

PRÍSPEVOK K TECHNOLOGICKEJ PRÍPRAVE PARÍŽSKEJ MODREJ*

K. POLINSZKY, V. OCHSENFELD, J. DE JONGE, G. SZIGETI

Ústav anorganickej technológie Vysokej školy chemicko-technologickej vo Vespríme

Úvod

Anorganické pigmenty zaujímajú dôležité miesto v chemickom priemysle. V rámci rozvoja chemického priemyslu v Maďarskej ľudovodemokratickej republike buduje sa nový závod na výrobu farieb, ktorého kapacita oveľa presahuje výkon už existujúcich závodov. Tieto pracovali zastaralou technológiou a so zastaralým prevádzkovým zariadením, a preto nemohli tvoriť základ novej výroby. Farbivá sa u nás vyrábajú už niekoľko desaťročí, ale zväčša len empirickou technológiou na základe existujúcich receptúr. Odborníci síce poznali z praxe a z literatúry vplyv niektorých faktorov na kvalitu farbiva, ale tieto údaje neboli dostatočné, aby sa získal dokonalý prehľad o priebehu odohrávajúcich sa reakcií ako podklad pre ich zvládnutie. To je však veľmi dôležité, ak uvážime, že najväčším problémom výroby anorganických pigmentov je zachovanie rovnakej kvality produktu, čo súčasne zaručuje ten istý farebný odtieň. Žiaľ, v odbornej literatúre mnohokrát nenájdeme jednoznačnú a uspokojivú odpoveď na tieto otázky. Z uvedených dôvodov bolo potrebné jednak objasniť niektoré otázky týkajúce sa výroby rozličných pigmentov, jednak po dôkladnej previerke výroby prikročiť k zmodernizovaniu výrobných zariadení.

Jednou z najnaliehavejších, najnáročnejších, súčasne však najzaujímavejších úloh bola previerka výrobných technológií parížskej modrej. V záujme vypracovania vhodnej technológie bolo potrebné vykonať obširné experimentálne práce, aby sa objasnil vplyv činiteľov rozhodujúcich pri tejto výrobe.

Pri vypracovaní nového technologického procesu sa vynorili viaceré problémy, s ktorými sme sa museli vyrovnávať. Takou úlohou medziiným bolo objasnenie chemických procesov pri tvorbe bielej masy, ako aj poznanie faktorov, ktoré ovplyvňujú jej kvalitu.

V bežnej praxi berlínskou alebo parížskou modrou nazývame feroxyanidové farbivá, ktoré sa používajú ako tlačiarenské alebo olejové farby niekedy po zmiešaní s nitrolakom ako krycie nátery. Všeobecne používaný vzorec tohto farbiva je $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Lepšie však vyjadruje jeho zloženie vzorec J. F. Keggina a F. D. Milesa [1] $\text{Fe}^{\text{III}}\text{R}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ (kde R značí alkalickej kov), ďalej vzorec E. Stocka [3] $\text{Fe}_3\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, A. Woolera [2]

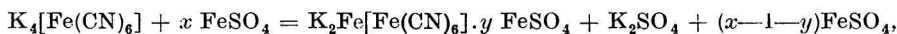
* Prednesené na sjazde chemikov technológov v Banskej Štiavnici v júli 1956.

$K_3Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, E. Kunza [4], ako aj vzorec E. F. Bjelenkého a J. V. Riskina [5] $K_xFe_y^{III}[Fe(CN)_6]_z \cdot n H_2O$.

Tieto farby možno vyrobiť priamou alebo nepriamou cestou. V praxi prichádza do úvahy jedine priamy spôsob, podľa ktorého sa biela masa pripravuje z roztokov feroxyanidov alkalických kovov a zo železnatých solí. Biela masa sa v kyslom prostredí zahrieva priamym zavádzaním vodnej pary, načo sa zoxyduje na žiadané modré farbivo. Vytvorený kal sa opätovnou dekantáciou odsolí, odfiltruje sa a po sušení a drvení sa balí.

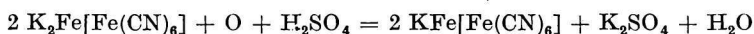
Jednotlivé fázy výroby možno vyjadriť týmito reakciami:

a) *vyzrážanie bielej masy*:



kde x = počet mólov $FeSO_4$ vzťahujúcich sa na jeden mól $K_4[Fe(CN)_6]$,
 y = počet mólov $FeSO_4$ adsorbovaných na zrazenine jedného mólu $K_2Fe[Fe(CN)_6]$;

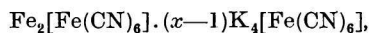
b) *oxydácia bielej masy*:



Podľa údajov literatúry [5, 7, 8] dá sa jednoznačne zistiť, čo potvrdili aj naše pokusy, že kvalita farbiva sa zlepšuje zvýšením obsahu draslíka. Ukázalo sa, že pri získaní kvalitného farbiva rozhodujúcu úlohu má spracovanie bielej masy.

V rámci našich pokusov sme sa zamerali na štúdium tvorby bielej masy, na jej tepelné spracovanie a na oxydáciu. Prvou úlohou bolo pripraviť kvalitnú bielu masu a objasniť jej štruktúru. V tejto práci podávame zpravu o našich pokusoch s prípravou bielej masy.

V literatúre nenájdeme vzorec, ktorý by jednoznačne zodpovedal zloženiu bielej masy. Jednotliví autori udávajú rozličné vzorce. Napríklad Bjelenkij—Riskin [5] uvádzajú tento vzorec:



kde $x = 1,5-2$.

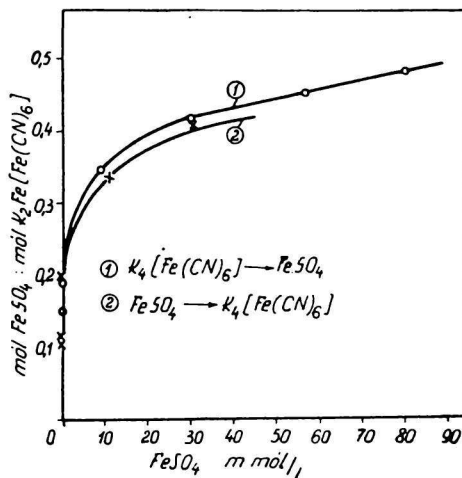
Podľa Ihnea a Kanninga [6] bielej mase zodpovedá zlúčenina $Fe_2[Fe(CN)_6]$, na ktorej je adsorbovaný feroxyanid alkalického kovu. Keggin a Miles [1] uvádzajú vzorec $Fe^{II}R_2[Fe^{II}(CN)_6]$. Svoje údaje podopierajú aj výsledkami röntgenografickej analýzy.

Našu experimentálnu prácu sťažovala okolnosť, že biela masa vzniknutá pri reakcii feroxyanidu alkalického kovu so železnatou soľou sa na vzduchu rýchlo oxyduje. Pri jej analýze musíme bezpodmienečne odstrániť z filtrátu stopy kryštalizačného lúhu, ktoré by mohli skresľovať namerané výsledky.

Aby sme vylúčili tieto chyby, podrobili sme kryštalizačný lúh detailnému výskumu. Poznajúc kvantitatívne pomery a koncentrácie východiskových látok, stanovili sme v alikvotnom podiele kryštalizačného lúhu obsah K_2SO_4 a $FeSO_4$.

Experimentálna časť

V prvom pokuse sme použili roztoky $K_4[Fe(CN)_6]$ a $FeSO_4$ o koncentrácii 100 g/l. Bielu masu sme pri teplote 20 °C prežrážali tak, že 1 mól feročyanidu draselného sme nechali reagovať s 1—2 mólmí síranu železnatého. Na základe rozborov sa dalo zistiť, že množstvo síranu draselného v kryštalizačnom lúhu molárne odpovedalo počtu mólov $K_4[Fe(CN)_6]$. Podľa toho by vzorec $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ zodpovedal zloženiu bielej masy. Obsah síranu železnatého v kryštalizačnom lúhu bol v každom prípade menší, než by sa dalo vypočítať z uvedeného vzorca. Použitím molárnych pomerov 1 : 1,2 = $K_4[Fe(CN)_6]$: $FeSO_4$ bolo možné v kryštalizačnom lúhu dokázať len síran draselný. Ak sme zvyšovali množstvo síranu železnatého vstupujúceho do reakcie, v kryštalizačnom lúhu sa zvyšoval obsah síranu železnatého (pozri graf 1). Na os poradníc sme naniesli počet mólov $FeSO_4$ adsorbovaných na $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ a na os úsečiek obsah síranu železnatého v roztoku. Krivka 1 vyjadruje prípad, ak sme roztok feročyanidu draselného dávkovali do roztoku síranu železnatého. Krivka 2 znázorňuje opačný prípad, t. j. roztok síranu železnatého bol dávkován do roztoku feročyanidu draselného.



Graf 1.

Z grafu 1 vidieť, že biela masa je schopná adsorbovať rôzne množstvo síranu železnatého, ktoré závisí od obsahu $FeSO_4$ v kryštalizačnom lúhu. Z grafu vyplýva aj to, že ak sa síran železnatý dávkuje do roztoku feročyanidu draselného, obsah $FeSO_4$ v bielej mase je niečo menší než v opačnom prípade. Ak namerané výsledky preniesieme do dvojnásobnej logaritmickej sústavy, dostaneme priamku, ktorá je charakteristická pre priebeh adsorpcie a dokazuje adsorpčné vlastnosti bielej masy. Môžeme teda vyvodzovať, že biela masa je v podstate zlúčenina $K_2Fe[Fe(CN)_6]$, na ktorú je adsorbovaný síran želez-

natý. Toto zistenie umožňuje novým spôsobom vysvetliť tvorbu bielej masy a reakcie, ktoré sa pri jej vzniku odohrávajú. Ďalšie naše pokusy toto len potvrdzujú.

Pre výrobu môžeme vyvodzovať záver, že nie je potrebné ani želateľné použiť nadbytok FeSO_4 . V prípade väčšieho molárneho faktora ako 1,2 $\text{FeSO}_4 : \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ časť FeSO_4 ostane v roztoku a zvyšok sa adsorbuje. Adsorbované množstvo FeSO_4 sa odstráni priebehom ďalších výrobných operácií.

Ďalej sme zistili, že ak pracujeme so zriedenejšími roztokmi za rovnakých podmienok (molárny pomer, teplota, spôsob zrážania atď.), množstvo adsorbovaného FeSO_4 je menšie.

V tab. 1 sme vyčíslili výsledky našich pokusov, ktoré sme robili za premenlivej koncentrácie východiskových roztokov, avšak pri zachovaní stálych pracovných podmienok. Zrážalo sa pri 20 °C, pri molárnej koncentrácii $\text{FeSO}_4 : \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2 : 1$ dávkovaním

T a b u l k a 1

Koncentrácia roztokov g/l	FeSO ₄
	K ₂ Fe[Fe(CN) ₆]
50	0,226
100	0,48
150	0,5

roztoku ferokyanidu draselného do roztoku síranu železnatého. Prvý stĺpec udáva koncentrácie východiskových roztokov v g/l, kým druhý stĺpec počet mólov FeSO_4 adsorbovaných na jednom móle $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Vzhľadom na to, že použitím menších koncentrácií obsah adsorbovaného FeSO_4 je menší, odporúča sa pracovať so zriedenejšími roztokmi.

V ďalších pokusoch sme sa zaoberali rýchlosťou reakcie. Ľavý stĺpec v tab. 2 udáva rýchlosť dávkovania, kým prostredný počet mólov FeSO_4 adsorbovaných na jednom móle $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Hodnoty v prostrednom stĺpci sme získali tak, že sme roztok ferokyanidu draselného (100 ml) dávkovali do roztoku (81,5 ml) síranu železnatého, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{FeSO}_4$. Pravý stĺpec vyjadruje prípad, ak sa FeSO_4 dávkoval do ferokyanidu draselného, $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

T a b u l k a 2

Rýchlosť dávkovania ml/min.	Molárny pomer $\text{FeSO}_4 : \text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{FeSO}_4$	$\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
75	0,454	0,432
15	0,462	0,410
6,5	0,472	0,374

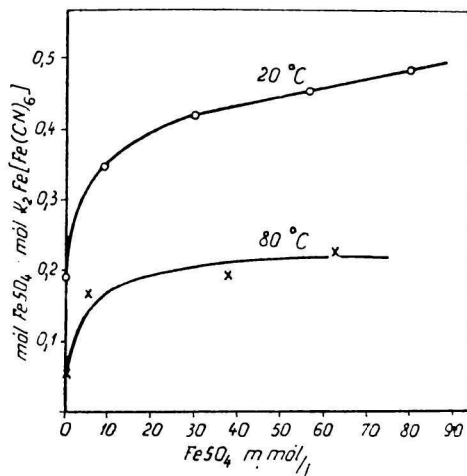
Pri pokusoch sa zachovala teplota 20 °C a koncentrácia 100 g/l; molárny pomer $\text{FeSO}_4 : \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2 : 1$.

Z výsledkov vidieť, že rýchlosť dávkovania podstatne neovplyvňuje zloženie zrazeniny. Spôsob dávkovania, vlastne poradie pridaných zložiek posúva zloženie zrazeniny jedným smerom. Množstvo adsorbovaného síranu železnatého v každom prípade je väčšie, ak ferokyanid draselný dávkuje do roztoku železnatej soli, než opačne.

T a b u l k a 3

g H ₂ SO ₄ /l	Molárny pomer FeSO ₄ : K ₂ Fe[Fe(CN) ₆]	
	1 hod.	5 hod.
0	0,196	0,196
10	0,194	0,194
25	0,186	0,182
50	0,179	0,166
100	0,174	0,120

Ak necháme roztoky okyslené kyselinou sírovou reagovať na rôznu aciditu, zloženie zrazeniny sa mení (pozri tab. 3). Pracovalo sa pri teplote 20 °C, koncentrácii roztokov 100 g/l a molárnom pomere FeSO₄ : K₄[Fe(CN)₆] = 1,2 : 1. Do roztoku FeSO₄ sa dávkoval roztok ferokyanidu draselného. Stanovenia sa vykonali po jednej, prípadne piatich hodinách po zliatí roztokov. V ľavom stĺpci udaná koncentrácia kyseliny sa vzťahuje na konečný objem.



Graf. 2.

So zvýšením acidity mierne klesá množstvo FeSO₄ adsorbované na bielej mase. V kyslejších roztokoch stáťím obsah adsorbovaného FeSO₄ klesá ďalej a zvyšuje sa obsah draslíka v bielej mase.

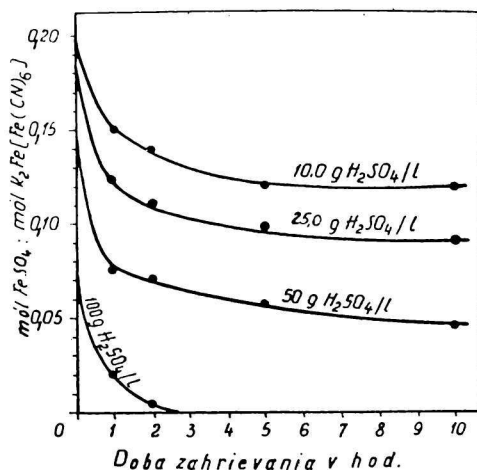
Ďalej sme sledovali vplyv teploty na vyzrážanie, ktoré sme robili v sérii pokusov pri 20—80 °C za použitia rôznych molárnych pomerov. Výsledky vyjadruje graf 2. Ak sme zrážali pri vyššej teplote, roztoky sme okyslovali na aciditu 5 g H₂SO₄/l na konečný objem. Robilo sa to preto, aby sa predišlo hydrolyze železnatých solí. Koncentrácia roztokov bola 100 g/l. Dávkoval sa roztok K₄Fe[(CN)₆] do roztoku FeSO₄.

Ak sa zráža pri vyššej teplote, síran železnatý sa v menšej miere adsorbuje na zrazenine ako za studena a obsah draslíka v bielej mase sa zvyšuje.

Sledovali sme aj možnosti odstránenia síranu železnatého adsorbovaného na bielej mase.

Bielu masu sme pripravili pri teplote 20 °C s roztokmi o koncentrácii 100 g/l pri molárnom pomere 1,2 : 1 = FeSO₄ : K₄[Fe(CN)₆] liatím roztoku ferokyanidu draselného do roztoku síranu železnatého. Konečná acidita pri jednotlivých pokusoch bola 10—25—50—100 g H₂SO₄/l. Roztoky o rôznej acidite sme varili dlhšie.

Zistili sme, že varením okyslenej bielej masy sa síran železnatý desorbuje. Obsah síranu draselného v kryštalizačnom lúhu sa varom vôbec neménil. Namerané výsledky sú uvedené na grafe 3, kde sa počet mólov FeSO₄ adsorbovaných na 1 móle K₂[Fe(CN)₆]

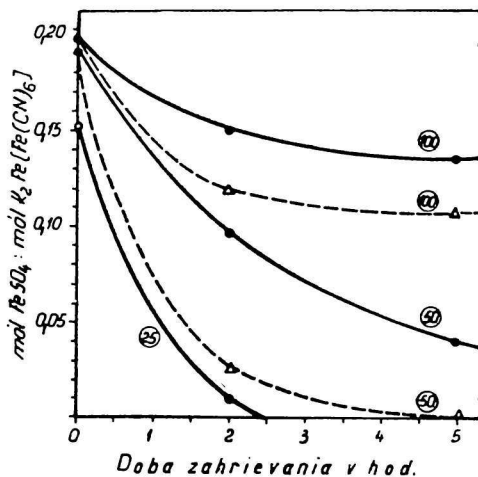


Graf 3.

nanáša proti dobe zahrievania. Priebeh kriviek ukazuje, že so zvýšením acidity a doby zahrievania sa zvyšuje desorpcia. Po 5—6 hod. zahrievaní sa zloženie bielej masy prakticky nemení. Pri väčšej acidite desorpcia je rýchlejšia a intenzívnejšia.

V ďalších pokusoch sme sa snažili znížiť aj koncentráciu východiskových látok, pretože sa dalo predpokladať, že sa takto pripraví biela masa s menším obsahom adsorbovaného síranu železnatého. Použili sme východiskové roztoky o koncentrácii 25, 50 a 100 g/l a konečnú aciditu 10 a 25 g H₂SO₄/l. Podmienky zrážania a zahrievania boli rovnaké ako v predchádzajúcich pokusoch. Výsledky sú zachytené na grafe 4.

Za použitia menších východiskových koncentrácií pri rovnakej dobe varenia stačí menšia acidita, aby sa dosiahlo ideálne zloženie K₂Fe[Fe(CN)₆] bielej masy. Ak sme namiesto síranu železnatého použili chlorid železnatý, zistili sme, že chloridy sa pri tých



Graf 4.

— 10 g H₂SO₄/l
 --- 25 g H₂SO₄/l
 ○ koncentrácie východiskových roztokov g/l

istých podmienkach menej adsorbujú ako sírany, ale aj ľahšie sa odstránia z bielej masy. Na dosiahnutie bielej masy o žiadanom obsahu draslíka stačí kratšie varenie a menšia acidita.

Súhlasne s literatúrou sme konštatovali, že zvýšením acidity a doby varenia sa dosiahne kvalitnejší pigment. Súčasne obsah draslíka bielej masy a tým aj parížskej modrej sa zvyšuje, čo zaručuje i zlepšenie kvality farbiva.

Súhrn

Pri pokusoch o objasnenie zloženia bielej masy ako poloproduktu výroby parížskej modrej sme zistili:

Biela masa má zloženie K₂Fe[Fe(CN)₆]. Táto zlúčenina adsorbuje síran železnatý. Tým sme objasnili zatiaľ nedostatočne známe chemické procesy pri tvorbe parížskej modrej.

Obsah síranu železnatého v roztoku úmerne stúpa s obsahom síranu železnatého použitého na zrážanie. Množstvo síranu železnatého adsorbovaného na bielej mase závisí od koncentrácie východiskových roztokov a sleduje známe zákonitosti adsorpcie.

Na kvalitu bielej masy vplýva v menšej miere koncentrácia použitých roztokov, rýchlosť a poradie zlievania. Väčší vplyv na zloženie zrazeniny má teplota zrážania a molárny pomer FeSO₄ : K₄[Fe(CN)₆].

Varením bielej masy v roztoku o určitej acidite prebehne desorpcia síranu železnateho. Dlhodobým varením možno pripraviť zrazeninu zloženia $K_2Fe[Fe(CN)_6]$.

Kvalita farbiva sa zlepšuje zvýšením obsahu draslíka, čo zasa závisí od zloženia bielej masy. Čím väčší je obsah draslíka, tým je farbivo sýtejšie, výdatnejšie, tým väčšiu má kryciu schopnosť a jeho odtieň je svetlejší. Takéto vlastnosti má biela masa pripravená kyslým varením, ktorej zloženie sa blíži $K_2Fe[Fe(CN)_6]$.

ЗАМЕТКА К ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ ПРИГОТОВЛЕНИЮ ПАРИЖСКОЙ СИНЕЙ

К. ПОЛИНСКИ, В. ОХСЕНФЕЛД, Я. ДЕ ИОНГЕ, Г. СИГЕТИ

Институт неорганической технологии Университета химической технологии,
Веспрем (Венгрия)

Выводы

При опытах объяснения сложения белой массы, как полофабриката производства парижской синей, мы нашли:

Белая масса имеет сложение $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ и адсорбирует сульфат двухвалентного железа. Этим мы объяснили пока что недостаточно известные химические процессы при возникновении парижской синей.

Содержание сульфата двухвалентного железа в растворе увеличивается пропорционально содержанию сульфата двухвалентного железа, употребляемой для осаждения. Количество адсорбированного сульфата двухвалентного железа на белой массе зависит от концентрации исходных растворов и при этом осуществляются известные закономерности о адсорбции.

На качество белой массы влияет концентрация применяемых растворов, скорость и последовательность сливания. Большее значение на сложение осадка имеет температура осаждения и молярное отношение $FeSO_4 : K_4[Fe(CN)_6]$.

Варкой белой массы в растворе определенной кислотности проходит десорбция сульфата двухвалентного железа. Долговременной варкой можно получить осадок сложения $K_2Fe[Fe(CN)_6]$.

Количество краски улучшается при увеличении содержания калия, что опять зависит от сложения белой массы. Чем больше содержание калия, тем краска бывает яснее, имеет большую кроющую способность и ей оттенок бывает светлее. Такие особенности имеет белая масса, приготовленная кислой варкой состава $K_2Fe[Fe(CN)_6]$.

BEITRAG ZUR TECHNOLOGISCHEN HERSTELLUNG VON PARISER BLAU

K. POLINSZKY, V. OCHSENFELD, J. DE JONGE, G. SZIGETI

Institut für anorganische Technologie der Universität für Chemische Technologie
in Veszprém (Ungarische Volksrepublik)

Zusammenfassung

Bei Versuchen zum Zwecke der Aufklärung der Zusammensetzung der bei der Herstellung von Pariser Blau als Zwischenprodukt auftretenden weissen Masse haben die Autoren folgendes festgestellt:

Diese weisse Masse hat die Zusammensetzung $K_2Fe[Fe(CN)_6]$, wobei diese Verbindung Eisen (II)-sulfat adsorbiert. Dadurch erklärten die Autoren auch die bisher ungenügend bekannten chemischen Prozesse bei der Bildung von Pariser Blau.

Der Gehalt an Ferrosulfat in der Lösung steigt proportional mit dem Gehalt des zur Fällung verwendeten Ferrosulfats. Die Menge des adsorbierten Ferrosulfats auf der weissen Masse hängt von der Konzentration der Ausgangslösungen ab, wobei auch hier die bekannten Gesetzmässigkeiten über Adsorptionsvorgänge zur Geltung kommen.

Auf die Qualität der weissen Masse hat die Konzentration der verwendeten Lösungen, die Geschwindigkeit und die Reihenfolge des Zusammenliessens einen geringeren Einfluss. Einen grösseren Einfluss auf die Zusammensetzung der Fällung jedoch hat die Temperatur der Fällung und das molare Verhältnis von FeSO_4 : $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Durch Kochen der weissen Masse in Lösung mit einer bestimmten Azidität verläuft eine Desorption des Ferrosulfats. Durch langandauerndes Kochen kann man einen Niederschlag der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ erhalten.

Die Qualität des Farbstoffs bessert sich durch Erhöhung des Kaliumgehalts, was wiederum von der Zusammensetzung der weissen Masse abhängt. Je höher der Kaliumgehalt ist, umso satter ist der erhaltene Farbstoff, der dann auch eine höhere Deckkraft und einen helleren Farbton aufweist. Solche Eigenschaften besitzt eine weisse Masse, die durch saures Kochen in einer Zusammensetzung von $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ zubereitet wurde.

LITERATÚRA

1. Keggin J. F., Miles F. D., Nature 1936; Chem. Trade J. 98, 302 (1936).
2. Wooler A., Paint Manuf. 5, 328 (1935).
3. Stock E., Farbenzeitung II, 6, 126 (1937).
4. Kunze E., Der Farbenchemiker 221—225 (1937).
5. Bjelenkij E. F., Riskin J. V., *Chimija i tehnologija pigmentov*, Moskva 1949.
6. Ihne E. R., Kanning E. W., Ind. Eng. Chem. 31, 88—89 (1939).
7. Rose F., *Die Mineralfarben und die durch Mineralstoffe erzeugte Färbungen*; Woringer P., *Die Eisencyanfarben*, Leipzig 1916.
8. Bios Report N° 1402, 13—71.