów	Pewna dowolność: Surowce muszą zawierać jedynie pierwiastki składowe wytworów gotowych, niezależnie od rodzaju połączeń	Pewna dowolność, jednak najlepiej w pobliżu surowca najmniej nadającego się do transportu
Wytwarzanie przetworów chemicznych o określonych własnościach bez oznaczenia charakteru chemicznego	Zupełna dowolność	Stosunkowo największa dowolność

Pierwsza grupa wytwórczości chemicznej ma za cel przeróbkę danego surowca, polega więc nie na syntezie chemicznej, lecz na wydzielaniu wartościowych składników surowca, względnie często ogranicza się do oddzielania takich składników od towarzyszących im zanieczyszczeń.

Druga grupa jest już typowo syntetyczna, istnieje tu znaczna dowolność w wyborze surowca i metody, ograniczona jedynie własnościami chemicznymi i warunkami technicznymi i gospodarczymi.

Wreszcie trzecia grupa obejmuje te gałęzie produkcji, które wytwarzają przetwory, mające służyć wskazanemu celowi. Właściwy rozwój tej grupy datuje się dopiero od niedawnych czasów, odkąd wiedza chemiczna umożliwiła rozwiązanie tego rodzaju zagadnień. Największe wysiłki wytwórczości chemicznej skierowane są właśnie w tym kierunku i grupa ta obejmuje najważniejsze działy wytwórczości jak wyrób barwników, materiałów wybuchowych, sztucznych włókien itd.

Schemat powyższy tworzy ramy dla metodycznego omawiania zagadnień wytwórczości chemicznej, musi być jednak

uzupełniony rozważaniami, tłumaczącymi bliżej poszczególne punkty.

Reakcje chemiczne zachodzą na zasadzie praw ilościowych i zmieniając warunki reakcji możemy osiągnąć lepsze wydajności materiałowe i energetyczne oraz lepsze wyzyskanie aparatury, ale możliwości te są ograniczone, gdyż nie jesteśmy w stanie zmienić stosunków stechiometrycznych. Nie możemy tego uniknąć, że obok przetworów, które pragniemy wytworzyć, powstają wytwory niepożądane, które trzeba usunąć. Często usuwanie takie sprawia poważny kłopot, zwłaszcza, jeśli powstające ciała są szkodliwe dla otoczenia i gdy usuwanie ich połączone jest ze znacznymi kosztami. Niekiedy jednak tworzenie się takich odpadków staje się czynnikiem postępu, gdyż zmusza do zajęcia się ich użytkowaniem. I tak np. przemysł chloru powstał przymusowo ze względu na konieczność wyzyskania chlorowodoru, uchodzącego przy wytwarzaniu siarczanu sodu, a wyrób kwasu siarkowego rozwinął się przy hutach cynkowych celem usunięcia dwutlenku siarki, powstającego przy prażeniu blendy cynkowej. Można by wyliczyć wiele takich przykładów. Jedną z głównych trosk wytwórczości chemicznej jest utrzymanie równowagi zbytu między wytworami powstającymi w stałych wzajemnych stosunkach, pozostającymi więc w związku genetycznym. Związek ten zachodzi i w innych wypadkach, gdy niezależnie od stechiometrycznych stosunków, z jednego surowca otrzymuje się równocześnie rozmaite wytwory, jak np. z kości uzyskuje się klej, łój i mączkę kostną, z nasion oleistych — oleje i makuchy, przy suchej destylacji drewna — smołę, ocet drzewny, spirytus i węgiel drzewny. Zużytkowanie takich wytworów musi często ulegać rozmaitym ewolucjom, zależnie od chwilowych koniunktur gospodarczych, a często od skutecznego rozwiązania takiego zagadnienia zależy powodzenie całej fabrykacji.

Aby przemiana chemiczna mogła być stosowana przemysłowo, musi przebiegać z dostateczną szybkością. Zbyt powolne przemiany chemiczne nie mogą być gospodarczo wyzyskane spowodu długiego zajmowania aparatury, co pociąga za sobą nietylko stratę czasu, ale i zbyt wielkie unieruchomienie kapitału w inwestycjach i w towarze w obiegu, odbijające się na rentowności. Prędkość reakcji uwarunkowana jest prawami fizyko-chemicznymi, dającymi jednak możliwość regulowania jej w pewnych określonych rozmiarach. Można więc przyspieszyć reakcje przez podwyższenie temperatury lub przez zastosowanie katalizatorów, które swoiście wpływają na prędkość i kierunek reakcji. Również i zbyt szybki przebieg przemiany chemicznej (np. zjawiska wybuchowe) utrudnia przemysłowe zastosowanie.

Każła przemiana chemiczna stosowana przemysłowo musi być najpierw zbadana w pracowni w małym zakresie, gdzie ustala się najlepsze warunki reakcji. Jednak nie zawsze miarodajna jest najlepsza wydajność. Czasem osiąga się ją w takich warunkach, które czy to utrudniają techniczne wykonanie tej przemiany, czy też wymagają za wielkich kosztów energii, aparatury itd. A zatem, reakcja opracowana laboratoryjnie musi być w odpowiedni sposób dostosowana do warunków technicznych. Przeniesienie reakcji z laboratorium do skali przemysłowej jest czynem technicznym, od którego zależy gospodarcze znaczenie danej przemiany chemicznej. Sama przemiana odbywa się w pracowni i w technice tak samo. Różnice polegają na różnorodności rozmiarów, a co zatem idzie na odpowiednim doborze środków pomocniczych i na celowym zorganizowaniu produkcji. Trzeba uzgo-

dnąć sprawność środków pomocniczych z najlepszymi warunkami reakcji. Trudno więc rozpatrywać przemiany chemiczne stosowane przemysłowo jako oderwane zagadnienia, należy stale równocześnie zajmować się i czynnościami ściśle połączonymi z wytwórczością chemiczną, jakkolwiek nie opartymi na przemianach chemicznych.

Już z istoty swej wytwórczość chemiczna, polegająca na przemianie materiałowej odróżnia się od wytwórczości innego rodzaju. Produkcja oparta na przeróbce mechanicznej zmienia kształt i wygląd zewnętrzny, przystosowując przedmioty do użytku, gdy tymczasem przeróbka chemiczna zmienia zasadniczo surowiec, wytwarzając zupełnie nowe substancje. Wytwórczość chemiczna odgrywa więc rolę elementarną, przetwarzając ciała znajdujące w przyrodzie i tworząc wytwory, które dopiero wiedza chemiczna uprzystępniała ludzkości. Przeróbka chemiczna sięga głęboko w podstawy zmian materiałowo-energetycznych, przerabiając mało wartościowe, proste surowce na bardzo złożone, kosztowne wytwory. Wartość samego materiału wyjściowego jest zwykle niewielka, rozpiętość między ceną surowca a gotowego wyrobu jest często ogromna, a różnica wartości uwarunkowana jest wielkim wysiłkiem włożonym w zasadniczą przemianę, jaka zachodzi na drodze między surowcem a produktem. Zwiększenie wartości użytkowej okupione zostaje znacznymi kosztami związanymi z produkcją. Obciążenia te dzielą się na rozmaite składniki, z których takie jak oprocentowanie kapitału, zużycie aparatury, napęd itd. są wspólne dla wszystkich dziedzin wytwórczości, które jednak w wytwórczości chemicznej mają inne natężenie. Szczególnym jednak obciążeniem jest czynność badawcza. Żmudne doświadczenia i próby, trwające nieraz wiele lat, nim doprowadzą do pożądanego wyniku, wymagają utrzymywania sztabu wykwalifikowanego fachowego personelu i powodują zużycie materiałów i aparatów. Koszty te mogą być odpisane z zysków danej produkcji dopiero po dłuższym okresie czasu. Dochodzi do tego i ryzyko nieudanych prób. Oczywiście nie wszystkie działy wytwórczości chemicznej wymagają jednakowych nakładów na prace badawcze, w całokształcie tej wytwórczości odgrywa to jednak bardzo powyżną rolę, zazwyczaj większą niż w innych działach techniki. Kosztowna ta współpraca opłaca się jednak, gdyż tylko na tej drodze jest do pomyślenia rozwój wytwórczości chemicznej i tylko ona zapewnić może racjonalne przeprowadzanie przemian chemicznych w przemyśle.

Naukowe opracowanie przebiegu przemiany chemicznej, uzupełnione przesłankami technologicznej natury pozwala na ocenę możliwości technicznego przeprowadzenia reakcji. Z gospodarczego punktu widzenia nie wystarcza to jednak, uwzględnić jeszcze trzeba i warunki gospodarcze, uzupełniające kalkulację techniczną. Dla opłacalności przemiany chemicznej istnieć musi dostateczna rozpiętość cen między surowcem a produktem, tak aby różnica ta pokryć mogła koszty fabrykacyjne i ogólne, amortyzację, oprocentowanie włożonego kapitału, podatki itd., zapewniając jeszcze dostateczną rentowność. Zaznaczyć należy, iż amortyzacja w wytwórczości chemicznej jest zwykle bardzo poważna ze względu na szybkie niszczenie się urządzeń, tak aparatów i maszyn jak i budynków, spowodowane działaniem szkodliwych płynów i par, oraz na częste zmiany instalacji, gdyż tempo ulepszeń i konieczność wprowadzania nowych sposobów fabrykacji posiada tu bardzo znaczne nasilenie. Sprawa aparatury dla wytwórczości chemicznej zajmuje się maszyno-

znawstwo chemiczne względnie inżynieria chemiczna (*engineering chemistry*), bardzo się rozwijająca zwłaszcza w ostatnich czasach. *Technika* chemiczna uwzględnia wszystkie czynniki odgrywające rolę przy ocenianiu sprawności aparatury i przy przemysłowym przeprowadzaniu przemian chemicznych, a więc zajmuje się w znacznym stopniu też i sprawą racjonalizacji wytwórczości chemicznej.

Nowoczesny rozwój techniki chemicznej wraz z zastosowaniem metod katalitycznych, wysokich i niskich temperatur, wysokich ciśnień, próżni, energii elektrycznej, stworzył nowe warunki pracy i nowe wymagania pod względem chemicznej i mechanicznej wytrzymałości aparatury. Dlatego w ostatnich czasach usilnie pracuje się nad dostarczeniem wytwórczości chemicznej materiałów konstrukcyjnych, odpornych na wszystkie działania. Dla osiągnięcia największej sprawności urządzeń ważną rzeczą jest ciągłość przeprowadzania reakcji oraz harmonizacja poszczególnych stadiów procesu wytwórczego. Często stosowaną zasadą jest metoda przeciwwądów, przyczyniająca się do racjonalnej gospodarki oraz zasada *kierunkowości wytwórczej*.

Zagadnienia wytwórczości chemicznej są jeszcze związane i z całym szeregiem innych problemów, jak ze sprawami społecznymi, komunikacyjnymi i itd. Duże znaczenie ma w wytwórczości chemicznej higiena pracy i zagadnienie bezpieczeństwa pracy. Odrębnym zagadnieniem jest znaczenie wytwórczości chemicznej w obronie narodowej, wiążące się ze sprawą utrzymania pogotowia wojennego i pokojowego zatrudnienia tych działów przemysłu.

Zasadnicze jest zagadnienie zbytu wyrobów wytwórczości chemicznej, które spowodowało wielką różnorodność tych produktów jest właściwie konglomeratem bardzo złożonym i nie daje się jednolicie traktować. W przeważającej ilości wypadków przetwory chemiczne są od razu zużywane w przeciwieństwie np. do maszyn lub odzieży, które ulegają powolnemu zniszczeniu i są tylko perjodycznie uzupełniane. Dlatego też wytwórczość chemiczna mniej podlega wpływowi konjunkturalnym, czego dowodem jest znaczny wzrost udziału przetworów chemicznych w handlu światowym, gdyż w okresie ostrego, długotrwałego kryzysu, najbardziej odporną okazała się wytwórczość chemiczna. Zależnie od przeznaczenia danych wyrobów, zbyt ich odbywa się różnie, w pewnych wypadkach konieczna jest reklama, w innych fachowa propaganda. Z zagadnieniem zbytu związane są i sprawy organizacyjne, tworzenie się karteli itp.

Organizując więc chemiczny zakład wytwórczy trzeba wyciągnąć wypadkową wszystkich czynników chemicznych, technicznych i gospodarczych i wybrać takie warunki, w jakich przebieg przemiany najlepiej się opłaca. Uzgodnienie tych wszystkich momentów jest często bardzo uciążliwe i wymaga wielkiej wiedzy i doświadczenia.

Prócz zagadnień technologiczno-chemicznych w życiu gospodarczym mają jeszcze znaczenie i inne czynniki chemiczne, jak n. p. badania analityczne. Te towaroznawcze zagadnienia i polegające na nich praktyczne czynności odgrywają rolę bierną w całokształcie zależności chemiczno-gospodarczych, w przeciwieństwie do charakteru wybitnie czynnego jaki posiada tu wytwórczość chemiczna, gdzie przemiany chemiczne wkraczają bezpośrednio w proces zaspakajania potrzeb. Bierna strona zagadnienia jest analogiczna do analitycznej, a czynna do syntetycznej działalności chemicznej. Oczywiście znaczenie czynnej roli gospodarczej objawów chemicznych jest ważniejsze, ale nie powinno się

niedoceniać i roli biernej, stanowiącej czynnik kontroli, umożliwiający celowe wyzyskanie energii i materji.

Chemiczne badanie surowców daje podstawę do oznaczenia ich wartości oraz do ustalenia możliwości ich zastosowania. Zagadnienie to jest ściśle związane z rozmieszczeniem surowców na kuli ziemskiej, gdyż rzeczywistość ich wartość jest w znacznej mierze uzależniona od ich dostępności. A więc towaroznawstwo łączy się tu z geografją gospodarczą. Chemiczne badanie ma znaczenie nie tylko dla określenia wartości surowców, ale również i dla określenia wartości wszelkich towarów. Znając skład i własności chemiczne towarów możemy umiejętnie obchodzić się z nimi, a więc zastosować odpowiednie opakowanie, składowanie i przewożenie, przez co unika się strat, mogących wyniknąć przy tych czynnościach, skutkiem pewnych własności jak n. p. lotność, łatwopalność, wybuchowość, higroskopijność. Te czynności, oparte na towaroznawstwie mają ogromne znaczenie w gospodarce materiałowej, zwłaszcza przy konserwacji towarów i urządzeń. Dokładne zbadanie np. zjawisk korozyjnych umożliwia ochronę konstrukcji metalowych, badanie procesów gnilnych pozwala na celową ochronę materiałów drzewnych itd. W dalszym ciągu znajomość własności towarów umożliwia zastosowanie ich do wskazanych celów jak np. do celów leczniczych, budowlanych i innych. Potrzeby ludzkości są nierównomiernie rozmieszczone, a więc i tu wkracza geografia gospodarcza przy badaniu rynków zbytu, umiejscowienia ośrodków wytwórczych itp.

Rozpatrywanie wszystkich tych zagadnień musi być oparte na materiale statystycznym oraz na historycznym ujęciu przedmiotu. Pomijając poznawcze i dydaktyczne znaczenie dziejowego ujęcia, historia oddaje nieocenione usługi praktyczne, zwłaszcza w naukach gospodarczo-społecznych pozwalając wyciągnąć analogie i wnioski ze zdarzeń minionych. Historia taka nie może być jednak suchym wyliczeniem faktów, ale powinna być krytycznym opisem zjawisk i przeobrażeń w sensie zainteresowań naukowych chemii gospodarczej. Odnosi się to i do statystyki. I tu opracowanie musi być konsekwentnie przeprowadzone, tak aby materiał statystyczny był nie tylko zestawieniem liczbowych danych, ale by w sposób wyczerpujący oświetlał zachodzące zjawiska. Odpowiednio wyzyskany materiał statystyczny daje pojęcie o gospodarczym znaczeniu przejawów chemicznych.

Celem dokładniejszego ujęcia zależności gospodarczo-chemicznych można wprowadzić pojęcie „wartości pracy chemicznej”, na które składa się z jednej strony wartość wytwórczości chemicznej, z drugiej zaś oszczędność, wynikła skutkiem wykonywania badawczych i analitycznych czynności oraz w konsekwencji innych działań chemicznych. Dokładne ilościowe ustalenie tej wartości nie zawsze jest możliwe, jednak już jakościowe określenie daje pojęcie o gospodarczym znaczeniu chemii. Ale wartość sama przez się nie jest dostatecznym miernikiem; dając jedynie liczbowy wskaźnik, nie wyrażając jednak rzeczywistej oceny zjawiska chemicznego jako zagadnienia gospodarczego. O tem stanowi dopiero „chemiczny współczynnik użyteczności”. Jest to gospodarcza wykładnia czynności chemicznych jako stosunek osiągniętego wyniku do użytych wysiłków. Nie można ocenić wartości przemiany chemicznej jako takiej, dopiero techniczne jej zastosowanie nadaje jej gospodarcze znaczenie przez tworzenie nowych wartości. Różnica więc między wartościami powstałymi a użytymi jest rzeczywistym skutkiem gospodarczym. Ustalenie tego chemicznego współczyn-

nika użyteczności, badanie możliwości gospodarczo najskuteczniejszego przeprowadzenia zjawisk chemicznych — oto najważniejsze zadania chemii gospodarczej. Zatem chemię gospodarczą uważać możemy jako naukę o zależnościach między zaspakajaniem potrzeb a zastosowaniem metod chemiczno-technologicznych. Badając wzajemne zależności spraw technicznych i gospodarczych, połączyć trzeba metodykę nauk technologicznych z metodyką nauk gospodarczo-społecznych. Zbadanie więc jakiegoś zagadnienia gospodarczo-chemicznego odbywa się w ten sposób, że omawiając możliwości techniczne, rozpatruje się czynniki gospodarcze na podstawie danych historycznych, statystycznych itp. z uwzględnieniem chwilowych i lokalnych momentów. Jeśli więc chemia gospodarcza ma nie tylko rejestrować objawy chemiczne, zachodzące w życiu gospodarczym, a systematycznie i celowo badać wzajemne zależności, opracowując je metodycznie, nie ograniczając się do sprawozdawczego opisu i źródłowo wnikać w istotę zagadnień, to istnieje podstawa do traktowania jej jako nauki. Nie jest to zatem ani „chemia przemysłowa”, ani też „chemia techniczna”, które to pojęcia przedstawiają inny podział przedmiotu, lecz nauka, której zadaniem jest ustalenie udziału zjawisk chemicznych w życiu gospodarczym, a więc przy wytwarzaniu, rozdziale i zachowaniu dóbr. Tak pojętą naukę o chemii gospodarczej podzielić można na jej poszczególne działy w sposób poniższy, przy czym podział działy technologicznego jest wzorowany na systematyce wytwórczości chemicznej, proponowanej przez Hoppmanna (l.c.):

Chemia gospodarcza:

I. Towaroznawstwo gospodarcze i chemiczna geografia gospodarcza:

a) Chemiczna charakterystyka surowców w związku z możliwościami wykorzystania oraz z ich rozmieszczeniem na kuli ziemskiej.

b) Chemiczne badanie towarów — tak surowców jak i pośrednich i gotowych wytworów — zmierzające do oceny ich wartości i do poznania ich własności celem odpowiedniego obchodzenia się z nimi i ustalenia możliwości ich zastosowania.

c) Badanie potrzeb oraz możliwości ich zaspakajania na podstawie przesłanek chemicznych i badania rynków zbytu. Normalizacja towarów pod względem chemicznym.

II. Wytwórczość chemiczna (chemiczna technologia gospodarcza) — badanie i stosowanie metod chemicznych w produkcji w związku z najlepszym wyzyskaniem energii i materii, a więc celowe przeprowadzenia tej wytwórczości pod względem technicznym i organizacyjnym:

a) Badanie zagadnień materiałowych w sensie celowości i kierunkowości wytwórczości chemicznej, zmierzające do najlepszego wyzyskania surowca przy produkcji określonych wytworów chemicznych i przy wyrobie ciał o wskazanych własnościach. Wybór surowców i materiałów pomocniczych, użytkowanie przetworów pobocznych i odpadkowych, kontrola chemiczna procesu wytwórczego.

b) Badanie zagadnień operacyjnych: ustalenie sposobu fabrykacji, obiegu materiałów i przemian mechaniczno-fizykalnego rodzaju w początkowym i końcowym stadium przebiegu, nadzór ruchu drogą fizykalnych pomiarów.

c) Badanie zagadnień konstrukcyjnych: sprawy aparatury chemicznej, materiałów konstrukcyjnych i ich normalizacja, budowa i urządzenie zakładów wytwórczych.

d) Badanie zagadnień gospodarki cieplnej, wodnej itd. chemicznych zakładów wytwórczych, badanie zagadnień społecznych (robotniczych), komunikacyjnych, prawnych, celnych itp., w związku z budową i prowadzeniem tych zakładów. Sprawy higieny i bezpieczeństwa pracy.

e) Ogólne zagadnienia kalkulacyjne i badanie rynków zbytu.

III. Statystyka gospodarczo-chemiczna i historyczny rozwój wytwórczości chemicznej:

a) Dzieje wytwórczości chemicznej, badanie gospodarczego znaczenia zjawisk chemicznych w różnych epokach i przeobrażenia gospodarcze spowodowane rozwojem zastosowania metod chemicznych.

b) Statystyczne ustalenie udziału zjawisk chemicznych w obrocie towarowym i badanie gospodarczych skutków tego udziału. Badanie ośrodków dyspozycji kapitałów w wytwórczości chemicznej i badanie koniunktur tej wytwórczości.

W powyższym szkicu starałem się uzasadnić możliwości naukowego traktowania chemii gospodarczej. Szczupłe ramy tego artykułu nie pozwalają na szczegółowe zajęcie się poszczególnymi zagadnieniami, które wymagałyby oddzielnych monografii, dlatego nie uważam powyższych rozważań za wyczerpujące omówienie zależności chemiczno-gospodarczych, a jedynie za podanie programu dalszej pracy w tym kierunku.

LITERATURA:

1. R. Escales. *Industrielle Chemie*, Monachium 1912.
2. A. Sulfrian. *Lehrbuch der chemisch-technischen Wirtschaftslehre*. Stuttgart 1927.
3. R. Koetschau. *Einführung in die theoretische Wirtschaftschemie*, Drezno 1929.
4. H. Hoppmann. *Die rationelle Gestaltung der chemisch-technischen Produktion*, Berlin 1934.
5. L. M. Bernard. *La chimie économique*, Paris 1934.
6. F. Zweig. *Ekonomia a technika*, Kraków 1935.
7. H. Hoppmann *zur Systematik der chemischen Technologie*, Chem. Fabrik 8, 468, (1935).

RESUME.

L'auteur discute les relations mutuelles entre les faits chimiques et économiques, c'est à dire l'importance des réactions et qualités chimiques dans la production, distribution et conservation des matériaux.

L'auteur expose les raisons pour l'existence d'une science spéciale — la chimie économique, et donne une classification systématique de cette science, complétée par un plan de division de la production chimique, d'après une proposition de Hoppmann.

Pracownia i Szkoła

Laboratoire et enseignement

O konsekwentne popieranie polskiego przemysłu chemicznego

TADEUSZ W. JEZIERSKI

Zakład Chemii Organicznej Politechniki Warszawskiej

Jako dalszy ciąg artykułu pod powyższym tytułem (ob. „Przemysł Chemiczny”, 19, zes. 11—12, 1935 r.) podaję poniżej uzupełnienie spisu wyrabianych w kraju chemikali i materiałów pomocniczych i przyrządów laboratoryjnych:

I. Chemikalia

- acetylosalicylowy kwas — „Motor” (Warszawa, Marszałkowska 23).
- acetylenu czterobromek ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- p-aminosalicylowy kwas — Przem. Chem. „Boruta” (Zgierz).
- amonu azotan ch. cz. i do an., chlorek ch. cz. i do an. jodek ch. cz. i do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- izo-amilu azotan — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- anilina ch. cz. i do an., aniliny chlorowodorek kryst. i siarczan kryst. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- benzenosulfoamina — Przem. Chem. „Boruta” (Zgierz).
- benzyna wzorcowa (normalna) i odpowiad. niem. D. A. B. 6 — „Karpaty” (Warszawa, Marszałkowska 151); „Glimar” (Lwów, Batoiego 26).
- bromu jodek (jedno) — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- cupron do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- chromowy kw. do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- cyнку jodek ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- dwuchlorobenzyna — Przem. Chem. „Boruta” (Zgierz).
- dwumetyloaminoazobenzen (wskaznik) — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- dwucyjanoduanizydyny siarczan — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- p-dwumetyloaminobenzaldehyd do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- dwumetyloglioksym ch. cz. i do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- eter naftowy do an. — „Glimar” (Lwów, Batoiego 26).
- fluoresceina — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- guanidyny azotan ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- hydroksyloaminy chlorowodorek ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- kadmu azotan ch. cz., chlorek ch. cz., siarczan ch. cz. i do an., tlenek — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- magnezu węglan — Zjedn. Fabr. Związków Azot. w Chorzowie i Mościcach (Mościce).
- metali (antymonu, baru, bizmutu, cynku, cyny, kadmu, kobaltu, litu, niklu, seleny, strontu) sole — J. Tobis (Warszawa, Świętokrzyska 23).
- metyloranż (wskaznik) — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- metylu jodek ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- miedzi(awy) chlorek ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- miedzi(owy) chlorek techn. i ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- miedzi benzenodwusulfonian — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- naftyloaminosulfonowy kwas — Przem. Chem. „Boruta” (Zgierz).
- o- i p-nitrochlorobenzen — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- nitron do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- olejowy kwas ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- palmitowy kwas ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- platyna (czern) do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- potasu sole (chloran, dwufosforan, nadchloran, trójfosforan) — „Radocha” S. A. (Sosnowiec).
- potasu sole (azotan do an., kwaśny siarczan do an., kwaśny winian ch. cz. i do an., palmitynian, szczawian ch. cz. i do an., żelazocyjanek do an.) — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- semikarbazydu octan do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- siarki chlorek — Wytwórnia Węgla Aktywnego (Kamienna-Skarżysko 2).
- sodu sole (kwaśny węglan do an., nitroprusydek, siarczan bezwodny do an., winian) — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- sodu siarczan (sól glaub.) — „Radocha” S. A. (Sosnowiec).
- sodu siarczan bezwodny ch. cz. — „Synthesa” (Warszawa, Dolna 4).
- sodu siarczan bezwodny do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- srebra azotan do an. — „Motor” (Warszawa, Marszałkowska 23); Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- stearowy kwas ch. cz. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- sulfanilowy kwas ch. cz. i do an. — Kocznorowski (Warszawa, Polna 16).
- wapnia stearynian — „Stren” S. A. (Warszawa, Mazowiecka 7).
- węgiel aktywny — Wytwórnia Węgla Aktywnego (Skarżysko - Kamienna 2).
- węgla dwusiarczek — Tomasz. Fabryka Sztucznego Jedwabiu (Tomaszów Mazowiecki).

II. Materiały pomocnicze i przyrządy laboratoryjne

- metalowe przyrządy (łączniki, palniki, pompy wodne, statywy, trójnogi, uchwyty) — Berent i Plewiński (Warszawa; Moniuszki 12).
- mikroskopów, przyrządów optycznych wag analit. (naprawa) — Berent i Plewiński (Warszawa, Moniuszki 12).
- szklane przyrządy dmuchane (areometry, biutery, chłodnice, cylindry i kolby miarowe, pitety i in. — Berent i Plewiński (Warszawa, Moniuszki 12), A. Pfütznar (Lwów, Słowackiego 4).
- szklane krany — A. Pfütznar (Lwów, Słowackiego 4).