

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (32) IX

NR 3

MARZEC 1953

TREŚĆ:

	Str.		Str.
J. Procházka i K. Czerepko — O polimeryzacji pochodnych kaprolaktamu	109	J. Gondzik i W. Stateczny — Azeotropia w prze- robie smoly z węgla kamiennego	132
W. Zacharewicz i J. Krupowicz — Próby otrzy- mywania pokostów z d- Δ^3 -karenu	110	B. Kalinowski i A. Grossman — Notatka infor- macyjna o chłodzeniu koksu	138
S. Bartłkiewicz — Bielenie optyczne	112	J. Kowalski i H. Weghofer — Kwasy sulfonowe z węglowodorów syntezy Fischera — Trop- scha	138
T. Lityński — Wartość nawozowa supertomasy- ny niedomielonej	113	H. Osmólski — Nowa metoda produkcji fenolu i acetonu z benzenu i propylenu	142
J. Kulesza i I. Baranowska — Syntetyczne re- gulatory wzrostu roślin	115	E. Chyżewski — Garbowanie skór jako problem fizykochemiczny	145
A. Swinarski, G. Konwińska i A. Borchardt — Szybkie metody miareczkowego oznaczania siarczanów i fosforanów przy użyciu wi- rówki	119	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
W. Szypowski — Oznaczanie wolnego chloru i chloramin w wodzie przy pomocy oranżu metylowego bądź czerwieni metylowej	122	J. Michałowska — Oleje smarowe z chlorowanej kogazyny Fischera - Tropsha	150
J. Synowiec — Emaliowana aparatura chemicz- na	125	ZE ŚWIATA	153
E. Dacko — Wysoko krzemowe żeliwo	130	KRONIKA	156
		Z POLKI KSIĘGARSKIEJ	162

Nowy adres Redakcji

Warszawa — ul. Foksal 18
tel. 8-58-02



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	Стр.		Page
И. Прохазка и К. Черепко — О полимеризации производных капролактама	109	The Polymerisation of the Derivatives of Caprolactam — by J. Procházka and K. Czerepko	109
В. Захаревич и Я. Крупович — Опыты по получению олиф из d- Δ^3 карена	110	Experiments of Obtaining Varnish from d- Δ^3 - Carene — by W. Zacharewicz and J. Krupowicz	110
Ст. Барткович — Оптическое беление	112	Optical Bleaching — by St. Bartkowicz	112
Т. Литынский — Пригодность недомолотого термического фосфата как удобрения	113	Fertilizer Value of Calcinated Phosphate Ground Incompletely — by T. Liłyński	113
Я. Кулеша и И. Барановская — Синтетические регуляторы роста растений	115	Synthetic Plants Growth Regulators — by J. Kulesza and I. Baranowska	115
А. Свинарский, Г. Конвинская и А. Борхарт — Скорые методы титрометрического определения сульфатов и фосфатов с применением центрифуги	119	Quick Methods of Volumetric Determining Sulphates and Phosphates Using Centrifuge — by A. Swinarski, G. Konwińska and A. Borchardt	119
В. Шиповский — Определение свободного хлора и хлорамина в воде метилоранжем или метилротом	122	Determination of Free Chlorine and Chloramines in Water — by W. Szypowski	122
Г. Сыновец — Эмалированная химическая аппаратура	125	Enamelled Chemical Apparatus — by J. Synowiec	125
Ч. Дацко — Высокосиликатный чугун	130	Cast Iron of High Silica Contents — by C. Dacko	130
И. Гондзик и В. Статэчный — Азеотропия в переработке смолы из каменного угля	132	Azeotropy in Coal Tar Distillation — by J. Gondzik and W. Stateczny	132
Б. Калиновский и А. Гросман — Краткое сообщение касательно остуживания кокса	138	A Short Communication Concerning Coke Cooling — by B. Kalinowski and A. Grosman	138
Г. Ковальский и Г. Веггофер — Сульфокислоты из углеводородов синтеза Фишер—Тропша	138	Sulphoacids from Hydrocarbons of Fischer-Tropsch Synthesis — by J. Kowalski and H. Weghofer	138
Г. Осмульский — Новый метод получения фенола и ацетона из бензола и пропылена	142	A New Method of Obtaining Phenol and Acetone from Benzene and Propylene — by H. Osmólski	142
Е. Хыжевский — Дубление кожи как физико-химическая проблема	145	Tanning of Skin as Physico-chemical Problem — by E. Chyżewski	145

БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ
ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE
MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY

Я. Михаловская — Смазочные масла из хлорированного когазина Фишер—Тропша	150	Lubricants from Chlorinated Fischer-Tropsch Kogasin — by J. Michałowska	150
ЗА РУБЕЖОМ	153	FROM THE WORLD	153
ХРОНИКА	156	CHRONICLE	156
ИЗ НОВЫХ КНИГ	162	BOOK REVIEW	162

Наш новый адрес

Redakcja Czasopisma
PRZEMYSŁ CHEMICZNY
Warszawa — Foksal 18

Our new address

Redakcja Czasopisma
PRZEMYSŁ CHEMICZNY
Warszawa — Foksal 18

Prenumerata roczna 108— zł, 1/2 roczna 54— zł.

Cena numeru 9— zł.

Zamówienia na prenumeratę oraz wpłaty przyjmują wszystkie urzędy pocztowe i listonosze.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA
INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Mgr Akerman Karol, inż. Axt Marian, Prof. Bretsznajder Stanisław, Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Olaszek Adam, inż. Głowacka Maria.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 8.58.02 Redaktor Naczelny inż. F. Wajngot.
Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 8.95.10.

CENA OGŁOSZEŃ. Cała strona 1.500.— zł, 1/2 strony 900.— zł, 1/4 strony 600.— zł, 1/8 strony 300.— zł

Podpisano do druku 16.III.53 r. Druk ukończ. 20.III.53 r. Obj. 3 1/2 ark. Nakład 2500 + 50 egz. Papier druk. sat. V. kl. A1 60 g. Znak. Graf. RSW „Presa“, Warszawa, Smolna 12. Zam. 176. 4-B-11983.



DO ROBOTNIKÓW, CHŁOPÓW I INTELIGENCJI PRACUJĄCEJ!
DO KOBIEC POLSKICH I MŁODZIEŻY!
DO ŻOŁNIERZY POLSKICH!
DO NARODU POLSKIEGO!

TOWARZYSZE I OBYWATELE!

Cała postępowa ludzkość z najwyższym bólem przyjęła tragiczną wieść o zgonie największego Człowieka naszych czasów Józefa Stalina.

Wraz z narodami Związku Radzieckiego szczególnie głęboko i boleśnie przeżywa ten wielki cios naród polski, który Towarzysowi Józefowi Stalinowi zawdzięcza swe wyzwolenie z ponurej hitlerowskiej niewoli, swe odrodzenie, odzyskanie prastarych ziem polskich, utrwalenie swej niepodległości.

Masy pracujące Polski wiedzą, że ich historyczne przeobrażenie społeczne, wyzwolenie z jarzma obszarników i kapitalistów, zdobycie władzy przez lud pracujący i umocnienie państwa ludowego, olbrzymie osiągnięcie w budowie nowego życia — wiążą się nierozdzielnie z braterską pomocą narodów radzieckich, z serdeczną troską i ojcowską opieką Wodza i genialnego Nauczyciela mas pracujących całego świata, Wielkiego Przyjaciela naszego narodu — Józefa Stalina.

W tej ciężkiej chwili z największą mocą odczuwamy serdeczną i nierozdzielnie więź narodu polskiego z Wielkim Krajem Radzieckim.

W tej ciężkiej chwili głębiej niż kiedykolwiek odczuwamy niezwykłą siłę i zwartość całego światowego obozu pokoju, którego natchnieniem był, jest i będzie Józef Stalin.

Mocniejsza niż kiedykolwiek jest nasza spójnia ideowa i braterstwo w walce o pokój, wolność na-

rodów i socjalizm, której wzór daje nam wielka bohaterska partia Lenina i Stalina.

Komitet Centralny Polskiej Zjednoczonej Partii Robotniczej, Rada Ministrów i Rada Państwa Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej wzywają masy pracujące i cały naród polski do złożenia hołdu nieśmiertelnemu Wodzowi ludu pracującego całego świata.

Wcielając w życie Jego nauki, wzmacniamy nieustannie zwartość, siłę i jedność naszego narodu w walce o pokój i socjalizm!

Codzienną twórczą i ofiarną pracą rozwijamy naszą planową gospodarkę narodową — podstawę wzrostu dobrobytu i kultury całego ludu pracującego.

Otoczamy troską i miłością Wojsko Polskie — wierną straż naszych granic i wolności naszej Ojczyzny.

Wzmacniamy nieustannie czujność wobec wszelkich nikczemnych zakusów imperialistycznych podżegaczy wojennych — wrogów Polski!

Pomnażajmy siły naszego państwa ludowego — ostoje naszej niepodległości, a zarazem ważnego i niezłomnego ognia światowego obozu pokoju, którego sztandarem jest Stalin!

Z imieniem Stalina, uzbrojeni w Jego naukę, łamiąc opór wrogów i zacieśniając więź braterstwa z narodami ZSRR kroczmy zwycięsko naprzód pod przewodnictwem klasy robotniczej i jej partii do ugruntowania naszej niepodległości, pokoju i socjalizmu!

KOMITET CENTRALNY
POLSKIEJ ZJEDNOCZONEJ
PARTII ROBOTNICZEJ

RADA PAŃSTWA
POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ
LUDOWEJ

RADA MINISTRÓW
POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ
LUDOWEJ

O polimeryzacji pochodnych kaprolaktamu

J. Precházka i K. Czerepko

Opisano eksperymentalne prace nad otrzymaniem nowych N-pochodnych kaprolaktamu na drodze eteryfikacji formalami oraz alkalicznej kondensacji kaprolaktamu z paraformaldehydem i alkoholami (metylowym lub n-butylovym).

Описаны экспериментальные работы по получению новых N-производных капролактама этерификацией формальми и щелочной конденсацией капролактама с формальдегидом и спиртами (метиловым и n-бутиловым).

The results of investigation of the new N-substituted derivatives of caprolactam obtained by etherification with formals and alkaline condensation of caprolactam with paraformaldehyde and methyl or n-butyl alcohol have been described.

Przemiana, która zachodzi podczas działania różnych formalni (acetalni) na polikaprolaktam w środowisku kwaśnym (2) może również zachodzić w przypadku monomeru. Reakcja przebiega tutaj na podstawie opisanych warunków zawsze do końcowego stadium, tzn. do utworzenia metyleno-bis- (kaprolaktamu). Pochodną tę wyodrębniliśmy działając formaldehydem w kwaśnym środowisku na kaprolaktam (3).

Przez działanie zdepolimeryzowanego paraformaldehydu otrzymano później N-metylokaprolaktam (4). Jeśli podzieliśmy nadmiarem alkoholu metyloвого w kwaśnym środowisku na metyloowaną pochodną, to otrzymamy metoksy-metylokaprolaktam.

Część doświadczalna

Działanie dwu-n-butyloformalu (n-butyralu) na kaprolaktam

Do roztworu 56,5 g kaprolaktamu ($\frac{1}{2}$ mola) w 120 g dwubutyloformalu ($\frac{3}{4}$ mola) wkraplano w temperaturze pokojowej 88,2 ml kwasu solnego ($d = 1,18$) w przeciągu 1 godziny, a po podniesieniu temperatury do 50° ogrzewano mieszając w ciągu 14 godzin. Następnie roztwór pozostawiano przez 56 godzin w temperaturze pokojowej. Utworzone dwie warstwy rozdzielono, górną warstwę (150 g) rozcieńczano wodą i zobojętniano 50% ługiem potasowym. Otrzymany olej ekstrahowano chloroformem i suszono prażonym siarczanem sodu. W destylacji przy 5 mm Hg obok małej ilości przedgonu ($115-160^\circ$; 9 g, $n_D^{25} = 1,4925$) uzyskano główną frakcję w $166-167,5^\circ$, która po trzykrotnej rekrytalizacji z acetonu miała t. t. $72,4-76,6^\circ$ (15,2 g). Dalsze oczyszczanie dało metyleno-bis- (kaprolaktam), t. t. $77,5-78,5^\circ$.

Analiza:

Znaleziono: 66,06% C; 9,56% H; 11,35% N

Obliczono dla wzoru $C_{13}H_{22}O_2N_2$: 65,6% C; 9,25% H; 11,76% N

Działanie dwumetyloformalu (metylalu) na kaprolaktam

Do roztworu 113 g kaprolaktamu (1 mol) w 150 g dwumetyloformalu (około 2 moli) wkraplano w temperaturze pokojowej 63,9 ml kwasu solnego (31,5%, $d = 1,15$); wa-

runki pracy były identyczne jak w pierwszym przypadku. Mieszaninę reakcyjną po 48 godzinach stania poddano destylacji w próżni uzyskanej przy pomocy pompy wodnej usuwając nieprzereagowane niżej wrzące części. Pozostałość rozcieńczono 40 ml wody, zobojętniono 50% roztworem wodorotlenku potasu i destylowano w próżni przy 0,5 mm Hg. Obok małej ilości przedgonu ($114,5-166^\circ$; 0,5 mm Hg; 9,5 g; $n_D^{25} = 1,4910$) uzyskano główną frakcję wrzącą w $167-168^\circ$, która po przekrytalizowaniu z acetonu miała t. t. $70,5-72^\circ$; zidentyfikowano ją jako metyleno-bis- (kaprolaktam).

Analiza

Znaleziono: 65,20% C; 9,46% H; 11,6% N

Obliczono dla wzoru $C_{13}H_{22}O_2N_2$: 65,6% C; 9,25% H; 11,76% N

Metoksymetylokaprolaktam z paraformaldehydu i alkoholu metyloвого

Do roztworu 226 g kaprolaktamu (2 mole) w 405 g alkoholu metyloвого dodano 6 g NaOH i 90 g paraformaldehydu i ogrzewano mieszając w ciągu 14 godzin w temperaturze 50° . Po ochłodzeniu do 15° przy stałym mieszanii wkrpiono 93,4 ml stężonego kwasu solnego ($d = 1,18$), a z mieszaniny reakcyjnej odsączono wytrącony NaCl. Do przesączu dodano 93 g alkoholu metyloвого (absolutnego) i po 100 godzinach stania w temperaturze 25° zobojętniono 10% roztworem NaOH. Wodę i alkohol oddestylowano w próżni usuwając jednocześnie wypadający NaCl. Przesącz w próżni 0,5 mm Hg dał jako główny destylat frakcję przechodzącą przy $98-100^\circ$ metoksymetylokaprolaktam: 163,5 g; $n_D^{25} = 1,4736-1,4782$. Po małej ilości frakcji średniej destylującej przy $138-145^\circ$ (8,5 g) uzyskano końcowy krytaliczny destylat (frakcję wrzącą w $168-182^\circ$; 45 g; t. t. $49-52,5^\circ$, po przekrytalizowaniu $53-55^\circ$).

Frakcję I ponownie przedestylowano na kolumnie Widmera długości 32 cm. (99° ; 0,5 mm Hg; $n_D^{25} = 1,4736$).

Analiza

Znaleziono: 61,2% C; 9,96% H; 9,10% N

Wyliczono dla metoksymetylokaprolaktamu $C_8H_{15}O_2N$: 61,15% C; 9,55% H; 8,92% N. Frakcję redestylowano przy 0,5 mm Hg i z części IV ($167-167,5^\circ$) otrzymano produkt, który po rekrytalizacji z acetonu zidentyfikowano jako metyleno-bis- (kaprolaktam) o t. t. $72,6-73,8^\circ$.

Próba otrzymania N-butoksymetylokaprolaktamu z paraformaldehydu i alkoholu n-butyloвого.

W podobny sposób jak przy otrzymywaniu N-metoksymetylokaprolaktamu eteryfikowano surowy N-metylokaprolaktam 362 g alkoholu n-butyloвого w ciągu 100 godzin w temperaturze 25°. Następnie zobojętniono 10% ługiem sodowym i rozdzielono dwie powstające warstwy. Z górnej (670 g) po oddestylowaniu ciekłych części w próżni pompy wodnej odsączono wytrącony chlorek sodu, a z przesączu na drodze destylacji przy 0,5 mm Hg uzyskano frakcję o wzrastającej temperaturze wrzenia od 96 do 115° (174 g); jej n_D^{25} wzrastało w granicach od 1,4720 do 1,4752. Analiza tej frakcji wahała się w wartościach odpowiadających N-metylokaprolaktamowi i N-butoksymetylokaprolaktamowi. Końcowy krystaliczny destylat przechodził przy 168–168°,5 (19,5 g), po przekrystalizowaniu z acetonu wykazał on t. t. 70,2–74,4°. Analitycznie stwierdzono, że jest to metyleno-bis-(kaprolaktam).

Analiza

Znaleziono: 64,9% C; 9,02% H; 11,3% N

Przy użyciu alkoholu n-butyloвого jako rozpuszczalnika i podobnym postępowaniu wyodrębniono z końcowych frakcji w małej ilości połączenie odpowiadające temperaturze topnienia metyleno-bis pochodnej.

Wnioski

Przez działanie dwumetyloformalu albo dwu-(n-butylo-formalu w kwaśnym środowisku na kaprolaktam powstaje w obu przypadkach metyleno-bis-pochodna.

Przez działanie alkoholu metyloвого na produkt alkalicznej kondensacji kaprolaktamu (z formaldehydem w postaci paraformaldehydu w roztworze alkoholu metyloвого) uzyskano N-metoksymetylokaprolaktam. Podobna próba uzyskania butoksymetylowej pochodnej nie prowadziła do celu. W obu próbach można z końcowych frakcji wyodrębnić metyleno-bis-(kaprolaktam).

Za techniczną pomoc przy próbach dziękujemy ob. M. Jána. Za analizy składamy podziękowanie oddziałowi analitycznemu Spółki pro Chemickou a hutni výrobu, Ústí n. L., Narodni podnik.

Literatura

1. J. Procházka, Chem. Listy, **37**, 158 (1943); **41**, 42 225 (1947)
2. Patent CSR P-238-50 z 6. II. 1950
3. J. Procházka, Chem. Listy **37**, 208 (1943)
4. R. E. Benson i T. L. Cairns, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2115 (1948)

Próby otrzymywania pokostów z d- Δ^3 karenu

W. Zacharewicz i J. Krupowicz

Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Izomeryzując d- Δ^3 karenu za pomocą 10% roztworu kwasu siarkowego w etanolu, uzyskuje się mieszaninę α -terpinenu i mentadienu — $\Delta^{3,8(9)}$ z wydajnością ca 75%. Przez ogrzanie powyższej mieszaniny z Pb_3O_4 , powstaje ciecz oleista o charakterze pokostu. Z powyższym pokostem (zwanym karenowym) przeprowadzano szereg prób porównawczych w oparciu o normy dla pokostu lnianego.

Изомеризация d- Δ^3 карена 10% раствором серной кислоты в этиловом спирте ведет к образованию смеси α -терпинена и ментадиена $\Delta^{3,8(9)}$ с производительностью 75%. Нагревая вышеуказанную смесь со свинцовым суриком (Pb_3O_4) получается масляная жидкость со свойствами олифы. С кареновой олифой проведено несколько сравнительных опытов, опираясь на нормах масляной олифы.

The isomerisation of d- Δ^3 -carene using 10 p.c. solution of sulphuric acid in ethanol yields a mixture of α -terpinen and menthandiene — $\Delta^{3,8(9)}$ with ca 75% output. By heating the prepared mixture with Pb_3O_4 oleaginous liquid of varnish properties has been obtained. Some investigation of that carene-varnish based on the standards for flax-varnish have been described.

W ostatnich latach definitywnie ustalono skład polskiego balsamicznego olejku terpentynowego. Zagadnieniem tym m. in. zajmowali się M. Bułala i H. Kuczyński (1), którzy w polskim balsamicznym olejku terpentynowym stwierdzili obecność: 46,79% α -pinenu, 8,59% β -pinenu, 36,24% d- Δ^3 karenu oraz szereg innych składników.

A. Matawowski i L. Lipczyńska (2) w Zakładzie Chemii Organicznej U.M.K. w Toruniu zbadali skład polskiego balsamicznego olejku terpentynowego z żywicy pochodzących z 5 różnych rejonów Polski i otrzymali: od 44,62% α -pinenu z żywicy rejonu południowego do 57,4% α -pinenu z żywicy rejonu północno-wschodniego. Zawartość d- Δ^3 karenu wahała się od 25,57% z żywicy rejonu północno-wschodniego do 36,68% z żywicy z rejonu południowego.

d- Δ^3 karenu obficie występujący w polskim balsamicznym olejku terpentynowym stanowi produkt, który praktycznie dotychczas nie został należycie wykorzystany.

Podczas gdy pineny lub inne składniki olejku terpentynowego za pomocą różnych metod można łatwo przeprowadzić w ich cenne pochodne, to sprawa praktycznego wykorzystania d- Δ^3 karenu napotyka na wielkie trudności. Związek ten bowiem opornie zachowuje się wobec całego szeregu odczynników chemicznych; nie też dziwnego, że sprawa otrzymania pochodnych z karenu nie należy do łatwych, tym bardziej, że słabe kwasy mineralne karenu prawie nie izomeryzują, kwasy zaś mocne zesmalają karenu.

W jednej ze swoich prac J. Krupowicz (3) przeprowadził izomeryzację d- Δ^3 karenu i otrzymał mieszaninę



nienasyconych związków terpenowych o dwu wiązaniach podwójnych: α -terpinen i mentadien- $\Delta^{3,8(9)}$. Wydajność tej mieszaniny wynosiła ca 75%.

W niniejszej pracy izomeryzowano d- Δ^3 karen z polskiego balsamicznego olejku terpentynowego. Do izomeryzacji użyto 10% roztworu kwasu siarkowego w etanolu, a mieszaninę reagującą ogrzewano w 84° w ciągu 10 godzin. Dziesięciogodzinne ogrzewanie karenu w powyższych warunkach daje maksymalną wydajność produktów izomeryzacji.

Uzyskane w powyższy sposób produkty izomeryzacji karenu, frakcjonowano pod zwykłym ciśnieniem, zbierając dwie najważniejsze frakcje: wrząca w temp. 179—182° (frakcja A) oraz 182—190° (frakcja B).

Obie wyżej podane frakcje stanowiły d Δ^3 karen mieszaninę α -terpinenu i mentadienu - $\Delta^{3,8(9)}$, a więc mieszaninę dwu węglowodorów terpenowych o dwu podwójnych wiązaniach, różnie rozmieszczonych w układzie p-mentanu.

Obecność w tych węglowodorach dwu wiązań podwójnych postanowiliśmy wykorzystać praktycznie i w tym celu przeprowadziliśmy szereg prób w kierunku uzyskania związków o charakterze pokostów, zakładając z góry, że ze względu na różny charakter chemiczny a więc i budowę naszego produktu izomeryzacji, pokost otrzymany z produktów izomeryzacji karenu będzie różny od pokostu lnianego.

Mieszaninę produktów izomeryzacji d- Δ^3 karenu ogrzewaliśmy z minią ołowianą, używając większych ilości minii, aniżeli przy ogrzewaniu oleju lnianego, ponieważ w pierwszym etapie zachodzi utlenienie mieszaniny naszych węglowodorów dienowych, a następnie powstają sole ołowiowe, czego dowodem jest analiza przezroczystego „pokostu karenowego“ zawierającego chemicznie związany ołów w ilości 0,76%.

Czas schnięcia pokostów lnianych zależy od obecności oleinianów różnych metali. Wobec oleinianu kobaltu pokost lniany schnie najszybciej. Niestety w naszym wypadku do produkcji „pokostu karenowego“ nie mogliśmy używać octanu kobaltu ze względu na różny charakter naszego produktu izomeryzacji karenu (węglowódor) a kwasowy charakter oleju lnianego.

Ogrzewano z minią zarówno frakcję A, jak i B, pochodzące z izomeryzacji karenu. Czas ogrzewania nie przekraczał 1 godziny, reakcja zaś zachodziła bardzo burzliwie, minia się odbarwiała, a z każdej próbki powstawał płyn oleisty o zabarwieniu ciemnobrązowym przypominający pokost, o zapachu terpenowym.

Próba schnięcia tego pokostu na drzewie wykazała, że po kilku godzinach pokost wysychał, czas schnięcia pokostu karenowego na szkle trwał kilkanaście godzin, na metalu pokost wysychał zaledwie po kilku dniach. Pokost otrzymany przez ogrzewanie mieszaniny α -terpinenu i mentadienu $\Delta^{3,8(9)}$ z minią nazwaliśmy „pokostem karenowym“, albowiem karen jest surowcem, z którego ten pokost powstaje.

Otrzymany pokost karenowy poddaliśmy wielu próbom, celem ew. porównania go z pokostem lnianym. Posługiwaliśmy się przy tym normami dla pokostu lnianego (4).

Próby porównawcze pokostu karenowego z pokostem lnianym wykazały, że cechy ogólne pokostu karenowego są bardzo zbliżone do cech pokostu lnianego: barwa frakcji pokostu karenowego otrzymanego z frakcji A nie jest mocniejsza od 0,04 n roztworu J w KJ; ciecz przezroczysta, wolna od osadu zawierająca sykatyw Pb. Nasz „pokost karenowy“ różni się od pokostu lnianego obecnością lotnych domieszek, które po godzinie ulatniają się w ilości 1,1%.

Cechy szczegółowe: pokost karenowy posiada zbliżone do pokostu lnianego: liczbę kwasową, zawartość popiołu i czas schnięcia, natomiast różni się ciężarem właściwym, współczynnikiem załamania światła oraz posiada mniejszą liczbę zmydlania i mniejszą liczbę jodową aniżeli pokost lniany.

Część doświadczalna

Wyosobnienie d- Δ^3 -karenu prowadziliśmy drogą kilkakrotnej destylacji polskiego balsamicznego olejku terpentynowego używając kolumny Dupont o 24 teoretycznych półkach. Wyosobniony tą drogą d- Δ^3 karen posiadał następujące stałe fizyczne:

temp. wrzenia 170—171° pod ciśn. 750 mm;

$$d = \frac{20}{4} = 0,8612; [\alpha]_D^{20} = +15,98^\circ;$$

$$n_D = 1,4728; n_D - \frac{d}{2} = 1,0410; MR_D = 44,33.$$

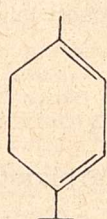
Temperatura topnienia nitrozatu karenu 139,5—140°.

Izomeryzacja karenu. 136 g karenu o powyżej podanych stałych fizycznych ogrzewaliśmy z 10% roztworem kwasu siarkowego w etanolu (100 ml tego roztworu) do wrzenia mieszaniny. Ogrzewanie prowadziliśmy w ciągu 10 godzin. Produkt reakcji po ostudzeniu składał się z 2 warstw, które rozdzieliliśmy za pomocą pary wodnej. Lotne z parą wodną produkty reakcji poddaliśmy frakcjonowaniu pod zwykłym ciśnieniem zbierając następujące frakcje:

t. wrzenia frakcji	ilość w %
177 — 179°	8,8
179 — 182	44,5
182 — 185	18,6
185 — 190	11,9
190 — 205	7,8
pozostałość straty	6,4
	2,0

Wszystkie wyżej wymienione frakcje posiadały $\alpha_D = 0^\circ$, co wskazywało, że karen całkowicie uległ izomeryzacji, a frakcje 179°—190° stanowiły 75% ogólnej wydajności produktów izomeryzacji i składały się z terpinenów, czego dowodem są ich produkty utlenienia nadmanganianem potasu (3).

Przygotowanie pokostów karenowych 39 g frakcji A i 1,3 g minii ołowianej ogrzewano w ciągu godziny pod chłodnicą zwrotną, przy czym minia ołowiana ulegała całkowitemu odbarwieniu, a w wyniku reakcji powstał gęsty oleisty płyn, barwy ciemnobrązowej, który przez dekantację usunęliśmy z nad osadu PbO. („Pokost karenowy“ jest nierozpuszczalny w chloroformie. W podobny sposób ogrzewano 33 g produktu frakcji B z



α -terpinen



mentadien $\Delta^{3,8(9)}$

cechy ogólne: b a r w a	pokost lniany	pokost z frakcji A	pokost z frakcji B
	nie silniej niż 0,04 n roztwór J w KJ	jak lniany	silniej niż 0,04 n roztwór J w KJ
przezroczystość	przezroczysty	przezroczysty	przezroczysty
o s a d	wolny od osadu	wolny od osadu	wolny od osadu
s y k a t y w y	zawiera sykatywy Pb	zawiera sykatywy Pb	zawiera sykatywy Pb
lotne domieszki	nie zawiera	z a w i e r a	z a w i e r a
cechy szczegółowe czas schnięcia	max. 24 godz. po naciśnięciu brak odcisku	max. 17 godz. po naciśnięciu o d c i s k	max. 17 godz. po naciśnięciu o d c i s k
ciężar właściwy w 20°	0,933 — 0,960	0,9884	1,0032
współcz. załam. światła	1,479 — 1,486	1,4958	1,4993
liczba kwasowa	max. 9	10	8
liczba zmydlania	185 — 195	45 — 55	45 — 55
liczba jodowa	160 — 190	45 — 50	45 — 50
zawartość popiołu	max. 0,8	max. 0,76	max. 0,76

1 g minii ołowianej i w tym wypadku ogrzewanie trwało 1 godz. Dalsza przeróbka była prowadzona identycznie jak przy frakcji A (nierozpuszczalny w CHCl_3). W powyższy sposób uzyskaliśmy dwa produkty o własnościach pokostu, które to produkty poddaliśmy próbom porównawczym z pokostem lnianym posługując się polskimi normami (4). W powyższej tabelicy podajemy porównawczą charakterystykę pokostu lnianego i pokostów karenowych.

Literatura

1. M. Buła i H. Kuczyński, *Roczniki Chemii* **26** 58 (1952)
2. A. Matawowski, L. Lipczyńska „Frakcjonowanie balsamicznych olejków terpentynowych z żywicy pochodzących z różnych rejonów Polski“ *Prace magisterskie*. Toruń 1950.
3. J. Krupowicz „Izomeryzacja d- Δ^3 karenu“. Praca doktorska Toruń, 1950.
4. Polskie Normy, pokost lniany PN (C—301) z 1947 r.

Bielenie optyczne

(Streszczenie pracy wykonanej w Zakładzie Technologii Włókna i Farbiarstwa Politechn. Łódzkiej pod kierownictwem prof. E. Trepki)

St. Barlikowicz

Wykonano następujące syntezy:

1) Produkt otrzymany przez kondensację 1 mola kwasu dehydrotiotoluidynosulfonowego z 1 molem chlorku cyjanurowego i następną zamianę pozostałych atomów Cl na grupy OH („Tiazol 1“).

2) Produkt otrzymany przez kondensację 1 mola kwasu dehydrotiotoluidynosulfonowego z 1 molem chlorku cyjanurowego i 1 molem aniliny i następną zamianę atomu Cl na grupę OH („Tiazol 2“).

3) Produkt otrzymany przez kondensację 1 mola kwasu dehydrotiotoluidynosulfonowego z 1 molem chlorku cyjanurowego i 1 molem kwasu sulfanilowego i następną zamianę atomu Cl na grupę OH („Tiazol 3“).

4) Produkt otrzymany przez kondensację 1 mola kwasu dwuaminostilbenodwusulfonowego z 2 molami chlorku cyjanurowego oraz 2 molami kwasu dehydrotiotoluidynosulfonowego i następną zamianę atomów Cl na grupy OH („Tiazol 4“).

Określono wpływ naświetlania promieniami ultrafioletowymi oraz wpływ pH na natężenie fluorescencji roztworów ww. produktów i zbadano — na podstawie natężenia fluorescencji próbek kąpieli — przebieg proce-

sów „farbowania“ bawełny. Pomiary wykonano za pomocą aparatu z komórką fotoelektryczną.

Określono za pomocą aparatu Pulfricha biel próbek tkaniny bawełnianej traktowanych w czasie 3—60 min. roztworami zawierającymi 0,01 g/l ww. produktów.

Badaniom powyższym poddano również produkty handlowe: Uvitex RS i WS (Ciba), Leukophor R (Sandoz) oraz wytworzone w tym celu produkty: Blankophor A i B, kwas dehydrotiotoluidynosulfonowy i Blankophor WT.

Substancje: Tiazol 1, 2, 3 i 4 nie opisane w dostępnej literaturze (Chemical Abstracts do roku 1950) okazały się odpowiednimi do bielenia optycznego bawełny.

Kierownikowi pracy prof. E. Trepce oraz inicjatorowi tematu „Bielenie optyczne“ prof. W. Wojtkiewiczowi, jak również prof. A. Dorabalskiej składam serdeczne podziękowanie za opiekę nad pracą. Wyrażam również podziękowanie Komisji Popierania Twórczości Naukowej i Artystycznej przy Prezydium Rady Ministrów za udzielone mi stypendium.

*Książka techniczna — pomocą w pracy
robotnika, technika i inżyniera*

Wartość nawozowa supertomasyny niedomielonej

T. Lityński

Zakład Chemii Rolnej U. J.

Przedstawiono wyniki doświadczeń polowych przeprowadzonych przez Komisję Ekologiczno-Rolniczą PAN z supertomasyną niedomieloną (z górnego młyna) oraz z supertomasyną handlową (z dolnego młyna). Wykazały one, że produkt niedomielony nie ustępuje pod względem wartości nawozowej produktowi bardziej dotartemu czyli supertomasynie handlowej, co potwierdziło wnioski wyciągnięte przez autora z jego poprzednich doświadczeń przeprowadzonych w warunkach kultur wazonowych.

Рассмотрены результаты полевых опытов, проведенных Эколого-Агрономической Комиссией П. А. Н. с недомолотым фосфорным туком „супертотасином” (продуктом верхней мельницы) и с коммерческим „супертотасином” (продуктом нижней мельницы). Оказалось, что недомолотый продукт действует не хуже более мелкого коммерческого, что и подтверждает предыдущие выводы автора, основанные на проведенных им вегетационных культурах.

The results of field experiments performed by the Committee of Agricultural Ecology with calcined phosphate ground incompletely (upper mill) and commercial calcined phosphate (lower mill) have been described. The results show that the incompletely ground product has no lower fertilizing effect than the commercial finely ground product. This corroborates the conclusion drawn from the author's former experiments carried out in pot cultures.

Zagadnienie możliwości produkowania i stosowania jako nawozu fosforowego supertomasyny niecałkowicie dotartej nie przestaje interesować zarówno przemysłu nawozowego jak i rolnictwa. Dla pierwszego z nich problem ten interesujący jest dlatego, że daje możliwość zaoszczędzenia na kosztach przemiału klinkru, a więc prowadzi do zmniejszenia kosztów produkcji, poprawiając jednocześnie również warunki zdrowotne pracowników zatrudnionych przy młynach. Dla rolnictwa zaś — jest problem ten niemniej ważny, gdyż oddając do jego dyspozycji produkt o grubszym niż dotąd przemiale, stawia go wobec konieczności zbadania wartości nawozowej tego produktu. Rozwiązania tego zagadnienia dostarczyć mogą chemicy rolni na podstawie wyników doświadczeń wazonowych i polowych przeprowadzonych z różnymi roślinami uprawnymi z supertomasyną mniej i bardziej dotartą.

Pierwsze tego rodzaju doświadczenie wykonane zostało w r. 1951 w Zakładzie Chemii Rolnej U. J. (1). Porównywaliśmy w nim w warunkach doświadczeń wazonowych wartość nawozową supertomasyny pochodzącej z tzw. górnego młyna (produktu niecałkowicie zmielonego) z supertomasyną z dolnego młyna (produktu handlowego, bardziej rozdrobnionego). Rośliną doświadczalną był owies. Okazało się, że w warunkach doświadczenia plon zebranego ziarna na supertomasynie niedomielonej nie ustępował plonowi ziarna na supertomasynie pylistej. W obu wypadkach z 15 wiech owsa otrzymano 12,4 g ziarna, w plonach zaś słomy różnic istotnych również nie było.

Wyniki doświadczenia były bardzo zachęcające, gdyż wykazały, że pod względem wartości nawozowej produkt niecałkowicie dotarty nie ustępuje w niczym produktowi wychodzącemu z dolnego młyna, a więc supertomasynie handlowej. Przyczynę tego zjawiska upatrywaliśmy w tym, że w supertomasynie niecałkowicie zmielonej (z górnego młyna) znajduje się dostateczna ilość cząstek o wymiarach najdrobniejszych przechodzących całkowicie przez sito o 4500 oczkach na 1 cm², a więc cząstek najbardziej dostępnych dla roślin. Częstki te stanowiły połowę wagi całego produktu. Supertomasyna pylista zawierała cząstek najdrobniejszych wprawdzie więcej, bo aż 3/4 wagi nawozu, ale ich działanie nawozowe nie ujawniło się ani w lepszym rozwoju roślin, ani też w wyższym plonie.

Okazuje się jednak, że w omawianym doświadczeniu nawozem równorzędnym supertomasynie pylistej była nie tylko supertomasyna niedomielona, ale i grubsze frakcje wyosobnione z produktu niedotartego. Tak np.

frakcja najgrubsza, przedstawiająca pozostałość po przesianiu przez sito o 484 oczkach na 1 cm², a więc produkt nie zawierający zupełnie owych cząstek najdrobniejszych, dała plon ziarna i słomy nie różniący się w granicach błędów doświadczalnych (przedział ufności 5% dla ziarna wynosił 1,27 g, dla słomy 1,39 g) z plonem otrzymanym na supertomasynie handlowej.

Fakt ten nasunąć mógł przypuszczenie, że równorzędne z supertomasyną handlową działanie nawozowe supertomasyny niedotartej, jak i frakcji grubszych, przypisać należy innemu czynnikowi, a mianowicie różnym ilościom fosforu całkowitego, jakie wprowadzono do gleby w poszczególnych seriach doświadczenia. Istotnie za podstawę obliczenia ilości fosforu (0,5 g P₂O₅ na wazon) użytego w doświadczeniu wzięto ilość P₂O₅ rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym. Pod tym zaś względem poszczególne frakcje nawozowe różniły się nieco pomiędzy sobą. Podczas gdy frakcja najgrubsza wykazywała zawartość fosforu rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym zaledwie w ilości 19,12%, frakcja najdrobniejsza (seria VII dośw.) — aż 27,99% P₂O₅. Faktycznie więc, wobec 29% P₂O₅ całkowitego w użytej do doświadczenia supertomasynie, do poszczególnych serii wprowadzono jako ilości równorzędne 0,5 g P₂O₅ rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym następujące ilości P₂O₅ — ogólne:

nr serii doświad.	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
ilości P ₂ O ₅ całk. wg	0,76	0,56	0,56	0,55	0,52	0,52	0,59	0,55

Jak z liczb tych wynika poza serią II, która otrzymała supertomasynę o stosunkowo słabej rozpuszczalności kwasu fosforowego w 2% kwasie cytrynowym (19,12%), a w związku z tym i większą ilość fosforu ogólnego, pozostałe serie (III — VIII) nie różniły się od serii IX z supertomasyną handlową pod względem zawartości fosforu całkowitego w ilościach znacznie większych, wykazując odchylenia wahające się zaledwie od 0,04 do 0,03 g P₂O₅. O ile zatem równorzędny z supertomasyną handlową plon roślin na frakcji najgrubszej (II) pochodzić mógł istotnie od wyższej dawki kwasu fosforowego, plony otrzymane na frakcjach pozostałych, jak i na supertomasynie niedotartej, były wynikiem równorzędnej

wartości użytych produktów, to znaczy ich wartość nawozowa nie zależała od stopnia ich miakkości.

Doświadczenie to, przeprowadzone w kulturach wazonowych z owsem, wymagało oczywiście potwierdzenia w warunkach kultur polowych, które w doświadczeniach rolniczym stanowią ostatnią instancję decydującą o wartości jakiegokolwiek produktu nawozowego. Doświadczenia takie z inicjatywy autora zostały istotnie założone i przeprowadzone przez Komisję Ekologiczno-Rolniczą P. A. N. w r. 1952 w Łękach koło Oświęcimia (na słabo kwaśnej madzie nadrzecznej) i w Lipowej koło Żywca (na kwaśnej glince podkarpackiej) z burakami pastewnymi i rzepakiem jarym metodą bloków losowanych w 7 kombinacjach nawozowych i 6 powtórzeniach, według schematu podanego w tabeli.

wypada nawet na korzyść supertomasyny niedomielonej. A zatem supertomasyna niedomielona w warunkach polowych okazała się dla buraków nawozem zupełnie równorzędnym supertomasynie handlowej. Jeżeli zaś chodzi o wpływ głębokości supertomasyny na plon buraków, to jak wynika z porównania plonów na kombinacjach z broną i kultywatozem, zarówno dla supertomasyny niedomielonej jak i handlowej bardziej skuteczne okazało się przykrycie raczej broną niż kultywatozem.

W doświadczeniu z rzepakiem jarym ilości ziarna zebrane na supertomasynie niedomielonej i handlowej są jednakie, mieszcząc się w przedziale ufności, z czego wynika, że dla rzepaku jarego wartość nawozowa obu pro-

Tabela

Schemat i wyniki dośw. polowego z burakami pastewnymi i rzepakiem jarym.

Nr	Kombinacje nawozowe	Średni plon korzeni buraków pastewnych				Średni plon ziarna rzepaku jarego	
		Łęki		Lipowa		Lipowa	
		q/ha	nadwyżki q/ha w stosunku do wzorca	q/ha	nadwyżki q/ha w stosunku do wzorca	q/ha	nadwyżki q/ha w stosunku do wzorca
1	bez fosforu (wzorec)	685,0	—	224,0	—	8,6	—
2	supertomasyna niedomielona pod broną (P_{30})	740,0	55,0	332,4	108,4	12,2	3,6
3	supertomasyna handlowa pod broną (P_{30})	715,0	30,0	334,4	110,4	11,6	3,0
4	supertomasyna niedomielona pod kultywator (P_{30})	710,0	25,0	278,6	54,6	11,8	3,2
5	supertomasyna handlowa pod kultywator (P_{30})	727,5	42,5	259,4	35,4	12,0	3,4
6	supertomasyna niedomielona pod kultywator (P_{45})	742,5	57,5	310,8	86,8	14,2	5,6
7	supertomasyna handlowa pod kultywator (P_{45})	750,0	65,0	308,4	84,4	14,0	5,4
przedział ufności (5%)		29 20 q/ha		15,80 q/ha		1,40 q/ha	

Wszystkie kombinacje nawozowe otrzymały jednakowe nawożenie azotowe i potasowe (w ilości 50 kg N i 80 kg K_2O na 1 ha, buraki poza tym obornik jesienią) oraz za wyjątkiem kombinacji 1 — nawożenie fosforowe w dawce 30 względnie 45 kg P_2O_5 na ha w jednakowych na wagę ilościach supertomasyny niedomielonej i handlowej. Supertomasyna dana była w 2 kombinacjach, a mianowicie pod broną lub pod kultywator, tj. umieszczono ją w glebie bądź w warstwie płytszej (brona), bądź, głębszej (kultywator). Aby zapewnić jednakowe warunki uprawowe dla wszystkich kombinacji nawozowych po wprowadzeniu nawozów podstawowych (N i K), supertomasynę wysiano najpierw na kombinacjach 4 — 7, następnie całe pole skultywatorowano, z kolei wysiano supertomasynę na kombinacjach 2 i 3 i całe pole zabronowano.

Jak to wynika z danych zebranych w tabeli, nawożenie supertomasyną wpłynęło na otrzymanie poważniejszych nadwyżek plonów zarówno buraków jak i rzepaku. Nadwyżki te w porównaniu z plonem zebrany na poletkach kontrolnych bez nawożenia fosforowego za wyjątkiem jednego tylko przypadku (kombinacja 4 z burakami w Łękach) są istotne, wychodząc poza obliczony dla każdego doświadczenia przedział ufności.

Porównując plony buraków zebranych z poletek nawożonych supertomasyną niedomieloną z plonami otrzymanymi na poletkach do których dano fosfor w formie supertomasyny handlowej stwierdzić można, że dla wszystkich kombinacji nawozowych różnice między plonami leżą w granicach błędu doświadczalnego (mieszcząc się w granicach przedziału ufności), poza jedną, tj. kombinacjami 4 i 5 w doświadczeniu w Lipowej, która

duktów przemiału klinkru jest ta sama. Sposób umieszczenia obu nawozów w płytszej lub głębszej warstwie glebowej nie miał wpływu na plonowanie, różnice w plonach w kombinacjach z broną i kultywatozem nie są bowiem istotne. Z tego wynika, że w warunkach polowych supertomasyna niedomielona przedstawia dla rzepaku jarego równorzędną wartość nawozową z supertomasyną handlową.

Wyniki doświadczeń polowych potwierdzają zatem całkowicie wnioski wyciągnięte przez autora z jego doświadczenia z owsem w warunkach kultur wazonowych (1).

Jakkolwiek prac nad wartością nawozową supertomasyny niedomielonej nie możemy uważać za skończone, gdyż o oddaniu jakiegokolwiek produktu nawozowego dla praktyki rolniczej decydować mogą dopiero wieloletnie doświadczenia polowe przeprowadzone na różnych glebach i z różnymi roślinami (w różnych bowiem warunkach glebowych i klimatycznych działanie nawozów zaznaczyć się może różnie), nie mniej jednak wydaje się nam, że sprawa użycia w rolnictwie jako nawozu fosforowego supertomasyny niedomielonej jest bardzo możliwa i prawdopodobna. Rolnictwo otrzymując produkt nie całkiem dotarty nie straci nic na wartości nawozowej, przemysł nawozowy zyska zaś poważne oszczędności przy jego produkcji, polepszając równocześnie warunki pracy dla robotników zatrudnionych przy młynach.

Literatura

1. T. Lityński, H. Jurkowska i A. Kurowska, Przemysł Chemiczny 31(8), 106 (1952).

Syntetyczne regulatory wzrostu roślin

J. Kulesza i I. Baranowska

Zsyntezowano dwa oryginalne polskie regulatory wzrostu: kwas p-nitrofenoksy-
octowy i 1,4-CS. Przeprowadzono szereg ważnych prac agrochemicznych nad uko-
rzenianiem, aktywacją wzrostu, corocznym owocowaniem, zmianą składu che-
micznego itd.

Подан синтез двух оригинальных польских регуляторов роста растений: п-ни-
тро-фенокси-уксусной кислоты и 1,4 CS. Описан ряд важных агрономических
работ, касающихся укоренения, активизации роста, ежегодного плодоношения,
перемены химического состава и т. д.

Two plant growth regulators not described in the literature: p-nitro-phenoxyacetic
acid and 1,4-CS have been synthesized. Some important investigations of root tak-
ing, of growth activation, of chemical composition of plants and their every year
fruitage have been performed.

„Zadaniem agrochemii jest podwyższenie urodzaju i zmiana składu roślin pod wpływem działania środków chemicznych“ — to hasło akademika Priansznikowa obejmuje w zasadzie cały program agrochemii.

Ujęcie hodowli roślin w ramy nauki-agrobiologii — stworzyło nowy etap w rozwoju ludzkości. Kształtowanie organizmu roślinnego za pomocą wpływu czynników zewnętrznych, rewolucyjne przemiany w przyrodzie Związku Radzieckiego — śmiałe, fantastyczne osiągnięcia hodowlane — stworzyły doskonale tło dla twórczej myśli ludzkiej. Na tym właśnie tle biologicznym wykiełkowała i stworzyła piękną podbudowę pod wspinały gmach przy-
szłości — myśl chemiczna.

Na kształtowanie się życia rośliny mogą mieć wpływ czynniki następujące:

- Czynniki naturalne masowe: światło, woda, atmosfera, ciepło, gleba, owady, zwierzęta, mikroflora itp.,
- Czynniki naturalne o charakterze katalitycznym towarzyszące procesom fizjologicznym życia rośliny: fermenty, enzymy, chlorofil, mikroelementy, związki powierzchniowo czynne, auksyny, jonizacja powietrza, fitonocydy itd.,
- Czynniki stworzone przez człowieka: agrotechniczne, agrobiologiczne i agrochemiczne.

Wyłaniają się tu wielkie postacie twórców powiązania nauki z życiem: Timiriazew, Miczurin, Williams, Godlewski, Śniadecki, Paczowski, Szymkiewicz, Łysenko itd.

Dla agrochemii niezmiernie ważne są nazwiska: Timiriazew, Bach, Prianisznikow, Godlewski, Nencki, Turek-
łaja, Tokin, Kobozjew itd.

Agrochemia jako nauka obejmuje olbrzymią dziedzinę zagadnień, które można następująco zgrupować:

- Nawozy chemiczne.
- Skład chemiczny rośliny i procesy biochemiczne z tym związane.
- Katalizatory: regulatory wzrostu roślin, mikroelementy itd.
- Środki ochrony roślin.

Podział ten nie obejmuje może całości zagadnienia, jest natomiast próbą uszeregowania pojęć agrochemicznych według przytoczonego na początku hasła pochodzącego z tłumaczenia słów Prianisznikowa. Analizując to zagadnienie dochodzi się do wniosku, że nie zawsze jest ono dobrze rozumiane. Wydaje się, iż najważniejsze byłoby objąć nazwą agrochemii te wszystkie zagadnienia, w któ-

rych zaznaczona jest chemiczna interwencja w życie rośliny przez analogię do agrobiologii czy agrotechniki, gdzie jest mowa o interwencji biologicznej czy też mechanicznej.

Nauka agrochemii jest u nas zupełnie młoda, kształtuje się dopiero — toteż nadanie jej planowych ram może dać pożądany efekt organizacyjny. Odnosi się często wrażenie, iż agrochemia obejmuje swym zasięgiem tylko analizy. Nie powinno tak być — to za mały zakres działalności dla chemika. Oprócz rolników umiejących zastosować związek chemiczny dla dobra rośliny, jak ochroniarze, nawozowcy itd, muszą powstać kadry chemików o nastawieniu biologicznym, którzy będą umieli posługiwać się związkiem chemicznym interwencyjnie w sposób najwłaściwszy.

Chemicy ci będą mogli wyławiać bolączki terenu rolnego dające się zaspokoić preparatami chemicznymi istniejącymi lub w razie potrzeby zsyntezowanymi przez nich. Taka obsługa chemiczna dla rolnictwa musi zostać zorganizowana, a wtedy dopiero agrochemia polska wkroczy na właściwą drogę zarówno od strony badawczej jak i stosowania praktycznego.

Agrochemia posiada olbrzymie możliwości rozwojowe i może stać się potężnym czynnikiem gospodarczym w Polsce. Obecna ilość chemików pracujących przy chemicznej obsłudze rolnictwa jest znikomo mała. Przede wszystkim brak jest jednostki badawczej odpowiednio przygotowanej naukowo, która by przy swej pracy szkoliła kadry agrochemików *).

Spośród wszystkich dziedzin objętych nazwą — agrochemia — najmłodszy i najmniej opracowany jest dział katalizatorów, do których w pierwszym rzędzie zaliczamy regulatory wzrostu roślin. Po uprzednim scharakteryzowaniu całej dziedziny agrochemii zajmiemy się tym zagadnieniem w dalszym ciągu, zgodnie z tytułem niniejszego referatu.

*) Dzięki życzliwemu stanowisku i czynnej współpracy prof. dr. Tadeusza Urbańskiego jednostka taka została częściowo stworzona w ramach Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej. Nadany przez Profesora kierunek naukowy zapoczątkował szereg oryginalnych prac syntetycznych i doprowadził do wytypowania dwu polskich regulatorów wzrostu: kwasu p-nitrofenoksyoctowego (Roczniki Chemii 25, 257, 1951) i 1,4-CS. Pierwszy z nich stał się przedmiotem patentu międzynarodowego (Prof. dr T. Urbański i mgr J. Kulesza). Podane w referacie dane są wycinkiem naszych oryginalnych, niespotykanych w literaturze prac i próbą stworzenia między innymi rodzimej teorii budowy związków fizjologicznie czynnych. Jako rezultat zastosowania stworzonej hipotezy zależności działania fizjologicznego od budowy powstał preparat hormonalny 1,4-CS o ciekawych własnościach aktywowania życia rośliny w kierunku wzrostu ukorzenienia, przyspieszenia kwitnienia, zwiększenia plonu itp.

Regulatory wzrostu roślin.

Regulatory wzrostu roślin są to, jak wiemy, syntetyczne związki organiczne na ogół dość prostej budowy, które działają na roślinę w sposób swoisty, powodując zaburzenia w określonym stadium życia rośliny, np. w okresie

wzrostu — (rozwój korzeni, liści, pędów) czy też w okresie generatywnym — kwitnienie itp. Związki te są produkowane przez przemysł chemiczny różnych krajów. Sposób użycia tych środków jest prosty i dostępny dla każdego.

Za pomocą regulatorów wzrostu tępiamy chwasty, wywołujemy ukorzenianie sadzonek, kwitnienie, sztuczne za-

T a b e l a 1

L. p	Regulator wzrostu roślin	Stężenie g/l	Związek chem. towarzyszący	Stęż. g/l	W y n i k i		W n i o s k i do dalszych badań
					fasola	owies	
1	2,4-D sól Na	10 ⁻¹ do 10 ⁻⁷	S koloidalna	10 ⁻⁸	Wyraźne zmniejszenie działania toksycznego.	Zmniejszenie działania toksycznego w dużych stężeniach.	S koloidalna wyraźnie niweczy działanie 2,4-D.
2	Kwas nitrofenoksyoctowy — sól Na	10 ⁻¹ do 10 ⁻⁷	S koloidalna	10 ⁻⁸	Zwiększenie działania aktywującego.	Zwiększenie działania porażającego.	S koloidalna aktywuje działanie regulatorów wzrostu, porażających rośliny jednoliścienne, zmniejszając jednocześnie szkodliwe działanie na dwuliścienne.
3	2,4-D sól Na	10 ⁻¹ do 10 ⁻⁷	H ₃ BO ₃ kwas borowy	10 ⁻⁸	Prawie bez działania	Oslabienie toksyczności.	Ochrona roślin jednoliściennych przy stosowaniu 2,4-D do tępienia chwastów.
4	Kwas nitrofenoksyoctowy — sól Na	1 do 10 ⁻⁷	H ₃ BO ₃ kwas borowy	10 ⁻⁸	Silne zwiększenie działania aktywującego	Oslabienie toksyczności.	Wzmaganie aktywności przy przyspieszaniu wzrostu.
5	2,4-D sól Na	10 ⁻¹ do 10 ⁻⁷	Tiomocznik	10 ⁻⁸	Bez wpływu.	Oslabienie toksyczności i aktywacji.	Ochrona roślin jednoliściennych przy tępieniu chwastów.
6	Kwas nitrofenoksyoctowy — sól Na	1 do 10 ⁻⁷	Tiomocznik	10 ⁻⁸	Bez wpływu	Oslabienie toksyczności.	— „ —
7	2,4-D sól Na	10 ⁻¹ do 10 ⁻⁷	Chlorohydryna etylenowa.	10 ⁻⁸	Bez wpływu.	Oslabienie toksyczności.	Zwiększenie selektywności działania regulatorów wzrostu roślin.
8	Kwas nitrofenoksyoctowy — sól Na	1 do 10 ⁻⁷	Chlorohydryna etylenowa	10 ⁻⁸	Silne zwiększenie działania aktywującego.	Silne zmniejszenie toksyczności większych stężeń.	
9	2,4-D sól Na	10 ⁻¹ do 10 ⁻⁷	Arszenik	10 ⁻⁸	Oslabienie toksyczności większych stężeń.	Oslabienie toksyczności, zwiększenie działania aktywującego w stężeniach małych.	Zwiększenie selektywności regulatorów wzrostu, osłabienie ich szkodliwego działania w stężeniach silnych.
10	Kwas nitrofenoksyoctowy	10 ⁻¹ do 10 ⁻⁷	Arszenik	10 ⁻⁸	Oslabienie toksyczności. silne wzmoczenie działania aktywując.	Oslabienie toksyczności.	— „ —
11	2,4-D sól Na	10 ⁻¹ do 10 ⁻⁸	Wanadzan sodu	10 ⁻⁸	Bez wpływu.	Oslabienie toksyczności dużych stężeń w małym stopniu.	Słabe powiększenie selektywności.
12	Kwas nitrofenoksyoctowy — sól Na	1 do 10 ⁻⁷	Wanadzan sodu	10 ⁻⁸	Bez wpływu.	Zmniejszenie działania toksycz.	— „ —
13	2,4-D sól Na	10 ⁻¹ do 10 ⁻⁷	Dwutlenek selenu	10 ⁻⁸	Bez wpływu.	Prawie bez wpływu.	Nie nadaje się.
14	Kwas nitrofenoksyoctowy — sól Na	1 do 10 ⁻⁷	Dwutlenek selenu	10 ⁻⁸	Bez wpływu na toksyczność, słaby dodatni wpływ na aktywację.	Bez wpływu.	Nie nadaje się.
15	2,4-D — sól Na	10 ⁻¹ do 10 ⁻⁷	Kwas cyjanowodorowy	10 ⁻⁸	Bez wpływu.	Bez wpływu.	Nie nadaje się.
16	Kwas nitrofenoksyoctowy	1 do 10 ⁻⁷	Kwas cyjanowodorowy	10 ⁻⁸	Silne zwiększenie toksyczności. Zmniejszenie działania aktywując.	Bez wpływu.	Nie nadaje się.

T a b e l a 2

L p.	Związki oddzielnie	Związek łączny	Stężenie mol / l	W y n i k i	W n i o s k i
1.	p-chlorofenolan sodu, octan sodu	Sól sodowa kwasu p-chlorofenoksyoctowego.	10^{-6}	Działanie podobne, ale mniejsza toksyczność mieszaniny niż związku. Octan sodu zwiększa toksyczne działanie samego p-chlorofenolanu, sam zaś jest bez wpływu.	p-chlorofenol jest grupą toksyczną, charakterystyczną — grupa kwasu octowego jest grupą zwiększającą aktywność cząsteczki.
2.	p-nitrofenolan sodu, octan sodu	Sól sodowa kwasu p-nitrofenoksyoctowego	10^{-6}	Najsilniej działa na ukorzenie roślin związek łączny, nieco słabiej p-nitrofenolan sodu, zupełnie nie działa octan sodu, mieszanina działa pośrednio.	Octan powoduje uczulenie związku pierścieniowego w kierunku zwiększenia jego działania fizjologicznego na rośliny.
3.	A)p-chlorofenolan sodu, octan sodu B)o-chlorofenolan sodu, octan sodu	Sól sodowa kwasu p-chlorofenoksyoctowego Sól sodowa kwasu o-chlorofenoksyoctowego	10^{-5}	Mieszanina A działa nieco silniej na ukorzenie niż mieszanina B, to samo ze związkami łącznymi.	Związki zawierające chlor w położeniu para działają fizjologicznie na roślinę silniej aniżeli orto.
4.		A) Sól sodowa kwasu p-chlorofenoksyoctowego B) Sól sodowa kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego	10^{-5}	Związek A działa podobnie na ukorzenie roślin jednoliściennych jak związek B, natomiast znacznie słabiej niszcząco na rośliny dwuliścienne.	Dodanie drugiej grupy chlorowej do pierścienia wzmacnia toksyczność działania cząsteczki.
5.	Nitrofenolan sodu Dwunitrofenolan sodu Pikrynian sodu.		10^{-6}	Pikrynian sodu dawał największą ilość korzeni, ale najslabiej rozwiniętych.	Zwiększanie ilości grup nitrowych przy pierścieniu powoduje zwiększanie toksyczności cząsteczki bez wybitnych zmian w jej zdolnościach do aktywacji.

pylanie kwiatów, przyspieszamy rozwój wegetatywny, powodujemy przerzedzanie kwiatostanów oraz szereg zmian anatomicznych, fizjologicznych i składu chemicznego roślin badanych. Charakter działania regulatora wzrostu jest uzależniony od wielu czynników, ale najważniejszy wpływ ma zastosowane stężenie związku. W stężeniach dużych wszystkie regulatory działają szkodliwie na rośliny. Przy pewnych granicznych stężeniach rozpoczyna się katalityczne działanie regulatora na jakiś przejaw życia rośliny. Nazwaliśmy to zjawisko w naszych badaniach (Zakład Związków Toksycznych przy Instytucie Barwników i Półproduktów w Warszawie) działaniem głównym regulatora. W stężeniach czynnych, gdzie występuje wyraźnie główne działanie regulatora — staje się on bardzo podatny na wiele wpływów zewnętrznych. Zauważono wpływ następujących czynników.

1. zmiana kationu w grupie kwasowej,
2. estryfikacja grupy kwasowej,
3. napięcie powierzchniowe,
4. stężenie pary wodnej w powietrzu,
5. temperatura,
6. światło,
7. zawartość elektrolitów w glebie,
8. mikroelementy,
9. pH,
10. pora roku,
11. stan rozproszenia regulatora, jeśli jest nierozpuszczalny w wodzie.

Działanie fizjologiczne regulatora wzrostu jest wypadkową łącznego rozpoczęcia działania regulatora i szeregu

czynników towarzyszących. Znalezienie związków mogących uaktywniać działanie cząsteczki regulatora (tzw. ko-hormony) byłoby dużym krokiem naprzód. W tym celu spróbowano przebadać wpływ całego szeregu związków chemicznych na działanie niektórych regulatorów wzrostu. Stosowano hodowle owsa i fasoli w zlewkach wypełnionych roztworem pożywki lub piaskiem. Starano się pracować możliwie jałowo i w jednakowych warunkach. Obliczano ilość i wielkość liści i łodyg oraz wielkość systemów korzeniowych. Doświadczenie przeprowadzone w latach 1946—47 ujęto w tabeli 1.

W wyżej wymienionych doświadczeniach stosowano w roztworach wodnych następującą pożywkę. Na 10 litrów wody destylowanej:

- azotanu amonu 3 g,
- siarczanu magnezu 6 g,
- kwaśnego fosforanu wapnia 4,2 g,
- kwaśnego fosforanu potasu 3,1 g,
- chlorku wapnia 4,2 g,
- chlorku żelazowego 1 g.

Przegląd wyżej wymienionych doświadczeń dostarcza nam szereg dość ciekawych wniosków, które mogą posłużyć do rozszerzenia zakresu działania regulatorów wzrostu — wymaga to jednakże długiej i uciążliwej pracy eksperymentalnej.

W dalszym ciągu zbadano stosunek reakcji roślin na działanie mieszaniny pewnych ciał do ich reakcji na działanie związków zawierających te ciała zgrupowane w jednej cząsteczce chemicznej (np. porównywano działanie

T a b e l a 3

Doświadczenia terenowe z regulatorami wzrostu roślin, wykonane w latach 1948 — 1951

L. p.	P r e p a r a t	Miejsce wykon. doświadczenia	Cel doświadczenia	Wyniki	W n i o s k i
1	Kwas alfa-naftylooctowy	Kórnik	Ukorzenianie sadzonek drzew i krzewów leśnych, parkowych i owocowych	Pozytywne	
2	Kwas alfa-naftylooctowy	Poznań	Ukorzenianie siewek i sadzonek drzew owocowych	Pozytywne	
3	Kwas alfa-naftylooctowy	Cieszyn, Poznań, Puławy, Olsztyn, Skierniewice, Kraków	Zmuszanie jabłoni do corocznego owocowania	Pozytywne	
4	Kwas alfa-naftylooctowy 2,4-D	— „ —	Zapobieganie przedwczesnemu opadaniu owoców	Pozytywne	
5	Kwasy indolilo-octowy i masłowy	— „ —	Ukorzenianie	Pozytywne	Ponieważ wyniki stosowania kwasu alfa-naftylooctowego i indolilo-octowego (masłowego) są zbliżone — przeto bardziej ekonomiczny wydaje się tańszy w produkcji kwas alfa-naftylooctowy
6	Ester metylowy kwasu alfa-naftylooctowego. Czterochloronitrobenzen	Pszczyna, Warszawa, Poznań	Zapobieganie kiełkowaniu ziemniaków w kopcach	Pozytywne	Pierwszy preparat można stosować do wszystkich ziemniaków, drugi tylko do konsumpcyjnych
7	Kwas beta-naftoksy-octowy	Skierniewice, Wrocław, Poznań	Zawiązywanie pomidorów w szklarniach	Pozytywne	
8	Kwas beta-naftoksy-octowy 1,4-CS i NFO	Poznań, Skierniewice, Kraków	Przyspieszanie wzrostu, zwiększanie plonu roślin użytkowych	Pozytywne	Ciekawe wnioski z pierwszych doświadczeń nakazują szersze opracowanie tego zagadnienia
9	2,4-D	Poznań, Skierniewice, Warszawa, Pszczyna, Żuławki, Kraków i inne	Tępienie chwastów w różnych uprawach, na łąkach i pastwiskach	Pozytywne	

mieszaniny dwuchlorofenolanu sodu i octanu sodowego z tym samym stężeniem molowym dwuchlorofenoksyoctanu sodu). Celem tych doświadczeń było znalezienie wytycznych dla syntezy nowych preparatów drogą wytypowania czynnych ugrupowań.

W podobnym celu próbowano również określić reakcje roślin na związki chemiczne zawierające grupy toksyczne w cząsteczce nieorganicznej i organicznej.

Część wyników tej pracy wykonanej w latach 1946—47 podano w tabeli 2.

Przegląd wniosków z doświadczeń daje pewne wytyczne do dalszych prac nad regulacją życia roślin związkami chemicznymi. Nowe prace syntetyczne muszą być zespolone ściśle z badaniami biologicznymi i biochemicznymi, jeśli chodzi o rośliny użytkowe. Wymaga to odpowiedniej organizacji pracy badawczej i ścisłego powiązania pracy chemika z rolnictwem przez stworzenie mieszanych zespołów biologiczno-chemicznych w ramach instytutów rolniczych.

Współpraca taka, jeśli chodzi o prace nad zastosowaniem regulatorów wzrostu roślin, została zainicjowana przez Zakład Związków Toksycznych Instytutu Chemicznego w roku 1947 dzięki pomocy prof. dr T. Urbańskiego oraz poparciu Centrali Handlowej Przemysłu Chemicznego. Dała ona szereg cennych osiągnięć, które w skrócie uwidocznione są w tabeli 3 i dotyczą prac nad ukorzeniem roślin

oraz streszczenia z prac nad przechowywaniem ziemniaków, tępieniem chwastów w uprawach roślin użytkowych itd.

Streszczenie prac nad hamowaniem wzrostu roślin

1. Ester metylowy kwasu alfa-naftylooctowego hamuje wzrost kiełków ziemniaków w kopcach pozwalając na długotrwałe ich przechowywanie.

2. Opracowano niszczenie chwastów za pomocą 2,4-D w następujących uprawach: w mieszankach pastewnych, jęczmieniu, owsie, życie, pszenicy jarej i ozimej, prosię, lnę, maku, kukurydzy, cebuli nasiennej, na pastwiskach, szparagach, truskawkach, na ścierniskach.

3. Wykonano częściowo prace nad zastosowaniem dwunitro-orto-krezolu do niszczenia chwastów w lnę i zbożach.

4. Wykonano częściowo prace nad tępieniem chwastów jednoliściennych za pomocą I.P.P.C.

5. Opracowano przerzedzanie kwiatostanów jabłoni w celu spowodowania corocznego owocowania.

Streszczenie prac nad aktywacją wzrostu i zmianą składu roślin

1. Opracowano częściowo przyspieszanie wzrostu buraków, zbóż, tytoniu, soi, za pomocą polskich regulatorów wzrostu NFO i 1,4-CS.

2. Kontynuuje się prace nad zwiększeniem wydajności plonu soi, buraków cukrowych, lnu.

3. Kontynuuje się prace nad hormonizacją nawozów sztucznych.

4. Opracowano zawiązywanie pomidorów szklarniowych za pomocą kwasu beta-naftoksyoctowego.

Jak widać z tego przeglądu, praca agrochemiczna w kraju istnieje, a co do prac nad ochroną roślin i magazynów przed owadami szkodliwymi — możemy śmiało powiedzieć, iż są one zapoczątkowane nieźle. Natomiast wyłaniają się niedociągnięcia, które opóźniają tempo pracy. Niedociągnięcia te są spowodowane głównie brakiem fachowej centralizacji prac agrochemicznych. Pomijając sprawy nawozowe, które posiadają już w Polsce swoją tradycję i są prowadzone dobrze — cała reszta ogromnej dziedziny kuleje.

Sprawy te są już od dawna przedmiotem narad przedstawicieli rolnictwa i przemysłu chemicznego i doprowadziły do wyłonienia następujących potrzeb:

1. Organizacja placówki kontroli produkcji.
2. Utworzenie komisji koordynującej prace terenowe,
3. Utworzenie przy Centralnym Instytucie Rolniczym silnej placówki biochemicznej o następującym programie prac:
 - a) opracowanie norm dla preparatów agrochemicznych,
 - b) zatwierdzanie metod badania preparatów,
 - c) wydawanie orzeczeń o przydatności preparatów,
 - d) opracowanie agrochemicznych metod zastosowania (w łączności ze specjalnymi instytutami rolniczymi),
 - e) opracowanie planów prac badawczych agrochemicznych,
 - f) opracowanie preparatów (tzn. zespołów związków chemicznych) nowych lub przystosowanie starych dla celów agrochemii, to jest zwiększenia plonu roślin użytkowych i zmian w ich składzie w kierunku użytecznym dla człowieka.

Cała ta olbrzymia tematyka nie jest do tej pory należycie obsadzona przez rolnictwo. Częściowo wykonywają prace laboratoria przemysłu chemicznego. Nie jest to objaw zdrowy, gdyż laboratoria te winny otrzymywać do opracowania rzeczy już wytypowane do produkcji i opracowywać je technologicznie, mając w ten sposób pewność co do przyszłego ich zastosowania. Zgłoszenie takie byłoby bowiem równoznaczne z zamówieniem ze strony rolnictwa. Potrzeby agrochemiczne w kraju są olbrzymie. Sztuczne rozdzielanie pracy chemika od terenu obsługiwanego przezeń stwarza zawsze moment cofania postępu. Praca chemika obsługującego potrzeby agrochemiczne kraju musi iść w dwu kierunkach: jakościowym i ilościowym. Prace jakościowe są objęte wyżej wymienionym programem. Musi je wykonywać chemik ściśle związany z potrzebami rolnictwa i w laboratoriach placówki przynależnej do rolnictwa, mając w ten sposób gwarancję pełnego opracowania biologicznego i terenowego preparatu przed jego wytypowaniem do opracowania technologicznego.

Kierunek ilościowy muszą opracowywać laboratoria technologiczne przemysłu chemicznego pod kontrolą biologiczną swej stacji badawczej.

Przy takiej organizacji syntetyczne regulatory wzrostu roślin obok innych związków znajdują pełne zastosowanie dla celów zwiększania plonu i zmian w jego składzie zwiększających korzyści z uprawy.

Prace zapoczątkowane, opisane wyżej, pozwalają przypuszczać, iż dziedzina ta odpowiednio ujęta dać może w przyszłości ogromne korzyści dla kraju.

Postępując w myśl wskazań V Plenum KC PZPR, nakazujących nam przyswajanie i umiejętne przenoszenie na nasze warunki zdobyczy radzieckiej agrobiologii, agrochemii i agrochemii, możemy stworzyć ważną gospodarczo i ciekawą zarówno dla chemika jak i dla rolnika nową dziedzinę pracy.

Szybkie metody miareczkowego oznaczania siarczanów i fosforanów przy użyciu wirówki

A. Swinarski, G. Konwińska i A. Borchardt

Zespół Katedr Chemicznych Uniwersytetu im. M. K. w Toruniu

Opisano szybką wirówkową metodę ilościowego oznaczania siarczanów i fosforanów w przemyśle kwasu siarkowego i nawozów fosforowych. Metoda daje przy oznaczaniu siarczanów wyniki nieco za wysokie, przy fosforanach — względnie stałe (błąd doświadczenia $\pm 0,5\%$). Nadaje się do oznaczeń seryjnych w kontroli produkcji, gdzie szybkość wykonania wyrównyduje mniejszą dokładność i gdzie również nie bez znaczenia jest tanie metody.

Описан скорый центробежный метод по количественному определению сульфатов и фосфатов в промышленности серной кислоты и фосфорных удобрений. Результаты определения сульфатов получаемые по этому методу слишком большие, результаты определения фосфатов — относительно постоянные. (Пределы экспериментальной ошибки $\pm 0,5\%$). Этот метод пригоден для менее точных, но скорых и дешевых серийных определений по контролю продукции.

Quick centrifugal methods of quantitative determining sulphates and phosphates in sulphuric acid and phosphorous fertilizers industry have been described. The method gives somewhat too high results when sulphates are determined. In the case of phosphates — the results are relatively constant (the experimental error $\pm 0,5$ p.c.). The methods can be used for serial analysis of the production control, where quickness of determining compensates the lower exactness of it. Also the lower cost of the methods is one of their advantages.

Oznaczania jonów SO_4^{--} i PO_4^{---} należą do najczęstszych analiz seryjnych w laboratoriach fabrycznych. Odnosi się to w pierwszym rzędzie do przemysłu kwasu siarkowego i nawozów fosforowych przy ilościowym oznaczaniu

zawartości H_2SO_4 dla oznaczania siarki w pirycie, wypalkach, oznaczania P_2O_5 w nawozach.

Do chwili obecnej najbardziej rozpowszechnione są metody wagowe. Metody te mimo swej pozornej prostoty są

trudne w wykonaniu i wymagają przestrzegania szeregu ścisłych przepisów.

Czas potrzebny na ich wykonanie powoduje w wielu wypadkach ich nieprzydatność dla oznaczeń seryjnych w kontroli produkcji. Szereg nowszych metod miareczkowych lub kolorymetrycznych także nie rozwiązał całkowicie zagadnienia i nadal poszukuje się metody szybko oznaczania ilościowego tych jonów odpowiadającej wymaganiom kontroli produkcji bez stosowania kosztownej aparatury.

Korenman w swojej pracy pt. „Koliczestwienny mikrochemiczny analiz” (1949) podaje opis francuskiej metody miareczkowego oznaczania jonów, które dają trudno rozpuszczalny osad. Miareczkowanie połączone jest z odwirowaniem utworzonego osadu. Zasada metody polega na dodawaniu odczynnika strącającego w znanej ilości z biurety do próbówki wirówkowej, w której umieszczony jest badany roztwór w znanej objętości. Po dodaniu pewnej ilości odczynnika do próbówki odwirowuje się wytworzony osad na ręcznej wirówce laboratoryjnej tak długo, aż osad całkowicie opadnie na dno próbówki, a badany roztwór będzie całkowicie klarowny. Operacje te przeprowadza się tyle razy, aż kropla odczynnika dodanego z biurety nie spowoduje już zmętnienia roztworu w próbówce. Przyjmuje się, że w tym momencie cała ilość badanego jonu została wytrącona do trudno rozpuszczalnego osadu.

Według powyższych wskazówek przeprowadziliśmy w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu w Toruniu pracę nad zbadaniem przydatności tej metody do oznaczeń seryjnych.

Jak we wszystkich oznaczeniach analitycznych kontroli produkcji, czas wykonania oznaczenia ma zasadnicze znaczenie. W porównaniu z dotychczas znanymi metodami zbadana przez nas i przystosowana do warunków kontroli produkcji metoda wirówkowa ma właśnie zalety krótkiego czasu wykonania.

Metoda wirówkowa oznaczania siarczanów

Metoda może znaleźć zastosowanie do oznaczania zawartości siarki w pirytach i wypalkach. Ważną jej zaletą jest możliwość przeprowadzenia oznaczenia bez konieczności uprzedniego oddzielenia z roztworu jonów Fe^{+++} i Al^{+++} , co jak wiadomo wymagane jest przy innych metodach. Metoda daje wyniki wystarczająco dokładne przy zawartości siarki w pirycie powyżej 10%. W odniesieniu do wypalków pirytowych, gdzie zawartość siarki jest poniżej 5%, błąd jest większy.

Sprzęt i odczynniki

1. Wirówka laboratoryjna typu lekarskiego z napędem ręcznym i z czterema próbówkami, każda o pojemności około 20 ml.

2. Biureta pojemności 50 ml z podziałką co 0,1 ml.

Dla oznaczania małych ilości siarczanów mikrobiureta pojemności 5 ml.

3. Roztwór mianowany 0,04 n $BaCl_2$.

Przygotowanie próbki (dla pirytów lub wypalków pirytowych) 0,5 g pirytu lub 1 g wypalków utlenia się przy pomocy HNO_3 lub Na_2O_2 dokładnie jak w metodzie mokrej Lungego lub metodzie suchej z nadtlenkiem sodu.

Przeprowadzenie oznaczenia

Po utlenieniu siarki siarczkowej do siarczanowej całość masy rozpuszcza się w niewielkiej (1–2 ml) ilości kwasu solnego, a następnie dopełnia wodą destylowaną do 50 ml. Nie ma potrzeby oddzielania wytrącającej się krzemionki.

Do czterech próbek pobiera się po 10 ml roztworu, co odpowiada 0,1 g pirytu lub 0,2 g wypalków. Probówki z roztworem wstawia się do łaźni wodnej, tak aby osiągnęły temperaturę około 80° . Następnie do każdej próbki (oznaczonej nr od 1–4) dodaje się mianowanego roztworu chlorku barowego w ilości ml wyliczonych w następujący sposób:

Przy oznaczaniu siarki w pirycie czy wypalkach znamy granice, w jakich wahać się może zawartość badanego składnika. Przyjmujemy, że w badanej próbce piryt zawierać może od 40–48% siarki. W 10 ml badanego roztworu może się więc znajdować ilość jonów siarczanowych odpowiadająca 0,04 do 0,048 g siarki.

Na strącenie tej ilości siarczanów potrzeba od 6,3 do 7,5 ml 0,04 n roztworu chlorku barowego.

Do czterech oznaczonych próbek dodajemy więc:

próbówka nr 1 — 7,5 ml 0,04 n. roztworu $BaCl_2$
nr 2 — 7,1 „
nr 3 — 6,7 „
nr 4 — 6,3 „

Probówki umieszczamy w wirówce, następnie wirujemy tak długo, aż roztwór będzie całkowicie klarowny (1–2 minut).

Z kolei do każdej próbki dodajemy 1 kroplę roztworu chlorku barowego, obserwując czy wytworzy się zmętnienie. Ta obserwacja pozwoli nam na dosyć ściśle sprezyzowanie zawartości badanego roztworu, jak to wyjaśnia poniższa tabelka.

zmętnienie występuje w próbkach nr nr	%S w pirycie badanym zawarty jest w granicach
we wszystkich	powyżej 48,04%
2. — 3. — 4. —	44,53% — 48,04%
3. — 4. —	42,97% — 44,53%
4. —	40,40% — 42,97%
żadnej	poniżej 40,40%

Pierwszą z kolejnych próbek, której roztwór zmętniał, poddajemy po ogrzaniu ponownemu wirowaniu i następnie dodajemy małymi porcjami (1–2 krople) 0,04 n. roztworu chlorku barowego, każdorazowo odwirowując do otrzymania klarownego roztworu. Pierwsza kropla, która nie wywoła zmętnienia, wskazuje na zakończenie miareczkowania. Zachowując ilości i stężenia podane powyżej otrzymamy wzór na obliczenie procentowej zawartości siarki w pirycie i wypalkach z ilości zużytych ml 0,04 n. roztworu chlorku barowego.

$$\text{dla pirytu} \quad \% S = X \cdot 64132 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{dla wypalków} \quad \% S = X \cdot 32066 \cdot 10^{-4}, \text{ gdzie}$$

gdzie X = ilość ml zużytego mianowanego roztworu chlorku barowego. Oczywiście ilości dodawanego roztworu chlorku barowego do czterech próbek będą inne, jeżeli badany piryt posiada zawartość siarki w innych granicach. Poniżej podajemy tabelę dostosowaną do procentowej zawartości siarki najczęściej spotykanej w pirycie i wypalkach pirytowych.

Badana próba może zawierać % S w granicach	Do próbek numerowanych od 1—4 zawierających 10 ml roztworu (0,1 g pirytu lub 0,2 g wypałów pirytowych) dodać należy „a” ml 0,04 n BaCl ₂ , które odpowiadają zawartości „b” % S w badanej próbce							
	nr 1		nr 2		nr 3		nr 4	
	a	b	a	b	a	b	a	b
40,40 — 48,08	7,5	48,08	7,1	44,53	6,7	42,97	6,3	40,40
40,40 — 32,71	6,3	40,40	5,9	37,84	5,5	35,27	5,1	32,71
4,97 — 4,30	1,58	4,97	1,50	4,81	1,42	4,45	1,34	4,30
4,30 — 3,53	1,34	4,30	1,26	4,04	1,18	3,78	1,10	3,53
3,53 — 2,82	1,10	3,53	1,02	3,27	0,96	3,08	0,88	2,82

Porównanie opracowanej metody z dotychczas stosowanymi oznaczeniami

Przeprowadzono oznaczenia porównawcze jonu SO₄²⁻ metodą wagową, metodą miareczkową chromianową oraz benzydynową, wykonując oznaczenia 10 różnych próbek pirytu. Jako wynik bezbłędny przyjęto wynik metody wagowej.

metoda oznaczenia	stwierdzony błąd względny w procentach
metoda wagowa	0
metoda chromianowa	0,2—1,3
metoda benzydynowa	0,3—1,5
metoda wirówkowa dla zawartości powyżej 1% S	0,2—1,7
dla zawartości poniżej 10% S	0,8—2,5

Jak widać z powyższej tabelki, błąd wyniku jest w metodzie wirówkowej nieznacznie wyższy. Metoda opracowana daje wyniki nieco za wysokie, podczas gdy pozostałe dają wyniki nieco za niskie.

Przy niskich zawartościach jonu siarczanowego trzeba położyć duży nacisk na dokładność odczytu zużytych ml mianowanego roztworu na mikrobiurecie. Zwrócić też trzeba uwagę, aby osad nie osiadał na ściankach bocznych próbek. Gdyby to nastąpiło, dobrze jest przy pomocy bagietki szklanej zaopatrzonej w gumkę usunąć osad z ścian bocznych. Dobrze osadzający się na dnie próbki osad otrzymuje się wtedy, gdy zawartość próbki utrzymana jest w czasie miareczkowania w temperaturze około 80°.

Zasadniczą zaletą omawianej metody jest jej szybkość wykonania. Przeprowadzając szereg analiz porównawczych ustaliliśmy czas potrzebny na wykonanie oznaczenia. Czas ten liczymy od momentu, gdy sposób wykonania różni się dla każdej z metod. Jako czynności wspólne dla wszystkich metod ujęliśmy ważenie próbki, przeprowadzenie siarki siarczkowej w siarczanową. Przy tych założeniach czas wykonania dla poszczególnych metod wynosi:

metoda wagowa	90 minut
benzydynowa	50 minut
chromianowa	55 minut
wirówkowa	15 minut

Metoda wirówkowa oznaczania fosforanów

Zastosowanie metody wirówkowej do oznaczania zawartości P₂O₅ w związkach fosforowych napotkało na szereg trudności. Jak wiadomo z przepisów analitycznych metod wagowych, trudno rozpuszczalne osady o-fosforanów trójmetalicznych wymagają kilku godzin dla całkowitego przebiegu reakcji. Także o-fosforany dwumetaliczne są w wodzie nierozpuszczalne i wytrącać się mogą razem z trójmetalicznymi. Istnienie czystych osadów o-fosforanów trójwapniowych jest przez wielu badaczy kwestionowane.

Pierwsze próby przeprowadzono miareczkując roztwór o-fosforanu dwusodowego mianowanym roztworem chlorku wapniowego. Zakładano przy tym, że stosując odpowiednie pH roztworu przeprowadzi się jon PO₄³⁻ do trudno rozpuszczalnego osadu o-fosforanu trójwapniowego. Początkowo strącano osad w temperaturze pokojowej. Otrzymano kłaczkowaty osad, źle osiadający nawet przy stosowaniu dłuższego odwirowania. Ogrzanie roztworu fosforanów w próbówce do temperatury około 60° poprawiło znacznie warunki pracy. Aby uniknąć wytrącania się o-fosforanów dwumetalicznych, dodawano do badanego roztworu octanu sodowego i amoniaku.

Przeprowadzano także próby zastosowania jako odczynnika strącającego mianowanego roztworu chlorku barowego i azotanu srebrowego.

Otrzymane wyniki przedstawia tabela:

odczynnik strącający	zawartość badanej próby oznaczona wagowo w g PO ₄ ³⁻	średnie wyniki 10 pomiarów metodą wirówkową w g PO ₄ ³⁻	średnie odchylenia pomiarów w %	% błędu w stosunku do metody wagowej
Ca ⁺⁺	0,02150	0,02188	0,59	1,78
Ca ⁺⁺	0,03584	0,03626	0,4	1,38
Ca ⁺⁺	0,04347	0,04406	0,4	1,39
Ba ⁺⁺	0,0358	0,0365	0,47	1,8
Ba ⁺⁺	0,0287	0,0292	0,49	1,8
Ba ⁺⁺	0,0215	0,0219	0,63	1,96
Ag ⁺	0,0215	0,0219	0,4	1,8
Ag ⁺	0,0287	0,0291	0,5	1,7

Z powyższej tabeli wynika, że metoda daje wyniki względnie stałe wahające się w granicach $\pm 0,5\%$. W porównaniu do metody wagowej otrzymuje się stałe odchylenie w granicach 1,4—1,8%. Wynika z tego, że przy miareczkowaniu reakcja nie przebiega całkowicie według schematu:



Zastosowując do uzyskanych wyników metody wirówkowej empiryczny współczynnik obliczony z średnich wyników tabeli $x = 0,984$, otrzyma się we wszystkich przypadkach zbieżność wyników z oznaczeniem wagowym w granicach 0,2—0,4%.

Przeprowadzono także próby odwrotnego miareczkowania, umieszczając w próbówce znaną ilość mianowanego odczynnika strącającego i dodając z biurety roztwór o nieznannej zawartości jonu fosforanowego. Otrzymane wyniki różniły się od wyników metody wagowej

przy odczynniku strącającym Ca⁺⁺ o średnio 2,77%
przy odczynniku strącającym Ba⁺⁺ o średnio 2,44%
przy odczynniku strącającym Ag⁺ o średnio 2,15%

I w tym więc wypadku można zastosować pewien współczynnik (stały dla każdego odczynnika strącającego),

który przemnożony przez wynik metody wirówkowej dałaby wynik tej ostatniej zbliżony z wynikami metody wagowej.

Przy zastosowaniu odwrotnego miareczkowania otrzymany osad lepiej się odwirowuje, co ułatwia obserwację końca miareczkowania.

Porównanie opracowanej metody z dotychczas stosowanymi oznaczeniami

Znamy tak dużo metod analitycznych oznaczania P_2O_5 na drodze wagowej, miareczkowania, kolorymetrycznej, że

przeprowadzenie ścisłego porównania wymagałoby omówienia zalet i błędów każdej z osobna. Opracowana metoda wirówkowa należy niewątpliwie do najszybszych oznaczeń przy najprostszym sprzęcie oraz tanich i łatwych do nabycia odczynnikach. Z uwagi na niezupełną dokładność wyników metoda ta nadaje się tylko do oznaczeń seryjnych w kontroli produkcji tam, gdzie szybkość wykonania (około 15 minut) wyrównuje mniejszą dokładność. Ogólne wytyczne wykonania oznaczenia nie odbiegają od podanych wyżej dla siarczanów. Poprawkę wyników należy wyliczyć z porównania z metodą wagową.

Oznaczanie wolnego chloru i chloramin w wodzie przy pomocy oranżu metylowego bądź czerwieni metylowej

W. Szypowski

Woj. Stacja San. Epid. we Wrocławiu

Opracowano metodę oznaczania wolnego chloru i chloramin w wodzie przy użyciu KBr i rozcieńczonych roztworów oranżu metylowego bądź czerwieni metylowej. Zaletą metody w porównaniu z innymi jest pewność oznaczenia postaci, w jakiej występuje aktywny chlor. Składniki wód naturalnych nie mają wpływu na oznaczenie.

Разработан метод определения свободного хлора и хлорамина в воде употреблением KBr и разбавленных растворов метилоранжа или метилрота. Преимуществом метода по сравнению с другими является возможность безошибочного определения вида активного хлора, находящегося в воде. Обычные компоненты природных вод не мешают определению.

A method for determining free chlorine and chloramine in water using KBr and diluted solutions of methylorange or methylred has been described. The method makes possible a sure and exact estimation of the form in which the „available“ chlorine is present. Usual components of natural water do not interfere with the exactness of the method.

Wstęp

Zagadnienie oznaczania aktywnego chloru w wodzie posiada bogate piśmiennictwo. Nie oznacza to jednak, iż mamy do dyspozycji wiele dogodnych i pewnych sposobów — przeciwnie, metody będące w użyciu, łącznie z najbardziej rozpowszechnioną orto-tolidynową, posiadają szereg braków, na skutek czego nieraz możemy wykryć „aktywny“ chlor w wodach, które nie były w ogóle chlorowane.

Jak wiadomo, trudność zagadnienia polega na tym, iż nie posiadamy odczynnika specyficznego na chlor, zaś substancje stosowane do jego oznaczania są zazwyczaj wrażliwe na obecność takich składników wód naturalnych jak: żelazo, mangan, azotyny, pewne związki organiczne itd., co częstokroć pozoruje jego obecność, szczególnie gdy w rachubę wchodzi minimalne jego ilości. Jeśli wpływ czynników przeszkadzających zostaje w pewnej mierze usunięty dzięki pewnym modyfikacjom stosowanych sposobów oznaczania (np. metoda OTA), to pozostaje druga trudność — mianowicie odróżnienie „wolnego“ chloru od „związanego“, który występuje w postaci chloramin zarówno właściwych, to znaczy chloropochodnych amoniaku, jak i „organicznych“ (np. chloramina T), również odszczepiających w wodnym środowisku swój aktywny chlor lecz w różnym stopniu.

Jak wiadomo, chlor rozpuszczony w wodzie ulega hydrolizie wg schematu: $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + H^+ + Cl^-$. W wodach naturalnych, przy stosowanych w praktyce

nieznaczących ilościach chloru, równowaga ta jest przesunięta całkowicie na prawo. Mamy więc do czynienia właściwie z kwasem podchlorynowym $HOCl$, który ze swoim potencjałem oksydacyjnym = 1,7 v (1) jest jednym z najsilniejszych utleniaczy.

Inaczej jednak przedstawia się sytuacja, gdy w wodzie znajduje się amoniak, do którego chlor wykazuje silne powinowactwo, zastępując atomy wodoru. Jako pierwszy produkt utlenienia powstaje wtedy mono-chloramina NH_2Cl , której potencjał oksydacyjny wynosi już tylko 0,7 v (2), co stawia ten związek w rzędzie słabych utleniaczy.

Poza amoniakiem chlor reaguje analogicznie z grupami aminowymi aminokwasów, mocznika itp., wytwarzając tak zwane „chloraminy organiczne“, których potencjały oksydacyjne są zapewne znikome. Na skutek tych różnic własności bakteriobójcze poszczególnych postaci „aktywnego“ chloru są różne, co z kolei jest niezmiernie ważne dla kontroli procesu chlorowania wody. Z tych względów niezbędne jest oznaczenie w wodzie nie tylko ogólnej ilości „aktywnego“ Cl lecz i poszczególnych jego postaci, by odróżnić chlor istotnie aktywny od mniej czynnej postaci, a czasem może wręcz bezwartościowej pod względem dezynfekcyjnym.

Pod tym względem stosowana powszechnie metoda orto-tolidynowo-arszenikowa (OTA) nie daje całkowitej pewności i ścisłości oznaczenia. Bardziej pewnym sprawdzianem postaci aktywnego Cl jest jego oznaczanie przy

pomocy oranżu metylowego (2, 3, 4) lub czerwieni metylowej (4, 8). Odczynniki te bowiem reagują w kwaśnym środowisku z wolnym chlorem momentalnie, nie reagują zaś praktycznie biorąc z chloraminami. Jak wykazano poniżej, odczynniki te są dogodne nie tylko dla odróżnienia postaci chloru, lecz i ilościowego oznaczenia zarówno chloru wolnego, jak i chloramin.

Charakterystyka opracowanej metody

A. Oznaczanie wolnego chloru

Oranż metylowy („metyloranż“ czyli sól sodowa kwasu pp'-dwumetyloamino-azobenzenosulfonowego o ciężarze cząsteczkowym 327), określaną w dalszym tekście skrótem MO, oraz czerwień metylowa („metylot“), czyli kwas p-dwumetyloamino-azobenzeno-o-karbonowy (ciężar cząsteczkowy 269, skrót MR) mają, jak wskazują na to ich nazwy, podobne wzory budowy i należą do grupy barwników azowych. Nie są one właściwie barwnikami w zwykłym pojęciu, gdyż nie mają zastosowania w praktyce farbiarskiej, lecz używane są jako wskaźniki pH w reakcji zobojętniania. Jako związki azowe posiadają charakterystyczną grupę chromoforową — N = N — i zasadniczo są wrażliwe na działanie zarówno utleniaczy jak i reduktorów.

W trakcie redukcji chlorkiem cynawym bądź trójchlorkiem tytanu odbarwiają się, gdyż następuje rozerwanie wiązania między azotami i redukcja grupy azowej do amin. Środki utleniające dają różne produkty końcowe (7) w zależności od swej siły i sposobu działania. Np. woda królewska utlenia je, chloruje i nitruje, wytwarzając z MO chloropikrynę i chloranil; stężony kwas azotowy na zimno przeprowadza MO w dwunitrobenzen, dwumetyloaminę oraz odpowiedni azotan dwuazoniowy. Słabe środki utleniające wytwarzają odpowiednie związki dwuazoniowe i chinony (7).

Z powyższego widać, iż ugrupowanie azowe jest w praktyce bardzo trwałe i dla swego zniszczenia wymaga działania bardzo silnych środków w znacznym stężeniu; natomiast zarówno MO jak MR są bardzo wrażliwe na działanie nawet bardzo nikomych ilości wolnego chloru.

Czynniki przeszkadzające, jakie mogłyby występować w wodach naturalnych, nie mają wpływu na oznaczenie, gdyż żelazo i mangan po zakwaszeniu kwasem siarkowym nie przeszkadzają zupełnie, azotyny w ilości 10 mg/l N wykazują wpływ po 2 min., zaś ilości poniżej 1 mg/l nie przeszkadzają nawet po upływie 30 min. Główną jednak zaletą tych barwników jest ich wrażliwość na działanie wolnego chloru i powolna reakcja z chloraminami. W warunkach oznaczenia chloraminu NH_2Cl o stężeniu 10 mg/l Cl nie wykazuje praktycznie wpływu w ciągu 30 min., zaś chloraminy organiczne praktycznie nie reagują zupełnie. Jedynie wolny brom, który może wytworzyć się w wodzie naturalnej z bromków na skutek chlorowania, odbarwia je. Reakcja ta została wykorzystana poniżej do oznaczenia chloramin.

Jeśli chodzi o działanie chloru na powyższe barwniki, to przebieg reakcji zależy zarówno od kolejności dodawania odczynników, jak i zakwaszania.

Zasadniczo reakcję tę można prowadzić dwojako:

1) dodać nadmiar barwnika w stosunku do chloru, zakwasić i oznaczyć pozostałą ilość barwnika np. kolorymetrycznie (4). W tym przypadku po zakwaszeniu podchlorynu mamy do czynienia niejako z chlorem „in statu nascendi“ i działanie jego jest zapewne silniejsze niż w reakcji następnej.

2) wpierv zakwasić i miareczkować roztworem barwnika do trwałego zabarwienia, jak to się zazwyczaj praktykuje (2, 3). W tym przypadku należy mieć na uwadze fakt, iż po zakwaszeniu zachodzi mniejsza lub większa „ucieczka“ chloru, a więc należy miareczkować możliwie szybko.

Do zakwaszenia prób (pH około 2) używa się zwykle kwasu solnego, bądź siarkowego i wybór ten nie jest bez znaczenia. Wprowadzając bowiem kwas siarkowy zwiększamy tylko stężenie jonów wodorowych w równaniu równowagi $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ co cofa dysocjację słabego kwasu podchloraowego (stała dysocjacji wynosi (5) $3,3 \cdot 10^{-8}$) i przesuną równowagę hydrolizy w lewo (stała hydroliza = $4,5 \cdot 10^{-4}$) wypierając chlor z roztworu. „Ucieczka“ chloru jest tu jednak znacznie mniejsza, niż przy użyciu równoważnej ilości kwasu solnego, który wprowadza nadmiar zarówno jonów H^+ jak i Cl^- , powodując szybką „ucieczkę“ gazowego chloru, szczególnie przy większych jego stężeniach.

Poza tym rodzaj i stopień zakwaszenia wpływa na przebieg reakcji dwojako:

1) Wpływ na szybkość reakcji.

Przy słabym zakwaszeniu (pH około 4) reakcja wykazuje pewną histerezę, szczególnie w roztworze MR, który jest mniej aktywny w stosunku do chloru niż MO; natomiast przy silnym zakwaszeniu, szczególnie kwasem solnym, odbarwienie MR zachodzi momentalnie.

2) Wpływ na produkty reakcji.

Mechanizm reakcji przy słabym zakwaszeniu polega głównie na utlenianiu barwnika kwasem podchloraowym i powstające produkty są zabarwione. Natomiast przy silnym zakwaszeniu reakcja polega na chlorowaniu i głównym czynnikiem „bielącym“ jest wolny chlor — produkty reakcji są bezbarwne nawet przy względnie znacznych stężeniach chloru rzędu kilkunastu mg/l Cl.

Opisana w piśmiennictwie (2,3) metoda oznaczania wolnego chloru przy pomocy 0,005% roztworu MO po uprzednim zakwaszeniu kwasem solnym nie jest ścisła na skutek omówionej „ucieczki“ chloru, która w warunkach reakcji może wynosić około 30%. Poza tym przyjęty stosunek stechiometryczny 1 MO : 4 Cl nie znajduje potwierdzenia na drodze jodometrycznej, gdyż zmierza w warunkach reakcji raczej do 1 : 3.

Przy stosowaniu zaś rozcieńczonych roztworów MO i następnym zakwaszaniu reakcja zachodzi w stosunku stechiometrycznym, który można przyjąć jako 1 MO : 2 Cl (roztwory podchlorynu sodu standaryzowano metodą jodometryczną). Stosując analogiczne postępowanie do roztworów MR, stosunek wypada jak 1 MR : 3 Cl.

Niestety nie znalazłem w piśmiennictwie opisu reakcji chlorowania powyższych barwników. Wydaje się, iż polega ona na oderwaniu ugrupowania azowego od dwumetyloaniliny i powstaniu przejściowo odpowiednich związków dwuazoniowych. Produkty reakcji nie wykazują zdolności do sprzęgania się z kwasem sulfanilowym zdwuazoniowanym, co wskazywałoby na nieobecność fenoli oraz na podstawienie pozycji para w odszczepionej dwumetyloanilinie.

Muszę zaznaczyć, iż przeprowadzenie pełnej identyfikacji produktów reakcji celem ustalenia jej schematu jest niezmiernie uciążliwe ze względu na małe stężenia reagujących roztworów, stosowanie zaś większych stężeń nie daje gwarancji identycznego przebiegu reakcji. Poza tym zagadnienie to przerastało zasadniczo moje możliwości doświadczalne i wymagałoby współpracy Zakładu Chemii Organicznej.

B. Oznaczanie chloramin

Oznaczanie chloraminy przy pomocy roztworów MO lub MR oparte jest na spostrzeżeniu, iż wydziela ona szybko i ilościowo brom z bromku potasu po zakwaszeniu. Wydzielony wolny brom o potencjale oksydacyjnym $= 1,08$ v odbarwia powyższe barwniki. Oznaczenie jest możliwe przy zawartości związanego Cl do 5 mg/l. Przy większych stężeniach wydzielony brom zabarwia roztwór na żółto, również produkty reakcji są w tym przypadku żółto zabarwione, co utrudnia nieco ustalenie końca miareczkowania (przejście barwy żółtej w pomarańczoworóżową). Poza tym przy większych ilościach wydzielonego bromu wzrasta błąd oznaczenia na skutek jego „ucieczki“ z kwaśnego roztworu. Wprawdzie rozpuszczalność Br_2 w wodzie jest przeszło 3 razy większa niż chloru, jednakże „ucieczka“ ta wynosi w praktyce 5 do 10% na skutek wprowadzenia nadmiaru KBr.

Jeśli chodzi o mechanizm reakcji, to jest on inny, niż przy chlorowaniu, gdyż brom okazuje się bardziej „wydajny“ w stosunku do powyższych barwników, reagując w niższych stosunkach stechiometrycznych. W warunkach oznaczenia przy założeniu $1 \text{ MO} = 2 \text{ Cl}$ odpowiedni stosunek dla bromu wynosi $1 \text{ MO} = 1,78 \text{ Br}$, analogicznie przy założeniu $1 \text{ MR} = 3 \text{ Cl}$ reakcja bromowania MR zachodzi w stosunku $1 \text{ MR} = 2,25 \text{ Br}$.

Szybkość reagowania różnych chloramin z bromkiem potasu po zakwaszeniu jest różna. W warunkach oznaczenia jednochloroamina NH_2Cl reaguje bardzo szybko, praktycznie momentalnie, tróchlorok azotu — wolniej (kilkanaście sek.). Ilościowe wydzielanie Br_2 z chloraminy T (p-tolueno-sulfochloroamina) wymaga przeszło 30 min. również produkty chlorowania mocznika reagują powoli, natomiast chlorowane aminokwasy (kreatynina) — szybko. Chlorowany kwas sulfanilowy (termin „chlorowany“ oznacza — zadany podchlorynem sodu w stosunku około 5 mg Cl na 1 mg azotu aminowego) nie wydziela w ogóle bromu, nie wykazuje więc obecności aktywnego Cl, podczas gdy reakcja z OT i KJ jest bardzo wyraźna. Analogicznie zachowuje się chlorofenol, również chlorowane kwasy humusowe nie reagują z KBr, dają natomiast reakcję z OT.

Przytoczone przykłady wskazują, iż powyższa metoda może stworzyć lepsze możliwości oceny „aktywnego“ chloru w chloraminach organicznych.

Odczynniki

1) Roztwory wzorcowe barwników.

a) Roztwór MO o stężeniu 460 mg/l ($1 \text{ MO} = 2 \text{ Cl}$) przyrządzony przez rozpuszczenie odważonej ilości barwnika w 1 l wody dest. 1 ml tego roztworu odpowiada 0,1 mg Cl przy wykonaniu oznaczenia wg podanego poniżej sposobu.

b) Roztwór MR o stężeniu 254 mg/l ($1 \text{ MR} = 3 \text{ Cl}$) przyrządzony przez rozpuszczenie odważonej ilości barwnika w kilku ml stężonego ługu i rozcieńczenie wodą dest. do objętości 1 l. 1 ml tego roztworu odpowiada 0,1 mg Cl przy wykonaniu oznaczenia wg podanego poniżej sposobu.

Uwaga: roztwory wzorcowe używa się do oznaczania większych ilości aktywnego Cl (kilka mg/l), dla małych stężeń (poniżej 1 mg/l) stosuje się roztwory rozcieńczone 10 krotnie ($1 \text{ ml} = 0,01 \text{ mg Cl}$)

2) Kwas siarkowy ch. cz. rozcieńczony 1 + 3

3) Wodny 1% roztwór bromku potasu.

Wykonanie oznaczenia

a) Miareczkowanie wstępne (orientacyjne)

Do kolbki stożkowej odmierza się 100 ml badanej wody (lub mniejszą ilość), dodaje 0,5 ml kwasu siarkowego (2) i miareczkuje roztworem barwnika do trwałego zabarwienia. Ilość ml zużytego roztworu odpowiada ilości mg wolnego Cl w próbce.

Następnie do tej samej próby dodaje się 0,5 ml roztworu bromku potasu (3) i miesza — odbarwienie roztworu wskazuje na obecność chloraminy, którą oznacza się miareczkując dalej próbę do trwałego różowego zabarwienia. Ilość związanego Cl oblicza się mnożąc ilość zużytego roztworu MO przez 0,89 zaś MR — przez 0,75.

Uwagi: 1) oznaczona w powyższy sposób ilość wolnego Cl jest mniejsza od rzeczywistej, na skutek częściowej „ucieczki“ chloru po zakwaszeniu; „ucieczka“ ta przy zawartości Cl rzędu kilku mg/l wynosi od 25 do 33%.

2) oznaczona ilość chloraminy jest mniejsza o 5 do 10%, zależnie od stężenia i szybkości miareczkowania.

Przy pracach nie wymagających specjalnej dokładności można poprzestać na powyższym wstępnym miareczkowaniu, podwyższając otrzymane wyniki wg podanych poprawek.

b) Miareczkowanie właściwe (dokładne)

1) Oznaczanie wolnego chloru.

Do kolbki stożkowej odmierza się 100 ml badanej wody, dodaje obliczoną na podstawie wstępnego miareczkowania ilość barwnika zwiększoną o 25%, miesza i dopiero wtedy zakwasza kwasem siarkowym. Jeśli próba odbarwia się całkowicie — domiareczkowuje się ją kilku kroplami, względnie powtarza oznaczenie z nieco większym dodatkiem barwnika, jeśli zaś próba jest nieco przemiareczkowana — oznacza się nadmiar barwnika w ślepej próbce, dodając go kroplami do 100 ml zakwaszonej wody dest. do otrzymania identycznego zabarwienia.

2) Oznaczanie chloramin (związanego Cl)

Do próby po oznaczeniu wolnego Cl dodaje się oznaczoną we wstępnym miareczkowaniu ilość barwnika zwiększoną o 5%, dopiero wtedy roztwór KBr i domiareczkowuje się kroplami, względnie oznacza pozostały nadmiar barwnika kolorymetrycznie.

Czułość oznaczenia przy użyciu 100 ml wody i rozcieńczonych roztworów barwników wynosi dla wód bezbarwnych około 0,02 mg/l Cl, a przy kolorymetrycznym oznaczaniu w cylindrach Nesslera 0,01 mg/l Cl.

Literatura

- 1) Riesenfeld E. H., „Lehrbuch der anorganischen Chemie“. Franz Deuticke, Wien, 1939
- 2) Łurie J. J. i. Nikołajewa Z. B., Zawodskaja Labor. 7, 793 (1950)
- 3) Taras M., Jour. Am. W. W. Assn. 40, 110 (1948)
- 4) Gad G. i. Priegnitz E., Gesundh. 68, 174 (1948)
- 5) Allen L. A., Jour. of Institution of Water Engineers. Symposium on the Sterilization of Water, vol. IV (1950)
- 6) „Water Quality and Treatment“. Am. W. W. Assn. second Edition, N. York 1950.
- 7) Houben J., „Die Methoden der organischen Chemie. IV Georg Thieme, Leipzig, 1941.
- 8) Szypowski W. Gaz, Woda i TS. 24, 135 (1950),

Emaliowana aparatura chemiczna

J. Synowiec

Podano skład i właściwości różnych emalii, jak np. ich kwasoodporność i zachowanie się w zależności od zmian temperatury. Opisano sposoby emaliowania oraz badania jakości aparatury emaliowanej. Podano wskazówki dotyczące obsługi aparatury emaliowanej, jej montażu i remontów.

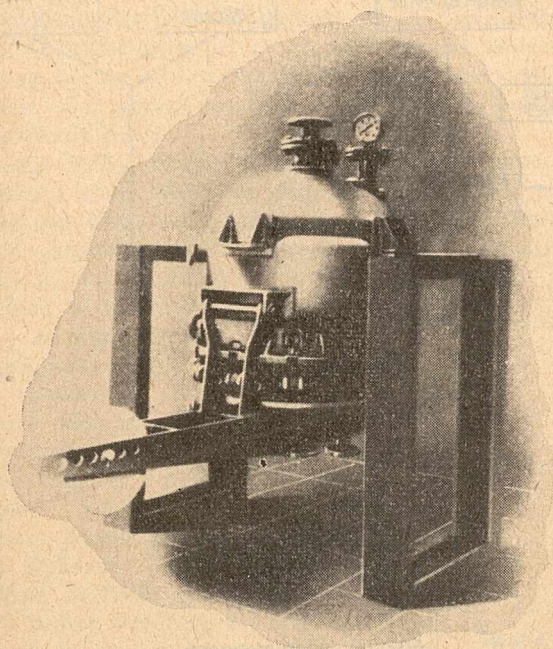
Подан состав и свойства разных эмалей, например их кислотоупорность и поведение в зависимости от перемен температуры. Описаны способы эмалирования и исследования качества эмалированной аппаратуры. Поданы указания по обслуживанию эмалированной аппаратуры, ее монтажу и ремонту.

The composition of different enamels and their properties, as acid resistance and their behaviour depending on temperature changes have been discussed. The methods of enamelling and the examination of the quality of enamel apparatus have been described. Some indications concerning the use of enamelled apparatus, its assembling and repairing have been added.

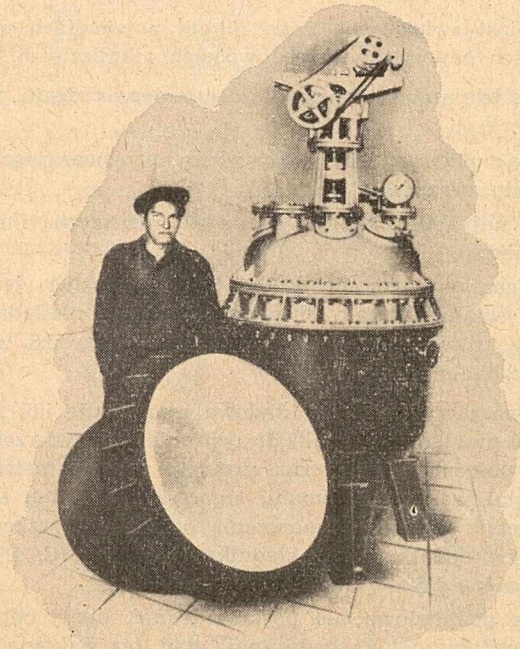
Technika pokryć emaliowanych, zapoczątkowana przed 100 laty, jest dziś jedną z bardzo popularnych i może najskuteczniejszych metod uszlachetniających aparaturę chemiczną. Znaczenie jej wzrosło zwłaszcza w ostatnim ćwierćwieczu, kiedy zaczęto emalią pokrywać również przedmioty stalowe (początkowo emaliowano tylko przedmioty żeliwne), co z kolei umożliwiło stosowanie większych i bardziej wytrzymałych jednostek w różnych gałęziach przemysłu chemicznego. W syntezie półproduktów, farmaceutyków, sztucznych żywic i gum,

Popularność swą zawdzięcza emalia:

1. Kwasoodporności przewyższającej każdy metal i stop z wyjątkiem tantalu i podobnych metali rzadkich.
2. Całkowitej pewności przy pracy pod wysokim ciśnieniem i w wysokich temperaturach.
3. Czystości chemicznej, równej aparaturze szklanej.
4. Nadzwyczajnej łatwości czyszczenia.



Rys. 1. Emaliowany autoklaw o pojemności 300 l



Rys. 2. Emaliowany filtr ciśnieniowy

materiałów wybuchowych oraz środków spożywczych emalia stała się przodującym materiałem uszlachetniającym. Dla szeregu zaś procesów chemicznych, przy których metal wpływa na bieg reakcji, emalia jest wprost niezastąpionym tworzywem, jak np. w procesach chlorowania węglowodorów aromatycznych w wysokich temperaturach, kiedy prawie każdy stosowany materiał konstrukcyjny ulega silnej korozji oraz działa jako inhibitor lub katalizator samego procesu, wpływając na skład produktu końcowego.

5. Całkowitej ochronie tworzywa nośnego przed korozją.
6. Stosunkowo niskim cenom nabycia.

Najlepszym dowodem szerokiej jej stosowalności jest bardzo różnorodny asortyment standartowych już emaliowanych aparatów i detali znajdujących się w handlu.

Produkuje się zbiorniki różnorodnych kształtów i wymiarów o pojemności do 50 m³, reaktory o różnorodnym

przeznaczeniu, aparaty próżniowe, autoklawy o ciśnieniu rob. do 25 atm, wymienniki ciepłe, mieszalniki przeróżnej konstrukcji, nuczki, filtry, krystalizatory, pompy, rury i rurociągi, zawory, a nawet elementy kolumn destylacyjnych.

Emalia i emaliowanie

Emalia jest pewną odmianą szkła otrzymywaną przez stapianie w wysokiej temperaturze różnych krzemionów, boranów, glinianów i fluorków z odpowiednimi topnikami. Poza tym w skład emalii wchodzi jeszcze szereg tlenków metalicznych nadających jej pożądane specyficzne własności. Wiadome jest np., że tlenki kobaltu i niklu zwiększają jej przyczepność do nośnika, ZnO znacznie podwyższa jej kwasoodporność, SnO_2 nadaje emalii mleczną barwę, a w połączeniu z B_2O_3 znacznie zwiększa jej wytrzymałość na zmiany temperatury. Użycie zaś ostatnio TiO_2 jako domieszki do emalii czyni ją znacznie twardszą i odporniejszą na ścieranie oraz w wysokim stopniu odporną na kwasy.

Aczkolwiek własności stopowe poszczególnych składników i ich wpływ na jakość emalii zostały stosunkowo dokładnie zbadane, jednak jakościowy i ilościowy skład odpowiednich kompozycji jest jeszcze nadal strzeżony przez poszczególne wytwórnie. Na ogół można powiedzieć, że podwyższanie odporności emalii na kwasy osiąga się głównie przez zwiększenie w niej zawartości składników kwaśnych w stosunku do alkalicznych.

Natomiast zwiększenie ilości alkaliu w emaliach podwyższa ich odporność w środowiskach alkalicznych.

W zasadzie stawia się emalii dwójakiego rodzaju wymagania:

- a) dużą przyczepność do powierzchni ochranianego metalu, oraz
- b) jak największą stałość chemiczną, termiczną i mechaniczną.

Wymaganiom tym nie może na ogół sprostać jedna warstwa emalii. Okazało się przeto konieczne nakładanie emalii w kilku warstwach, z których każda ma inny skład i zadanie.

Warstwa pierwsza — podkładowa gwarantuje jak najsilniejsze przyłgnięcie emalii do ochranianej powierzchni. Tworzy pośrednią, elastyczną warstwę między metalem a dalszymi warstwami emalii, amortyzując w ten sposób wszelkie szkodliwe naprężenia oraz usuwa szkodliwy wpływ dodatkowych składników nośnika (C, P, S) na ostateczną jakość emalii.

Emalia podkładowa nie posiada jednak dużej odporności mechanicznej i chemicznej, stąd też nakłada się na nią dalsze warstwy (1—4) tzw. emalii kryjącej. Własności tych warstw zależą nie tylko od ich składu chemicznego, ale również od dokładności przemiatu, sposobu naniesienia, równomierności pokrycia, właściwego stapienia składu emalii podkładowej itd. W rezultacie ostatnią warstwą kryjącą musi zagwarantować pożądane własności pokrycia. Łączna grubość naniesionych warstw wynosi ok. 0,6 do 0,8 mm. Należy jeszcze zaznaczyć, że dążeniem praktyki jest uzyskać emalię łączącą w jednej warstwie własności podkładu i krycia.

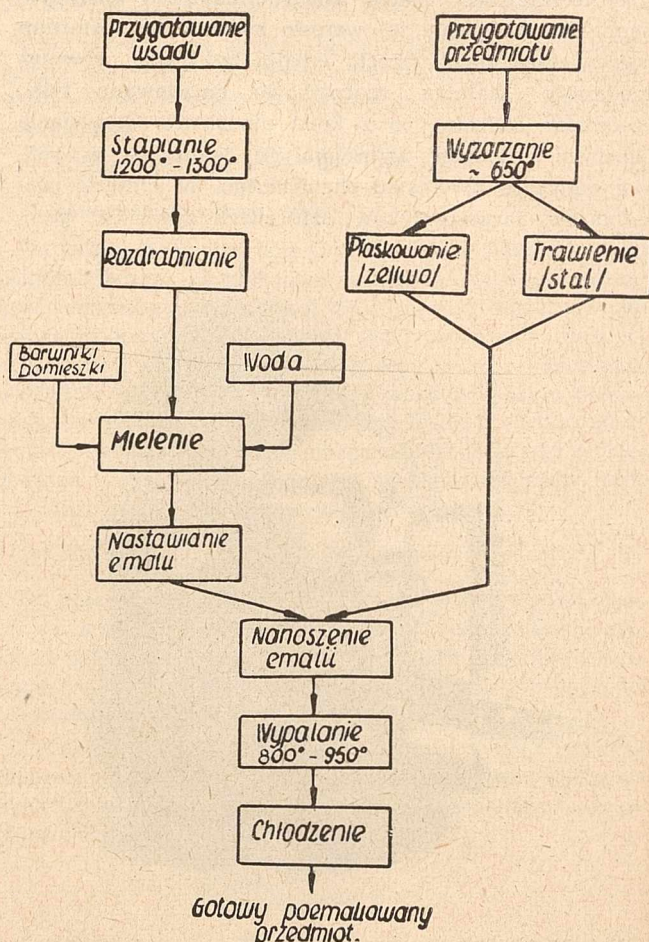
Upraszcza to znacznie technologię emaliowania oraz zmniejsza znacznie możliwości uszkodzenia emalii. Ilość spękań i odprysków jest tym mniejsza, im cieńsza jest warstwa nałożonej emalii.

Stwierdzono, że emalie z TiO_2 nadają się specjalnie do jednowarstwowych poemaliowań, przy czym zużycie emalii jest wagowo dwa razy mniejsze (bez zmniejszenia twardości i odporności pokrycia).

Do dnia dzisiejszego żeliwo i stal są najpowszechniejszymi materiałami konstrukcyjnymi stosowanymi w budowie aparatury chemicznej. Mówiąc więc o emaliowaniu aparatury chemicznej mamy na myśli te dwa tworzywa nośne. Praktyka wykazała, że emalia lepiej przylega do żeliwa aniżeli do stali (warstwa emalii na żeliwie jest bardziej porowata, a stąd przy uderzeniu bardziej elastyczna).

Proces emaliowania sprowadza się do trzech podstawowych operacji:

- 1) przygotowanie przedmiotu do emaliowania,
- 2) sporządzenie emalii oraz
- 3) naniesienie jej na ochranianą powierzchnię, co uwiarygodnione zostało na załączonym schemacie.



Rys. 3. Schemat technologiczny procesu emaliowania

Fizykochemiczne własności emalii

Jako tworzywo niemetaliczne posiada emalia naturalnie odmienne własności fizyczne od jej nośnego podkładu. Różnice obrazuje tabelka podana na następnej stronie.

Dążeniem teorii i praktyki jest takie dobieranie poszczególnych składników, by własności emalii, szczególnie jej rozszerzalność cieplna, niewiele różniły się od nośnego podkładu i w ten sposób zredukowane zostały

Fizyczne własności emalii i stali:

N a z w a	Wymiar	Emalia	Stal
Gęstość	kg/m ³	2200—3500	7850
Temp. mięknienia	°C	ok. 900	1400
Przewodnictwo cieplne	kcal/mh 1 ⁰	0,8 — 1	47
Ciepło właściwe	kcal/kg 1 ⁰	0,2—0,3	0,12
Współczynnik rozszerzalności objętościowej	1/1 ⁰	2,95—3,410 ⁻⁵	3,510 ⁻⁵
Moduł sprężystości	kg/mm ²	6000—8000	21000
Wytrzym. na ściskanie	kg/mm ²	60—100	200
„ na rozerwanie	kg/mm ²	3—6	40
Twardość	w/g Mossa	5—6	—

do minimum możliwości powstawania w czasie pracy szkodliwych naprężeń między obydwoma warstwami.

Kwasoodporność. Dzisiaj znane są gatunki emalii odporne na działanie wszystkich kwasów organicznych i dostatecznie odporne na prawie wszystkie kwasy nieorganiczne. Wyjątek stanowią tylko kwasy fluorowodorowy i wysoko stężony kwas fosforowy. Suche gazy o działaniu kwaśnym nie działają na emalię.

Robiono np. próby z kwasoodporną emalią węgierską „Lampart“ i kwasoodporną blachą szwedzką „Avesta Stainless Stell 832T“. Okazało się, że przy działaniu gorącym 10% kw. solnym w ciągu 30 minut rozpuszczalność badanej emalii była ponad 200 razy mniejsza od rozpuszczalności stali szwedzkiej. Z powodu specyficznego składu bardzo trudne jest sporządzenie emalii odpornych na alkalia. Wprawdzie źródła literatury podają, że w przemyśle można spotkać gatunki emalii jeszcze dostatecznie odporne przy pH = 12, ale wypadki takie zdarzają się bardzo rzadko. Praktycznie zaś stopiony, wrzący ług jest obok kw. fluorowodorowego dobrym środkiem do usuwania emalii.

Bardzo ważną właściwością emalii jest jej odporność na gorącą wodę. Wiadome jest, że gorąca woda, szczególnie pod ciśnieniem, jest jedną z najbardziej korodujących substancji. Stwierdzono, że emalie kwasoodporne nie są automatycznie odporne na działanie wody, natomiast przeciwnie — że wszystkie emalie odporne na działanie wody mają duży stopień odporności kwasowej. Przy próbach odporności emalii na wpływ atmosferyczny okazało się, że w porównaniu z najlepszą farbą ochronną jest ona ok. 30 razy trwalsza. Można przyjąć, że emalie, które wykazują stratę na wadze mniejszą od 0,0015 g/cm² przy poddaniu próbie wrzącego 6% kw. cytrynowego, są dostatecznie odporne na działania zewnętrzne.

Znana jest również doskonała odporność emalii na korozję gleby. Na ogół emalie, które stykają się z gruntem, powinny być typu kwasoodpornego. Zainstalowane dla użytku chemicznego podziemne emaliowane rurociągi w silnie kwaśnym gruncie były jeszcze po 10 latach w dobrym stanie, podczas gdy trwałość rur stalowych w tych samych warunkach wynosiła 1,5 do 2 lat.

Stołość temperaturowa. Niektórzy autorzy podają, że emalie dobrego gatunku mogą być stosowane w granicach temperaturowych od -70°C do +300°C. Działanie chemiczne, wielkość i kształt aparatów obniżają jednak

znacznie tę rozpiętość, tak, że praktycznie można emalię uważać za pewną w granicach od ok. -40°C do +200°C. Wytrzymałość na zmiany temperaturowe większości technicznie stosowanych emalii zależy w pierwszym rzędzie od wielkości i grubości ścian aparatu oraz od sposobu przyrządzenia i naniesienia emalii. Skoki temperatury z 200°C do 20°C w ciągu minuty są praktycznie możliwe dla dobrych wyrobów. Wytrzymałość ciśnieniowa emaliowanej aparatury zależy głównie od konstrukcji samego aparatu. W katalogach i prospektach można znaleźć emaliowane aparaty dla ciśnień ruchowych do 60 atn. Przeważnie jednak przy emaliowanych autoklawach nie przekracza się ciśnienia roboczego 25 atn.

Wzmiankowano już, że na skuteczność działania emalii składają się liczne czynniki, jak skład, sposób nałożenia, typ ochraniającego metalu, kształt przedmiotu oraz warunki robocze. Dlatego też nie ma normatywu, którym można by się kierować przy wyborze emalii i nie można robić uogólnień co do skuteczności danego jej gatunku.

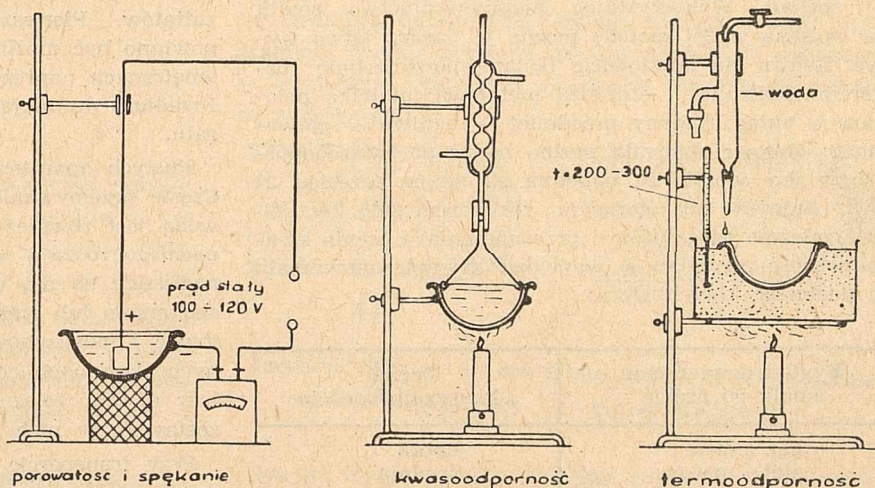
Każdy wypadek wymaga specjalnego typu emalii. Konieczne dlatego jest wszelkie decyzje uzgadniać z zakładem emalierskim i poprzeć odpowiednimi próbami. Niewłaściwy wybór może z góry całą sprawę przesądzić.

Badanie jakości emalii i emaliowanej aparatury

W praktyce są stosowane trzy próby sprawdzające jakość danego gatunku emalii:

- badanie porowatości i spękań,
- badanie kwasoodporności i
- badanie wytrzymałości na zmiany temperaturowe.

Próby przeprowadza się na specjalnych szalkach, których wnętrze pokrywa się badanym gatunkiem emalii. Metodyka poszczególnych prób nie została jeszcze definitywnie znormalizowana, tak że właściwie każdy zakład emalierski pracuje wg własnych normatywów.



Rys. 4. Zestaw aparaturowy do badania jakości emalii

Z wielu wersji przytoczono tylko te, które, jak na to zresztą wskazują odgłosy w literaturze, zostaną w najbliższej przyszłości ujęte w konkretne, jednoznaczne i obowiązujące ramy.

Próba na porowatość i spękania. W wypadku istnienia por lub spękań w emalii zostaje zamknięty obwód naszkicowanego schematu, a wielkość wychylenia wskazówki galwanometru jest wprost miarą porowatości emalii.

Próba na kwasoodporność.

Szalkę napełnia się 20-% kwasem solnym i gotuje przez 8 godz. pod chłodnicą zwrotną. Stratę wagi odnosi się do zwilżonej powierzchni wewnętrznej. Dla wysokoodpornych emalii nie powinna ona przekraczać 10 g/m² zwilżonej powierzchni.

Wyniki uzyskane na emaliowanej aparaturze chemicznej pochodzenia węgierskiego dla temp. 100°C w ciągu 120 min. ujmuje poniżej umieszczona tabelka:

Wyniki badań kwasoodporności węgierskiej emalii dla aparatury chemicznej

Znak kwasoodp. emalii	N a z w a działającego kwasu	Rozpuszczal emalii g/m ²
Zielona 1763	10% kw. solny	6,6
	10% kw. azotowy	5,6
	50% kw. azotowy	4,4
	stęż. kw. azotowy	3,1
	10% kw. siarkowy	5,4
	50% kw. siarkowy	4,4
	10% kw. mrówkowy	2,4
	50% kw. mrówkowy	1,5
	10% kw. octowy	1,2
	50% kw. octowy	0,7

Badanie na odporność przeciw alkaliom przeprowadza się podobnie jak wyżej tylko z roztworem 1% NaOH.

Próba wytrzymałości na zmiany temperaturowe.

Na brzeg szalki próbnej utrzymywanej na łaźni piaskowej o stałej temp. 200—300°C (zależnie od gatunku emalii) puszcza się kroplami zimną wodę w ilości 6—7 kropli/min. w ciągu 6—8 godzin. Dobra wytrzymała emalia powinna w miejscu uderzeń kropel wykazywać jedynie słabe zmatowanie połysku bez żadnych rys i spękań. Podstawową próbą, jakiej poddaje się gotowe wyroby emaliowane, jest stwierdzenie obecności szczelin i spękań. Wykorzystując nieprzewodnictwo emalii oraz opisaną wyżej metodę można je bardzo łatwo wykryć. Zwilża się mianowicie badaną powierzchnię roztworem elektrolitu i objężdża metalową miotłką połączoną w układ: badany przedmiot — ogniwo — galwanometr. Gotowe zbiorniki można badać na kwasoodporność w ten sposób, że napełnia się je na przeciąg 24 godz. zimnym lub gorącym roztworem 20% kw. solnego (zależnie od gatunku i przeznaczenia) i ocenia kwasoodporność ze zmian w wyglądzie zewnętrznym emalii wg podanego klasyfikatora:

Wygląd powierzchni emalii po próbie	Ocena kwasoodporności
bez zmian	dobra
słabo matowa	średnia
matowa	niska
szorstka	zła

Silę złączenia emalii z metalem bada się drogą obstukiwania danej powierzchni drewnianym młotkiem wagi 250—300 g pokrytym dla ochrony skórą. Podczas tego nie powinno zachodzić odskakiwanie emalii i pojawianie się spękań.

Emaliowaną aparaturę ciśnieniową poddaje się próbie ciśnieniowej przy użyciu zimnej wody o ciśnieniu 1,3 razy większym od ciśnienia ruchowego aparatu.

Obchodzenie się z emaliowaną aparaturą, jej montaż i remonty

Czas pracy emaliowanej aparatury waha się w szerokich granicach, średnio od miesiąca do kilku lat, zależnie od jakości emalii i aparatu, od ostrożności obchodzenia się z aparatem przy transporcie, montażu, eksploatacji i od warunków eksploatacji.

Praktyka wykazała, że chociaż stałość temperaturowa emalii sięga rzędu 300°C, to jednak największa liczba uszkodzeń ma miejsce przy bardziej niskich temperaturach w następstwie nieprawidłowego ogrzewania.

Pojawienie się spękań w emalii tłumaczy się miejscowymi przegrzaniem lub schłodzeniem prowadzącymi do powstania niejednorodnych naprężeń w sąsiadujących częściach aparatu. Krótko mówiąc emalia nie znosi ostrych zmian temperaturowych, w związku z czym należy unikać ogrzewania emaliowanych aparatów bezpośrednim płomieniem. Należy również raczej unikać ogrzewania parą żywą, ponieważ atakuje ona silnie samą strukturę emalii. Dane eksperymentalne wskazują, że para o ciśnieniu 20 atn. b. silnie niszczy emalię. Jako celowe okazały się natomiast ogrzewania:

a) Ogrzewanie płaszczowe przy pomocy pary, gorącej wody, olejów lub mieszaniny dwufenylowej.

Celem uniknięcia miejscowych przegrzań wskazane jest w punkcie doprowadzenia pary wbudować naprzeciw króćca doprowadzającego równoległą osłonę blaszaną lub sito rozdzielcze.

b) Ogrzewanie Frederkinga lub systemu „Samka“.

c) Ogrzewanie elektryczne.

d) Ogrzewanie na łaźni piaskowej oraz w wyjątkowych wypadkach

e) Ogrzewanie płomieniem bezpośrednim przy zabezpieczeniu przed miejscowymi przegrzaniem (wbudowanie odpowiednich blach lub sit ochronnych wzgl. pośrednie przeprowadzenie gazów opałowych).

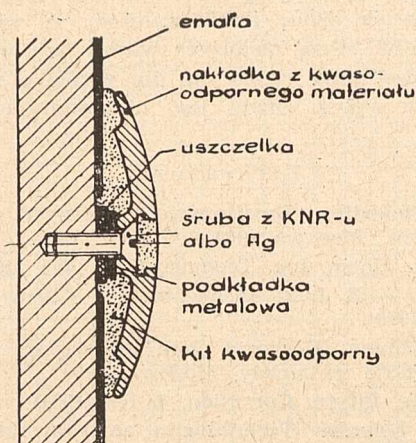
Próby sporządzenia emaliowanych węzłownic grzejnych wzgl. chłodzących nie dały na razie żadnych rezultatów. Pierwsze ogrzewanie emaliowanego aparatu powinno być możliwie powolne, celem wyrównania wewnętrznych naprężeń powstałych w czasie emaliowania. Przedłuża to niejednokrotnie czas pracy takiego aparatu.

Pustych aparatów nie powinno się w ogóle ogrzewać. Częste przemywanie silnie nagrzanego aparatu zimną wodą jest również nie wskazane. Ponieważ emalia jest pewnego rodzaju szkłem, przeto przy uderzeniach lub naciskach na nią metalicznych przedmiotów może ulec spękanom lub rozłupaniu. Powinno się przeto transportować i magazynować emaliowane aparaty w drewnianych skrzyniach ochronnych. Przy ich obsłudze nie należy używać żelaznych drągów, metalowych łopat i pozostawiać w nich przedmiotów metalowych.

Przy transporcie należy unikać wszelkich uderzeń, ucisków i zwirzeń. W razie przewożenia dźwigami — króćce nie są miejscem dla przyczepiania lin. Ujmować można aparaturę linami jedynie w szczególnie silnych miejscach np. kołnierzach zbiorników lub płytach podstawowych. Ściany aparatu należy izolować od ucisków i ucierań lin odpowiednio szerokimi i długimi wkładkami drewnianymi. Pod żadnym warunkiem nie wolno toczyć emaliowanych zbiorników czy aparatów.

Montaż musi się odbywać bez uderzeń młotkiem, następowania podkutym obuwiem i bez tak popularnego u naszych monterów wrzucania do środka śrubokrętów.

Jako uszczelki należy stosować miękkie materiały w postaci sznurów azbestowych lub azbestowo-kauczukowych, zaś w wypadkach koniecznych otoczonych wkładką Al, Pb, Ag. Ponieważ kołnierze emaliowane nie są idealnie równe, uszczelki powinny przeto posiadać przeciętną grubość 8–10 mm. Twarde uszczelki klingerytowe lub im podobne można stosować jedynie do kołnierzy rurowych, ponieważ tu, jak mówi doświadczenie, nierówności są znacznie mniejsze niż przy dużych kołnierzach zbiorników. Równomierne i nie za silne przykręcanie śrub jest również b. ważne. Usuwanie wykrytych uszkodzeń lub defektów w emalii jest możliwe przez zastosowanie odpowiednich lepiszczy lub reemaliowanie. Jeżeli w aparacie pracuje się stale ze słabymi roztworami i przy normalnej temperaturze (bez nagrzewania), można stosować do usuwania rys lub małych odprysków kwasoodporne cementy bazowane na szkło wodnym (szkło wodne napełnione drobnomielonym andezytem, granitem, piaskiem kwarcowym z dodatkiem fluorokrzemianu sodu jako przyspieszacza wiązania i twardnienia). Jeżeli powstają uszkodzenia wielkości do 5 cm średnicy, wtedy okazały się pożyteczne nakładki z kwasoodpornego materiału (kwasoodporne żeliwo lub plastik), zaopatrzone w odpowiednie wypełnienie kitowe (patrz szkic).



Rys. 5. Zabezpieczenie większych uszkodzeń w emalii

Liczba uszkodzeń, ich wielkość oraz ostrzejsze warunki pracy decydują o tym, czy naprawy miejscowe są ekonomiczne wzgl. czy nie jest raczej wskazane aparat zdemontować i skierować do reemaliowania.

Należy pamiętać, że większe lub mniejsze przedłużanie pracy aparatu z uszkodzoną warstwą emaliową prowadzi do silnego zniszczenia jego ścian, a ponowne emaliowanie w tym wypadku jest często niemożliwe.

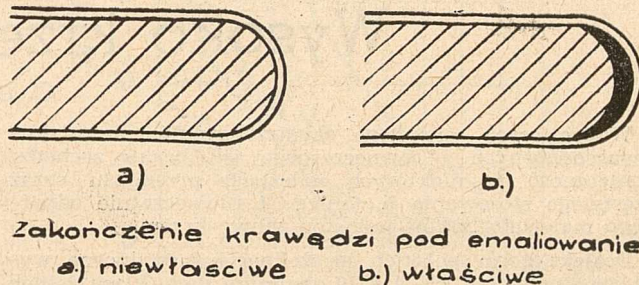
Projektowanie emaliowanej aparatury chemicznej

W związku ze specyficznymi własnościami emalii dotyczącymi trwałości jej połączenia z metalem i jej ograniczonej wytrzymałości mechanicznej i termicznej należy uwzględnić przy projektowaniu aparatury pod emaliowanie poza normalnymi szereg dodatkowych wskazówek.

Zasadniczym warunkiem dobrego emaliowania jest właściwy skład chemiczny ochraniającego tworzywa, który nie powinien przekraczać następujących granic:

Stal	— C < 0,1,	Si < 0,1,	Mn < 0,5,
	— P < 0,1,	S < 0,05%	pozost. Fe.
Żeliwo	— C 3,2 — 3,7,	Si 2,2, — 2,8,	P 0,6 — 1,3,
	Mn 0,4 — 0,8,	S < 0,1%	pozost. Fe.

Szczególnie przy większych zawartościach węgla zachodzi przy stapianiu zwiększone wydzielanie się CO₂ i CO, które są przyczyną powstania pęcherzykowej i mało zwartej powłoki o znacznie mniejszej przyczepności i kwasoodporności. Powinno się dążyć do stosowania możliwie stali Siemens-Martina, ponieważ doświadczenia wykazują, że stal Thomasa daje słabszą przyczepność emalii. Ostatnio zaczęto nawet produkować specjalne stale arkusze nadające się szczególnie do jednowarstwowego pokrywania emalią. Do stali tych dodaje się między innymi również tytanu w ilości 4 cz. Ti na 1 cz. C w wyniku czego powstaje węglik tytanu. W ten sposób wiąże się węgiel i ogranicza tworzenie szkodliwych gazów. Ponieważ węgiel jest również przyczyną powstawania ciemnych plam na białych emaliach, zabieg powyższy umożliwia więc ich bezpośrednie nakładanie na stal. W miarę możliwości należy stosować w jednym aparacie tworzywo nośne tego samego pochodzenia, gdyż tworzywa różnych stopów mogą być przyczyną powstania w czasie emaliowania lokalnych ogniw wywierających szkodliwy wpływ na przyczepność emalii. Najlepsze rezultaty otrzymuje się przy emaliowaniu aparatów mających cylindryczny lub sferyczny kształt. Konieczne jest, by wszystkie części aparatu były łatwo dostępne dla emaliowania i kontroli. Wskazane jest również unikanie wielkiej ilości króćców i załamań, ponieważ w tych miejscach nie można otrzymać absolutnie gęstej i jednolitej warstwy ochronnej. To samo dotyczy ostrych kątów i zaokrągleń o małym promieniu krzywizny, ponieważ w tych miejscach emalia trzyma się b. słabo. Na przyczepność emalii do krawędzi blach i króćców ważny wpływ poza zaokrągleniem wywiera też struktura wewnętrzna samego tworzywa. Gdy zaokrągliśmy jedynie krawędź, jak na załączonym schemacie a) — możemy być pewni, że emalia odleci u wierzchołka zaokrąglenia.



Rys. 6. Niewłaściwe i właściwe zakończenie krawędzi pod emaliowanie.

Właściwe wykonanie przedstawiono pod b), gdzie po zaokrągleniu krawędzi pokryto ją jednorodnym nieporowatym napawem.

Grubość ścian aparatu powinna być jednakowa, by można było osiągnąć równomierne nagrzanie w procesie emaliowania. Przy obliczaniu grubości ścian należy uwzględnić to, że kilkakrotne natapianie emalii w temp. ok. 900°C wymaga dużej wytrzymałości nośnika szcze-

gólnie przy większych wymiarach aparatu. Spoina musi być tak umieszczona, by mogła być czysto wykonana i zaszlifowana. Szwy spawane muszą być nieporowate, w przeciwnym wypadku gazy wydzielające się z porów w czasie nagrzewania powodują porowatość emalii kryjącej. Spawanie może być wykonane elektrycznie lub autogenicznie, pamiętać jednak należy, by używać elektrody o zawartości węgla również poniżej 0,1%. Po skończonym spawaniu zeszlifowuje się spoinę, a cały przedmiot poddaje działaniu temp. ok. 650°C celem usunięcia naprężeń spowodowanych spawaniem. Przy dokładniejszych pracach poddaje się spoinę jeszcze badaniem wytrzymałościowym i metalograficznym.

Szczególną uwagę zwracać należy na możliwości powstania naprężeń i deformacji przy łączeniu części aparaturowych przy pomocy śrub. Np. przy autoklawach z pokrywami zamykanymi na śruby można zauważyć, że emalia na pokrywie i górnej części aparatu jest splekana. Tłumaczy się to właśnie zmianą kształtu i powstaniem szkodliwych naprężeń przy przykręcaniu śrub. Przez zastosowanie luźnych kołnierzy można je zmniejszyć do ok. 4/5 poprzedniej wartości. W razie niemożności zastosowania takiego rozwiązania celowe jest użyć większą ilość śrub o niewielkim przekroju. Mieszadła są najtrudniejszymi do emaliowania elementami. Przy ich projektowaniu należy uwzględnić, że wysoka temperatura wypalania emalii prowadzi zawsze, mimo wszelkich ostrożności, do pewnych wypaczeń osi. Ponieważ zaś niemożliwe jest wtórne jej wyprostowanie, należy przeto zabezpieczać większe odstępy między mieszadłem a ścianami aparatu (dla małych mieszadeł minimum ok. 20 mm, dla dużych min. 30—40 mm), oraz ograniczyć ich liczbę obrotów. Najdogodniejszymi do wykonania są tu mieszadła łopatkowe, kotwiczne i śmigłowe, przy czym prędkość pierwszych nie powinna przekraczać ok. 50, a ostatniego ok. 100 — 150 obr./min. Emaliowanie mieszadeł turbinowych lub skrobakowych jest na razie praktycznie niemożliwe. W wypadku konieczności zastosowanie takiego mieszadła należy użyć kwasoodpornej stali, innego odpornego metalu lub wyrobów ceramicznych. Wbudowanie pewnych elementów aparatu-

rowych w emaliowany zbiornik lub reaktor następcza konstruktorowi też niejedną trudność. Przy metalicznych ścianach wewnętrznych zabudowanie jakiegoś osłony dla termometru, rury przelewowej lub węzownicy jest proste, bo można dospawać do ścian odpowiednie elementy nośne. Emalia komplikuje sprawę o tyle, że pokrycie nią podobnych części nośnych jest nie zawsze możliwe, przyczepność emalii w tych miejscach nie zawsze jest wystarczająca wzgl. emalia ulega b. łatwo uszkodzeniu przy montowaniu na nich poszczególnych części aparaturowych. W licznych wypadkach można takie jednostkowe elementy zamontować przez zawieszenie na specjalnych króćcach w pokrywie zbiornika czy aparatu. Emaliowane rurociągi sporządza się z elementów, przy czym przy łączeniu ich używa się przeważnie uszczeliek azbestowych wzgl. gumowych. Ze względu na technikę emaliowania średnica takich przewodów nie powinna być mniejsza od 32 mm, zaś długość poszczególnego elementu nie powinna przekraczać 1000 mm. Małe przewodnictwo ciepła emalii zmniejsza siłą faktu przechodzenie ciepła przez ochraniającą powierzchnię. Przepływ ciepła wynosi zależnie od warunków ok. 50 — 90% przepływu przez nieemaliowaną powierzchnię dla tych samych warunków. Wpływ warstwy emaliowanej uwidatnia się szczególnie wtedy, gdy mamy duże α po obu stronach powierzchni wymiany. Tak np. K spada o ok. 50%, jeżeli α_w i α_z są większe od 1000 kcal/m²h¹°. Przy niedużych wartościach współczynników przewodzenia ciepła np. dla gazów o niedużych prędkościach wpływ emalii jest nieznaczny (ok. 10 — 20%).

Literatura

1. N. N. Chołodilin: Emaliowanie żelaznych i czugunnych izdelii, Moskwa 1949.
2. K. Frick: Chem. Ing. Technik, 13/14, 249, (1949)
3. J. D'ans — E. Lax: Taschenbuch f. Chem. u. Phys., Berlin, 1949
4. J. Ja. Klinow: Korrozja chim. apparatury i korroziostojkije materiały. Moskwa, 1950.
5. G. H. Mc. Intyre: Corrosion, 4, 118 (1951)
6. W. Ja. Łokszin: Technologia emaliowania, Moskwa 1951.

Wysoko krzemowe żeliwo

C. Dacko

Wobec coraz większego zapotrzebowania materiałów kwasoodpornych i równoczesnego ich braku zachodzi konieczność w niektórych gałęziach przemysłu coraz częstszego stosowania b. taniego i równocześnie odpornego materiału, jakim jest stop żeliwo-krzem.

Projekt norm polskich na żeliwo kwasoodporne wysokokrzemowe PN/H-8310 obejmuje dwie klasy żeliwa wysokokrzemowego:

Żl. Si 14 — o zawartości 13 — 15,5% Si

Żl. Si 16 — o zawartości 15,5 — 17 % Si

w którym łączna zawartość C.P. i S. nie powinna przekraczać 1,5%.

Normy radzieckie mają też dwa rodzaje żeliwa: S-15 i S-17. Duża chemiczna odporność wysokokrzemowego żeliwa wiąże się z powstaniem w odpowiednich warunkach warstwy tlenków izolujących, składającej się z tlenków krzemu. Dla powstania wyżej wymienionej warstwy konieczna jest zawartość krzemu w stopie nie mniejsza niż 14%. Wykresy nr. 1—2—3 obrazują odporność stopu Fe-Si na czynniki aktywne. Jak widać z przytoczonych wykresów przy zwiększeniu się zawartości krzemu, zwiększa się odporność stopów. Nie jest potrzeb-

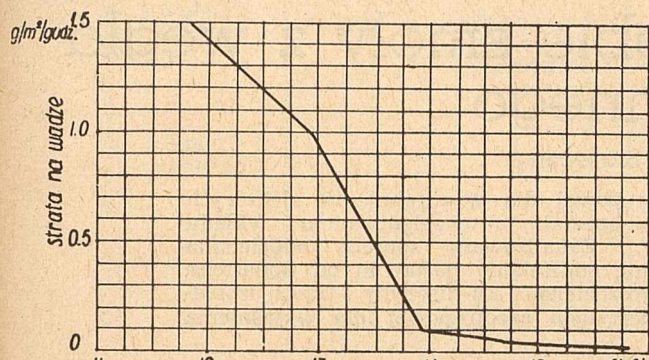
na większa zawartość Si jak 18%, a równocześnie ze zwiększeniem ilości krzemu stopy stają się tak kruche, że nie nadają się do odlewów. Z odpornością stopów krzemowych wiąże się wiele czynników, które decydują nie tylko o odporności stopu lecz równocześnie mają wpływ na strukturę i własności stopu. Węgiel np. w stopie ma dość duże znaczenie, gdyż przy zawartości mniejszej od eutektyki powoduje otrzymanie stopu rzadkopłynnego i kruchego, zaś jego zawartość powyżej eutektyki powoduje wydzielanie się grafitu w formie płatków, co z kolei zwiększa porowatość odlewów. Dla niektórych środków agresywnych, jak np. kwas siarkowy o zwiększonym stężeniu, zaleca się stopy o zawartości krzemu od 13,5% do 14,5% przy zawartości węgla do 1,1%. Stopy wysokokrzemowe używane są do produkcji różnego rodzaju aparatów chemicznych pracujących w ciężkich warunkach korozyjnych, nie wytrzymujących jednak znacznych naprężeń, jak maszyny odśrodkowe i wirnikowe pompy, części różnych wież, kotłów reakcyjnych, rezerwuarów, armatur, kolumn, rurociągów, mieszarek, chłodni itp.

Wysokokrzemowe żeliwo może być stosowane w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, szczególnie przy produkcji agresywnych substancji chemicznych.

Tabela odporności stopu Fe Si na czynniki aktywne

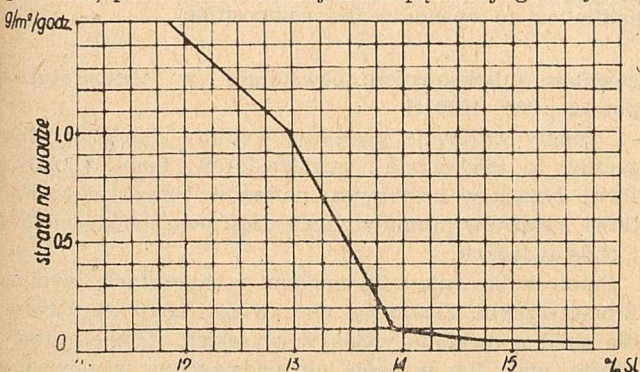
Rodzaj ośrodka	Stężenie	Temperatura w °C	Klasa odporności	
			ZL Si 14	ZL Si 16
1	2	3	4	5
A. Kwasy nieorganiczne:				
Kwas azotowy	c. wł. 1,04	20	1	—
" " dymiący	" "	wrzący	2	1
" solny	c. wł. 1,52	"	1	—
" " pary kwasu soln. suche	c. wł. 1,017	20	1	—
kwas siarkowy	c. wł. 1,09	wrzący	5	5
" " kwas siarkowy	—	20	1	1
" " dymiący	c. wł. 1,10	20	2	1
" " "	c. wł. 1,52	wrzący	2	1
" " "	c. wł. 1,91	20	1	—
B. Kwasy organiczne:				
Kwas octowy	c. wł. 1,01	wrzący	1	—
C. Zasady:				
Amoniak, wodny roztwór	c. wł. 0,91	wrzący	2	2
ług potasowy	c. wł. 1,08	20	1	—
" sodowy	" "	wrzący	2	—
" "	c. wł. 1,34	100	2	—

Zasadniczą wadą wysokokrzemowych stopów ograniczającą ich zastosowanie są niskie własności mechaniczne, nadmierna kruchość i wrażliwość na nagłe zmiany temperatury. W związku z tym należy urządzenia wykonane z Fe Si, a części ich narażone na pewne zmiany temperatury odpowiednio zabezpieczyć, czy też nie dopuszczać do silnych zmian.



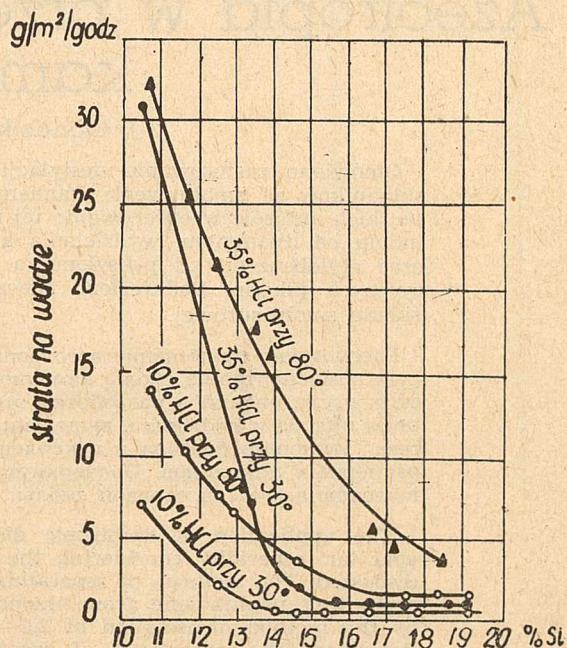
Rys. 1 Wpływ zawartości krzemu na odporność stopu Fe Si w 20% kwasie azotowym w temp. 60°C.

Żeliwo krzemowe może być stosowane w różnych gatunkach, podczas reżimu topienia należy jednak przestrzegać odpowiednich warunków dla danych składników i brać pod uwagę wpływ takich dodatków, jak wapień i aluminium, zawartość których często powoduje powstawanie większej ilości pęcherzy gazowych i niemetalicznych wydzielin. Niezależnie od powyższego żeliwo w stanie rzadkoplennym wchłania też gazy, co z kolei sprzyja zwiększeniu twardości, porowatości oraz, jak poprzednio, powstaniu wielkiej ilości pęcherzy gazowych.



Rys. 2 Wpływ zawartości krzemu na chemyczną odporność stopu Fe Si w 40% kwasie siarkowym w temp. 60°C.

Dla otrzymania wysokogatunkowych stopów żelazo-krzemu konieczne jest stosowanie wysokoprocentowego Fe Si zawierającego ca 70% Si w stanie czystym (tzn. bez zawartości aluminium i wapnia) oraz przestrzeganie prawidłowego reżimu wytapiania, polegającego na powolnym roztopianiu materiałów warstwowych, częstym mierzeniu tych materiałów dla uniknięcia miejscowego przegrzewania, które powoduje zbyt intensywne przesy-



Rys. 3 Wpływ krzemu na chemyczną odporność Fe Si w kwasie solnym.

canie się gazem. Niezależnie od powyższego, wydzielenie gazów następuje również z powodu chemicznych reakcji składników. Zapobiec temu można przez mieszanie płynnego metalu zachowując równocześnie nakrycie warstwy górnej. Do trudności i wad odlewów Fe Si należy przede wszystkim wielki skurcz liniowy w granicach 1,2–2,6%, który powoduje dość często pękanie gotowych odlewów (zarówno w czasie stygnięcia, jak też i podczas obróbki) oraz dość trudną ich obróbkę mechaniczną. Obróbkę przez toczenie można wykonać stosując noże z nakładką widia H.

Obróbkę taką należy polecać dobrym specjalistom, gdyż gotowy przedmiot może pęknąć wskutek niewłaściwego zamocowania na obrabiarce, silniejszego prze-

grzania miejscowego, względnie niewłaściwie stosowanej obróbki. Mały dodatek 1–2% Cu pozwala na lepszą obróbkę przez skrawanie na tokarkach, nie powoduje przy tym dużej obniżki odporności stopu. Stopy o większej zawartości krzemu (pow. 14%) obrabiać można jedynie szlifowaniem za pomocą tarcz karborundowych na osnowie ceramicznej miękkiej lub średnio twardej przy ziarnach 24–30, podczas wykończenia stosować ziarna do 46–60.

Własności mechaniczne.

Żeliwo wysokokrzemowe a w szczególności Żł Si 16 jest bardzo kruche i ma niską wytrzymałość na rozciąganie (Rr około 10 maks. 14 kg/mm. kw. przy wydłużeniu — O) niską uderzalność i wysoką twardość wynoszącą dla Żł Si 16 ok. 400° HB.

Wytrzymałość na zginanie wynosi dla

Żł Si 14 — 10 kg/mm. kw

Żł Si 16 — 18 kg/mm. kw

Mały dodatek Mo (od 3–4%) może zwiększyć wytrzymałość Rr od 14 do 18 kg/mm. kw. Mo zwiększa znacznie odporność stopów na działanie tych czynników, na które stop Fe Si jest mało odporny.

Modele muszą być specjalnie skonstruowane oraz muszą mieć specjalne wykończenie ze względu na układ kryształków i stąd powstające naprężenia oraz z powodu dużego kruszenia się stopu Fe Si.

Dla uniknięcia pęknięć i zmniejszenia naprężeń oraz twardości odlane elementy z Fe Si należy wybijać z form jeszcze w stanie gorącym w temperaturze ca 700°, następnie przenieść odlewy do gorącego pieca i podgrzać do temperatury 850–900°, przetrzymać w tej temperaturze 2–4 godziny, następnie wolno chłodzić (30–50° na 1 godz.) do temperatury 700°, jeszcze wolniej (20–30°) do temperatury 300°C i dalej chłodzić już normalnie.

Uwagi

Spawanie stopu Fe Si jest trudne, ale możliwe przez uprzednie zagrzanie elementów całości do temperatury 400°C i następnie spawanie elektryczne lub autogieniczne. Materiał dodatkowy należy stosować o tym samym wzgl. zbliżonym co odlew składzie. Dla lepszego spawania elektrycznego należy stosować elektrody z otuliną kredową.

W ruchomych częściach pompy czy wentylatorów ze stopu Fe Si konieczne jest stosowanie szybkości obrotowych nie większych niż 28–32 m/sek. Przy stosowaniu stopów na ciśnienie większe niż 4 atm. należy przewidzieć dodatkowe połączenie wzmocnienia aparatury kryzami, obręczami ze stali. Zastosowanie Fe Si dla przemysłu chemicznego jest b. duże, z żeliwa tego rodzaju można odlewać części urządzeń lub elementy ulegające szybkiemu zużyciu. Żeliwo to można stosować tam, gdzie wymiana jest połączona z postojem fabryki, a więc w kolanach, zaworach, pompach, rurociągach itd. Stała obawa, że odlewy z Fe Si są kruche i mogą ulec pęknięciu i uszkodzeniu nie powinna mieć znaczenia wobec dużych walorów tego materiału przy równoczesnej jego niskiej cenie. Należy jedynie brygady, czy pojedynczych rzemieślników nauczyć, że jakkolwiek materiałem tym jest żeliwo, jednak posiada ono o 50% mniejszą wytrzymałość przy równocześnie większej kruchości.

Literatura

1. D. O. Słabij i E. B. Szejmon — Metale i Spawy w Chemicznym Maszynostrojeniu i Aparatostrojeniu. Moskwa, 1951
2. Sprawozdanie Miechanika Chemicznego Zawoda Moskwa, 1950

Azeotropia w przerobie smoły z węgla kamiennego

J. Gondzik i W. Stateczny

Omówiono zastosowanie destylacji azeotropowej dla wyodrębnienia niektórych składników ze smoły węgla kamiennego ze specjalnym uwzględnieniem wkładu polskich autorów w opracowanie tej metody. Zanalizowano sposoby oddzielania indolu od dwufenylu, wydzielania kumaronu, oddzielania naftalenu od tionaftenu oraz etylobenzenu od p-ksylenu, a także rozdzielania 2,6-lutydyny i trzech izomerycznych pikolin. Podkreślono znaczenie destylacji azeotropowej dla wyjaśnienia składu smoły surowej.

Рассмотрено применение азеотропической дистилляции для выделения некоторых компонентов из смолы каменного угля со специальным учетом вклада польских исследований в разработку этого метода. Анализированы способы разделения индола и дифенила, выделения кумарона, разделения нафталина и тionaфтена, этилового бензола и п-ксиленена, а также разделения 2–6 лутидина и трех изомерных пиколов. Подчеркнуто значение азеотропической дистилляции для выяснения состава сырой смолы.

The application of azeotropic distillation for separating some components of coal tar, especially considering the results obtained by Polish authors, has been discussed. The methods of separating indole from diphenyl, eliminating coumarone, separating naphthalene from thionaphthalene, ethylbenzene from p-xylene, as well as the method of isolation of 2,6-lutidine and 3 isomeric picolines have been described. The importance of azeotropic distillation to elucidate the composition of coal tar has been stressed.

Smoła surowa z węgla kamiennego jest to mniej lub więcej gęsta bitumiczna ciecz stanowiąca produkt termicznego rozkładu węgla kamiennego. Charakter smoły zależy głównie od warunków istniejących przy termicznym rozkładzie węgla (tzw. suchej destylacji) oraz od aparatury, w mniejszym zaś stopniu od rodzaju węgla kamiennego.

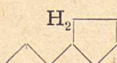
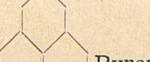
Na ogół rozróżniamy trzy gatunki smoły surowej: 1. smoły nisko-temperaturowe, tzw. smoły wyciekowe powstające w temperaturach 500–600°C, 2. smoły generatorowe — w temperaturach 600–800°C, 3. smoły ga-

zownicze i koksownicze powstające w temperaturach powyżej 900–1200°C.

Smoły wyciekowe posiadają wybitny charakter alifatyczny, są mieszaniną węglowodorów, fenoli i małych ilości związków azotowych, naftenów oraz niewielkiej ilości związków aromatycznych częściowo uwodornionych i podstawionych.

Smoły koksownicze są smołami o charakterze wybitnie aromatycznym. Zawierają one związki charakterystyczne dla smół z rozkładu węgla w wysokich temperaturach: proste, mało lub w ogóle nie podstawione węglowodory aromatyczne, np. benzen, naftalen, antracen.

Tablica 1
Skład surowej smoły koksowniczej

	Węglowodory							Związki tlenowe		Związki azotowe				Związki siarkowe	Związki nieorgan.
	Węglowodory nasycone		Węglowodory nienasycone					Fenole kwasy	Obojętne	Aminy			Nitryle		
	Parafiny	Cykliczne	Monoolefiny	Dwuoolefiny	Aromatyczne	Aromatyczne uwodornione	Aromatyczne z łańcuchem nienasyconym			1-rzędowe	2-rzędowe	3-rzędowe			
Łańcuchowe alifatyczne	C ₅ H ₁₂ do C ₁₉ H ₄₀		C ₂ H ₄ — C ₇ H ₁₄ C ₄ H ₆ — C ₅ H ₈	C ₄ H ₆ Butadien C ₅ H ₆ Cyklopentadien				CH ₃ COOH CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CO CH ₃ CH ₃ CO — CH ₃ CH ₃ CH ₃ OH CH ₃ — CH ₂ — OH				CH ₃ CN Acetonitryl CH NC Izocyjanomet.	H ₂ S S. Siarka	H ₂ , N ₂ , CO CO ₂ , (CH ₂), HCN, Hg Rteć
Jednopierscieniowe sześć i pięcioczłonowe		 Cykloheksan i pochodne	 Cykloheksen	 Cykloheksadien	 Benzen i pochodne		 Styren	 Fenol i pochodne C ₆ H ₅ COOH	 Acetofenon	 Anilina i pochodne	 Pyrol	 Pirydyna i pochodne	 Benzonitryl	 Tiofen i pochodne	NH ₃ Amoniak i sole amonowe
1,5-pierscieniowe sześcioczłonowy z 5-człon.				 Dwucyklopentadien	 Hydrinden i pochodne		 Inden i pochodne	 Oksyhydrinden  Oksy-kumar.	 Kumaron i pochodne		 Indol i pochodne			 Tionafteń i pochodne	
Dwupierscieniowy					 Naftalen i pochodne	 H ₂ Dwu- i tetrahydronaftalen		 Naftol		 Naftylamina		 Chinolina i pochodne Izochinolina	 Naftonitryl		
2,5-pierscieniowe					 Acenaften  Benzoinden  Fluoren i pochodne		 Tienek Oksydwufenylen  Oksyfluoren	 Naftofuran  Fluorenon  Tlenek dwufenyleny i pochodne				 Karbazol i pochodna metylowa	 Fluorenonitryl	 Siarczek dwufenyleny	
Trójpierścieniowe					 Antracen i pochodne  Fenantren i pochodne	 H ₂ H ₃		 Fenantroli				 Akrydyna i poch.			
3,5-pierscieniowe			 Fluoranten	 Fenanthrylenometan	 H ₂ H ₂ Tetrahydrofluoranten				 Tlenek naftylenofenyleny		 NH Benzokarbazol			 Dwubenzotiafene	
Czteropierścieniowe	 Naftacen	 Benzoantracen	 Chryzen	 Pyren	 Trójfenylen		C ₁₈ H ₂₄ Hydrochryzen		 Benzoksanten			 Benzoakrydyna			
Pięciopierścieniowe i wyższe	 Naftantracen	 Benzonafteń	 3, 4 Benzopyren C ₂₄ H ₁₀ Kraken Benzoerytren C ₂₇ H ₁₈ Truksen	 1,2 Benzopyren	 Perylen		C ₁₈ H ₃₀ Perhydrochryzen C ₂₂ H ₃₆ Perhydropicen		 Naftoksanten						

Smoly generatorowe stanowią pośredni produkt pomiędzy smolami wylewnymi i koksowniczymi. Zawierają one wielkie ilości fenoli, stosunkowo dużo parafinów i olefinów, mało wolnego węgla.

Różnice w składzie i własnościach smół gazowniczych i koksowniczych zacierają się coraz więcej, ponieważ zakłady gazownicze przechodzą do budowy i stosowania nowoczesnych pieców podobnych do pieców koksowniczych pracujących nieomal w tych samych warunkach.

Znaczenie gospodarcze smół wylewnych i generatorowych wobec przeważających w obecnej chwili ilości smół wysokotemperaturowych jest małe.

Z tego też powodu, mówiąc o przemyśle węglpochodnych, ma się na myśli przerób smoły wysokotemperaturowej z węgla kamiennego. Jej skład został dotychczas najlepiej ustalony.

Mimo to z przypuszczalnych kilku tysięcy indywiduów chemicznych, zawartych w smole, dotychczas wykryto i zidentyfikowano 348 związków¹⁾. Tablica 1 podaje najważniejsze składniki wg ich budowy cząsteczkowej.²⁾

Rozwój metod technicznych przemysłu chemicznego odbywał się na ogół na podstawie prób przeprowadzanych na skalę laboratoryjną i półtechniczną. Przemysł węglpochodnych zaś, którego procesy technologiczne odbywają się przeważnie za pomocą destylacji, szedł drogą odwrotną. Technologia destylacyjna, której metody i aparaturę przejęto z innych przemysłów, zwłaszcza z przemysłu naftowego, rozwijała się szybciej niż metody laboratoryjne.

Przy konstrukcji aparatury laboratoryjnej opierano się na wzorach technicznych, co opóźniało oczywiście badania laboratoryjne. Dlatego też pomiędzy badaniami naukowymi i rozwiązaniem technicznym zaistniały pewne rozbieżności. Technologia rozwijała się w oparciu o prawa chemii organicznej i fizyki. Istniała zatem ścisła współpraca między chemikami i inżynierami. Badania naukowe zaś, z pewnymi wyjątkami, pozostały nadal dziedziną klasycznej chemii organicznej.

W ostatnich kilkunastu latach różnice zaczęły się wyrównywać. A dzisiaj posiadamy laboratoryjne kolumny rektyfikacyjne, np. pracujące adiabatycznie, które potrafią wyodrębnić ostrzejsze frakcje niż jest to możliwe na kolumnach technicznych.

Za pomocą tych ściśle obliczonych kolumn i innego sprzętu laboratoryjnego mamy możliwość rozwiązać problemy wyłaniające się przy technicznym rozdzielaniu smoły drogą destylacji, ustalić odpowiednie metody przerobu i rozwinąć je na skalę techniczną.

Wyraźny deficyt w związkach aromatycznych, jako surowcach podstawowych dla przemysłu chemicznego, nie mógł być dotychczas zaspokojony, mimo wzmagającej się z roku na rok produkcji koksu i gazu, a tym samym i smoły. Powodem był brak odpowiednich metod i aparatury do wydzielania składników w dostatecznej ilości. Deficyt powyższy w dużej mierze wyrównuje przemysł syntetyczny rozwijający się w szybkim tempie w naszym kraju. Najwygodniejszym jednak dotychczas źródłem otrzymywania związków aromatycznych są produkty suchej destylacji w wysokich temperaturach, przede wszystkim smoła.

Dlatego też każda nowa metoda, która pozwoli na wyodrębnienie dalszych składników ze smoły i zwiększy wydajność dotychczas wydobywanych, przyczyni się do zmniejszenia deficytu surowcowego w Polsce i obniży tym samym kosztą przeróbki smoły. Jedną z tych metod jest destylacja azeotropowa³⁾. W. Świętosławski zajmował

się zagadnieniem azeotropii i problem ten rozwiązał w 1941 r. Tenże autor przeprowadził w latach 1941—1942 studia nad metodami rozdzielania i oczyszczania 2- i 3-pikoliny oraz 2,6-lutydyny.⁴⁾

Zjawisko azeotropii polega na występowaniu mieszanin tworzących maksima wzgl. minima prężności par. Mieszanina azeotropowa posiada na ogół inną temperaturę wrzenia niż jej składniki.

Z punktu widzenia termodynamiki i teorii cząsteczkowej tworzenie się mieszanek azeotropowych można przypisać niewątpliwie siłom międzycząsteczkowym, które ujawniają się np. w cieple mieszania i momencie dipolowym.

Destylacja azeotropowa zajmuje pośrednie miejsce pomiędzy destylacją ekstrakcyjną i ekstrakcją selektywną, które polegają na tej samej zasadzie, bo używają do rozdzielania mieszanek wieloskładnikowych składnika dodatkowego, który z jednym lub kilkoma składnikami mieszanek tworzy mieszanek niedoskonałe.

O ile więc mamy wydzielić z mieszanek składniki wrzące w tych samych lub bardzo zbliżonych temperaturach, a wyodrębnienie za pomocą destylacji normalnej jest niemożliwe, destylacja azeotropowa z dobranym czynnikiem azeotropującym może dać (i daje w wielu wypadkach) pożądane wyniki.

Z drugiej zaś strony przypadkowy czynnik azeotropujący często przeszkadza w otrzymywaniu czystych produktów, jak tego dowiódł J. R. Anderson⁵⁾ przy badaniach nad typowymi zanieczyszczeniami benzenu z oleju lekkiego otrzymanego przy koksowaniu węgla kamiennego.

Czynnik azeotropujący dobrany, tzw. porywacz, ma za zadanie tak zmienić względną lotność związków, które mają być wyeliminowane, ażeby wydzielenie przez frakcjonowaną destylację było możliwe.

Im porywacz będzie skuteczniejszy, tym większy będzie miał wpływ na względną lotność składników mieszanek.

Praktyczne zastosowanie znalazła destylacja azeotropowa dotychczas m. in. przy odwadnianiu alkoholi, kwasów organicznych i zasad pirydynowych, przy przeróbce specjalnych frakcji ropy naftowej, zwłaszcza przy oddzielaniu związków aromatycznych od niearomatycznych.

Od dawna wiadano, a co najmniej z wyników praktycznych przypuszczano, że niektóre składniki smoły surowej tworzą ze sobą mieszanek azeotropowe. Np. część zawartej w smole pirydyny znajdującej się w oleju karbolowym⁶⁾ (frakcji smołowej wrzącej w granicach 75—90°C wyżej niż wynosi temperatura wrzenia czystej pirydyny) wskazuje na to, że pirydyna a także pochodne pirydyny tworzą azeotropy z fenolami zawartymi w oleju karbolowym. Analogicznie znajdujemy część chinoliny we frakcji indolowej.

Smoła surowa składa się przeważnie ze związków aromatycznych, których skłonność do tworzenia mieszanek azeotropowych jest na ogół mała. Z tego powodu związki, które znajdujemy w wyżej względnie niżej wrzących frakcjach, odgrywają ilościowo stosunkowo niewielką rolę.

Smołę można rozfrakcjonować normalnymi sposobami na stosunkowo wąskie frakcje. Celem otrzymania produktów czystych drogą destylacji, należy — ogólnie rzecz biorąc — przed destylacją usunąć fenole i zasady pirydynowe, które przez swoje skłonności azeotropowe utrudniają wyodrębnienie związków neutralnych.

Próby stosowania destylacji azeotropowej przy frakcjonowaniu smoły surowej dotychczas nie były u nas pod-

jęte. Czy metoda ta stosowana do smoły surowej, mieszaniny wieloskładnikowej o bardzo wielkiej różnorodności składników, da wyniki dodatnie okaże najbliższa przyszłość. Pod kierownictwem znanego uczonego specjalisty w dziedzinie destylacji mają być podjęte próby na skalę techniczną wydzielania składników ze smoły surowej. Temu samemu uczonemu udało się wzbogacenie jednego ze składników stosunkowo szerokiej frakcji przez wyzyskanie utworzonych w smole azeotropów.

Od wyników powyższych prób będzie zależało, czy destylację azeotropową należy stosować przy wydzielaniu składników z surowych frakcji smołowych, czy raczej nie należałoby jej stosować wyłącznie do frakcji w daleko idący sposób oczyszczonych, a zawierających stosunkowo małą ilość składników.

Po przeprowadzeniu badań laboratoryjnych i półtechnicznych rozpoczęto w Polsce próby techniczne destylacji azeotropowej celem wyodrębnienia jednego składnika z surowej frakcji smołowej. Składnikiem tym jest naftalen, który posiada tę niewygodną dla frakcjonowania własność, że pojawia się w parach destylacyjnych znacznie poniżej i powyżej własnej temperatury wrzenia. Znajdujemy zatem naftalen w znacznych ilościach w oleju karbolowym (granice wrzenia 175—210°C) i w oleju ponafaltenowym (granice wrzenia 225—280°C). Niewątpliwie zachodzą tutaj zjawiska azeotropowe. Jak dalece czynniki azeotropujące i jakie przyczyniają się do obniżenia temperatur wrzenia naftalenu zostało u nas po części ustalone.

Należałoby jeszcze zbadać, czy redestylacja po uprzednim usunięciu fenoli i zasad pirydynowych z frakcji zawierających naftalen na sprawnej kolumnie nie dałaby tych samych wyników, co destylacja z czynnikiem azeotropującym.

Zasadniczo destylację azeotropową należy stosować głównie w dwóch przypadkach:

- 1) gdy składniki frakcji tworzą ze sobą mieszanki o stałych temperaturach wrzenia tak, że rozdzielanie za pomocą frakcjonowania praktycznie będzie niemożliwe;
- 2) gdy temperatury wrzenia głównych składników są tak zbliżone, a zatem różnice prężności par tak małe, że rozdzielanie poszczególnych składników za pomocą normalnej destylacji jest niemożliwe, względnie możliwe tylko przy użyciu niezwykle sprawnych kolumn przy stosowaniu flegmy w bardzo wysokim stosunku.

Drugi przypadek występuje przy smole bardzo często. Mieszaniny jak m — /p — ksylen, kumaron/ pseudokumen, m — /p — krezol, naftalen/ tionaften nie dają się rozdzielić za pomocą destylacji normalnej.

Znalezienie odpowiedniego porywacza nie jest rzeczą łatwą. Nie opracowano dotychczas teorii, która by pozwoliła stwierdzić, jaki porywacz dla danej mieszanki o danym składzie będzie najodpowiedniejszy i jaki będzie jego efekt.

Bardzo cenne myśli o tworzeniu się mieszanek azeotropowych wnieśli R. H. Well i współpracownicy⁷⁾.

Twierdzą oni, że tworzenie się mieszanek o stałych temperaturach wrzenia umożliwiają siły przyciągania, jakie wytwarzają się przy wodorowych wiązaniach mostkowych. Według tej teorii można płyny podzielić na 5 klas, które różnią się ilością i siłą mostków wodorowych. Klasyfikacja ta pozwala na wybór odpowiednich porywaczy, zaszeregowanie ich wg efektu, zwłaszcza wtedy, gdy chodzi o związki należące do różnych klas.

Powyższe rozważania teoretyczne same nie doprowadzają do celu.

Nie obejdziemy się bez doświadczeń empirycznych i przeprowadzenia większych ilości doświadczeń eksperymentalnych dla rozwiązania zagadnienia destylacji azeotropowych. Ułatwiają nam te doświadczenia tablice zestawione przez Lecata i Horsleya,^{8,9)} którzy zebrali wszelkie dotychczas ujawnione dane eksperymentalne o mieszkach azeotropowych. Działanie składnika azeotropującego polega na tworzeniu mieszanek azeotropowych, które dają się drogą destylacji łatwo wydzielić. Nie jest przy tym konieczne, ażeby porywacz tworzył z wszystkimi składnikami frakcji mieszanki doskonałe.

Ażeby destylacja azeotropowa zapewniła techniczną możliwość rozwiązania i rentowność procesu, porywacz musi odpowiadać pewnym wymaganiom stawianym zależnie od wartości produktów, które mają być wydzielone. Warunki te pozwolą na znaczne zacieśnienie wyboru porywaczy.

- a) Porywacz powinien być łatwo osiągalny oraz w warunkach destylacyjnych termicznie stały ze względu na stosunkowo wysokowrzące frakcje smołowe. Warunek stałości termicznej często nie jest osiągalny.
- b) Porywacz powinien oddzielać się łatwo od mieszanki wzgl. składnika. Bardzo łatwo da się przeprowadzić destylację azeotropową, jeżeli porywacz i składniki frakcji w temperaturze pokojowej całkowicie nie mieszają się ze sobą.

W takim przypadku przy użyciu skraplacza intensywnego i garnka rozdzielczego można odbierać składnik uwolniony od porywacza, porywacz zaś może być skierowany z powrotem do kolumny destylacyjnej. Taki przypadek mieszalności obniża jednak skuteczność porywacza, gdyż efekt azeotropowy wzrasta, jeżeli porywacz posiada zdolność selektywnej rozpuszczalności w stosunku do jednego z wyodrębnionych składników. Na ogół efekt azeotropowy jest wtedy bardzo wielki, gdy związki, które mają być rozdzielane, różnią się znacznie w budowie chemicznej, tzn. gdy wg teorii wiązań azeotropowych za pomocą mostków wodorowych¹⁰⁾ należą do różnych klas związków, jak np. pirydyna i woda. Wąskowrzące frakcje smołowe składają się przeważnie z izomerów, względnie związków o podobnej budowie. Nie można było się zatem spodziewać wynalezienia nadzwyczajnie skutecznych metod wyodrębnienia azeotropowego stosując węglowodory aromatyczne jako czynniki azeotropowe, np. przy rozdzielaniu naftalenu od tionaften lub izomerów 1- i 2-pikoliny.

Poniżej podane są sposoby wyodrębniania niektórych składników z frakcji smołowych wrzających w wąskich granicach a zawierających niewielką ilość składników.

Otrzymywanie indolu i dwufenylu¹¹⁾

Przy przeróbce frakcji indolowej (granice wrzenia około 250—260°C) udało się znaleźć odpowiedni porywacz. Głównymi składnikami tej frakcji są indol i dwufenyl. Przedgon tej frakcji zawiera metylonaftalen i małe ilości metylotonaften, nadgon zaś dwumetylonaftalen.

Tablica 2

Temperatury wrzenia najważniejszych składników frakcji indolowej

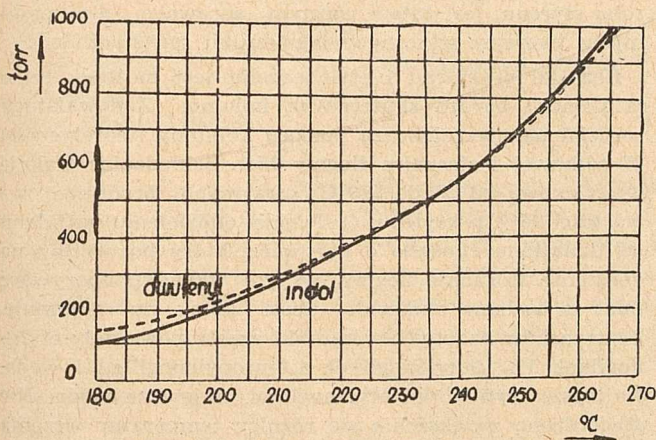
1 — metylonaftalen	241.7°C
2 — metylonaftalen	245.1°C
indol	254.3°C
dwufenyl	254.9°C
dwumetylonaftaleny od	261 °C

Dwufenyl i indol są cennymi składnikami smoły surowej.

Dwufenyl odznacza się niską temperaturą krzepnięcia, posiada stosunkowo wysokie ciepło właściwe i nie rozkłada się w wysokich temperaturach. Stosuje się dwufenyl jako nośnik ciepła w łaźniach olejowych (Dowtherm, Diphyl).

Indol jest produktem wyjściowym do wyrobu środków biologicznych, jak heteroauksyn i tryptofan. Czysty indol służy jako utrwalaacz pachnideł w przemyśle perfumeryjnym. Dotychczas wyodrębniono te dwa związki stapiając frakcję o możliwie wysokiej ich zawartości z wodorotlenkiem potasu i oddzielając sól potasową indolu. Dwufenyl otrzymuje się wtedy przez frakcjonowanie pozostałości i krystalizację.

Oddzielenie indolu od dwufenylu drogą destylacji nie da się przeprowadzić za pomocą wysokosprawnych kolumn rektyfikacyjnych. Nawet przez kilkakrotną redestylację nie osiągnięto frakcji o zawartości ponad 40% indolu. Przypuszczano, że powodem tego jest za mała różnica prężności par. Krzywe ciśnienia indolu i dwufenylu rzeczywiście leżą bardzo blisko siebie. Ponieważ zaś są to związki o różnej budowie, krzywe nie przebiegają równoległe, lecz krzyżują się (rys. 1).



Rys. 1. Krzywe prężności par indolu i dwufenylu.

Pod ciśnieniem atmosferycznym dwufenyl wrze wyżej niż indol, pod zmniejszonym ciśnieniem odwrotnie.

Przy analitycznej kontroli przebiegu destylacji celem wzbogacenia zawartości indolu i dwufenylu w destylatach stwierdzono, że największa zawartość indolu występowała we frakcji wrzącej kilka stopni poniżej temperatury wrzenia czystego indolu. Wyjaśnienie tego zjawiska nastąpiło przy badaniu zachowania się mieszanek indolo-dwufenylowych. Indol i dwufenyl tworzą mieszaninę azeotropową, której temperatura wrzenia leży o kilka stopni poniżej temperatury wrzenia czystych składników.

Frakcja indolowa smoły z węgla kamiennego jest zatem mieszaniną, której rozdział na składniki drogą destylacji normalnej zasadniczo jest niemożliwy.

Przy poszukiwaniu odpowiednich porywaczy okazało się, że glikole są szczególnie skłonne do tworzenia mieszanek azeotropowych z indolem i dwufenylem. Najodpowiedniejszy do przeprowadzenia rozdziału jest dwuetylenoglikol. Etylenoglikol i trójetylenoglikol można także stosować, nie są one jednak tak skuteczne. Mieszanki azeotropowe dwufenyl /dwuetylenoglikol i indol/ dwuetylenoglikol wykazują różnice temp. wrzenia 12,2°C

i wrą pod ciśnieniem atmosferycznym w temp. 230.4 względnie 242.6°C (bez korektury).

Efekt azeotropowy w tym wypadku jest zadziwiający, zważywszy, że temperatury wrzenia czystych produktów różnią się tylko o 0.6°C.

Pierwsze próby orientacyjne rozdziału mieszanek azeotropowych frakcji indolowej przeprowadzono za pomocą mało efektywnej kolumny o dług. 30 cm wypełnionej pierścieniami sitowymi. Otrzymano wbrew przewidywaniom po przedgonie mieszaninę azeotropową dwufenyl /dwuetylenoglikol, która zawierała praktycznie czysty dwufenyl, następnie mieszaninę indol/ dwuetylenoglikol zawierającą prawie czysty indol. Mieszanki azeotropowe zawierały ok. 60% dwuetylenoglikolu. Dwufenyl w przeciwieństwie do indolu w śladach tylko rozpuszcza się w glikolu. Zatem, gdy pracuje się skraplaczem intensywnym i rozdzielaczem, zużycie glikolu jest bardzo małe, ponieważ najpierw przechodzące mieszaniki azeotropowe metylonaftalen /glikol i dwufenyl/ glikol rozwarstwiają się w rozdzielaczu. Odbiera się czyste oleje, glikol zaś wraca sposobem ciągłym przez kolumnę do kotła destylacyjnego.

Z roztworu przechodzącego następnie oddziela się indol za pomocą wody. Po przefiltrowaniu regeneruje się glikol przez rektyfikację.

Glikole tworzą z dwoma metylonaftalenami mieszaniki azeotropowe, jednak nie dają czystych składników. Z tego powodu poleca się oddzielić najpierw metylonaftaleny przez normalną destylację pod próżnią, następnie zaś destylować azeotropowo pod ciśnieniem atmosferycznym, gdyż mieszaniki azeotropowe pod próżnią gorzej się rozdzielają.

Sposób wydzielania kumaronu¹¹⁾

Rozfrakcjonowanie azeotropowe frakcji kumaronowej oleju lekkiego jest trudniejsze niż frakcji indolowej. Otrzymywanie kumaronu w postaci czystej z frakcji smołowej było dotychczas bardzo trudne i nierentowne. Za pomocą normalnej destylacji nie można oddzielić kumaronu od składników towarzyszących, z których najważniejszy jest pseudokumen wrzący o 2,5°C niżej.

Na tablicy 3 podano najważniejsze składniki frakcji kumaronowej wg wzrastających temperatur wrzenia.

Tablica 3.

Najważniejsze składniki frakcji kumaronowej:

mezytylen	162,6°C	} pod ciśnieniem 758 mm (bez korektury)
pseudokumen	166,4°C	
kumaron	168,9°C	
hemellitol	173,2°C	
hydrinden	174,8°C	

Zadanie polegało na odnalezieniu porywacza do oddzielania kumaronu od pseudokumenu. Ponieważ i tutaj chodzi o ciała o różnej budowie, należałoby oczekiwać dodatniego wyniku badań. Kumaron i towarzyszące mu związki tworzą mieszaniki azeotropowe, m. in. z wodą i glikolami. Woda nie ułatwia rozdziału, natomiast glikole są bardzo skuteczne. Najskuteczniejszym jest 1,2-propylenoglikol. Mniej odpowiednie okazały się wg obniżającej się skuteczności etylenoglikol, 1,3-butylenoglikol i dwuetylenoglikol.

W tablicy 4 podano temperatury wrzenia mieszanek azeotropowych tych składników z 1,2- propylenoglikolem przy ciśnieniu atmosferycznym. Zawartość glikolu w poszczególnych mieszkach wynosiła ok. 20 %.

T a b l i c a 4.

mezytylen	155,2°C	} przy ciśnieniu 758 mm (bez korektury)
pseudokumen	158,0°C	
kumaron	162,9°C	
hemellitól	163,4°C	
hydrinden	163,5°C	

Różnica temperatur wrzenia kumaronu i pseudokumenu wynosi w mieszkach azeotropowych z 1,2- propylenoglikolem 4,9°C. Z drugiej strony zbliżają się temperatury wrzenia kumaronu oraz hemellitolu i hydrindenu. Glikole mieszają się z kumaronem, szczególnie zaś z jego towarzyszami, w temperaturze pokojowej bardzo mało.

Można więc przy destylacji azeotropowej zawracać czynnik azeotropujący do kotła destylacyjnego, co pozwala na redukcję ilości porywacza.

Przez jednorazową destylację azeotropową z 1,2- propylenoglikolem na kolumnie (teoretycznie) 20-półkowej otrzymano przy 7-krotnej flegmie podwyższenia zawartości kumaronu w frakcji z 20 na 60 %. Wydajność kumaronu obliczona na zawartość w produkcie wyjściowym wynosiła ok. 90%. W ten sposób otrzymana frakcja kumaronowa zawierała mało pseudokumenu. Hemellitól i hydrinden można z niej wydzielić przez normalną destylację.

Oddzielanie naftalenu od tionaftenu ¹⁰⁾

Najważniejszym związkiem towarzyszącym naftaleniowi jest tionaften wrzący o 4°C wyżej. Krzywe prężności par naftalenu i tionaftenu nie przebiegają równolegle. Różnica prężności par jest w próżni większa niż pod ciśnieniem atmosferycznym. Z tego też powodu można pod próżnią oddzielić całkowicie naftalen od tionaftenu na bardzo sprawną kolumnie przy wysokim stosunku flegmy.

Stosunek flegmy na kolumnie (teoretycznie) 20-półkowej wynosi 20:1. Destylacja z tak wysokim stosunkiem flegmy jest nierentowna dla produktu masowego, jakim jest naftalen. Należało zatem znaleźć porywacz, który dałby pożądaną efekt przy gospodarczo znośnym stosunku flegmy.

Własności naftalenu i tionaftenu są podobne. Obawiano się zatem, że nie znajdzie się porywacz o wysokim efekcie. Ażeby zagwarantować gospodarczą skuteczność destylacji azeotropowej, porywacz musi odpowiadać następującym warunkom:

1. nie może mieszać się z naftaleniem,
2. różnica ciężarów właściwych porywacza i naftalenu musi być tak wielka, ażeby w rozdzielaczu nastąpiło szybkie i całkowite rozdzielanie, aby otrzymać naftalen bez zawartości porywacza,
3. ślady porywacza w naftaleni muszą dać się łatwo wymyć.

Istnieje cały szereg ciał chemicznych, które z naftaleniem i tionaftenem tworzą mieszkanki azeotropowe. Większość z nich posiada tylko wartość teoretyczną. Skuteczne okazały się znowu glikole. Badano etylenoglikol, 1,2-propylenoglikol i dwuetylenoglikol. Związki te nie po-

wodują powiększenia się różnicy temperatur wrzenia, a jednak ułatwiają rozdział naftalenu i tionaftenu drogą destylacji.

Zjawisko, że porywacz nie zwiększa różnicy temperatur wrzenia, a mimo to ułatwia rozdział składników jest przy destylacjach azeotropowych częste. Najlepszym porywaczem w naszym wypadku był etylenoglikol. Destylując frakcję naftalenową na kolumnie (teoretycznie) ok. 20-półkowej przy 750 torr (1 atm. = 760 torr) i stosunku flegmy 6:1, otrzymuje się dostatecznie czysty naftalen. Jak poprzednio powiedziano, destylacja normalna pod próżnią wymagała stosunku flegmy 20:1. Destylacja azeotropowa nie może być przeprowadzona pod wysoką próżnią, gdyż wtedy temperatura wrzenia mieszkanki azeotropowej i temperatura krzepnięcia naftalenu są prawie równe.

Prace nad rozdzielaniem naftalenu od tionaftenu prowadzi na skalę półtechniczną jeden z Polskich Instytutów Badawczych.

Oddzielenie etylobenzenu od p-ksylenu ¹⁰⁾

W ostatnich czasach stał się p-ksylen ważnym surowcem do produkcji kwasu tereftalowego, z którego otrzymuje się włókno syntetyczne. Etylobenzen służy do wyrobu styrenu, jest zatem ważnym surowcem dla przemysłu tworzyw sztucznych i kauczuku syntetycznego.

Rozdział p-ksylenu i etylobenzenu jest możliwy tylko za pomocą bardzo skutecznych kolumn. Zadowalający rozdział uskutecznił za pomocą kolumny (teoretycznie) 27-półkowej i stosunku flegmy 15:1. Schładzając frakcję p-ksylenową od -5 do -10°C otrzymano produkt o zawartości 95% p-ksylenu. O ile przy oddzieleniu naftalenu od tionaftenu chodziło o porywacz, który pozwoliłby na obniżenie stosunku flegmy, w tym wypadku porywacz miał za zadanie obniżenie ilości pótek w kolumnie. Ze związków badanych mieszkanki azeotropowe dały etylenoglikol, 1,3- butylenoglikol, 1,2-propylenoglikol i woda. Najlepsze wyniki dał etylenoglikol, najgorsze woda. Nie stwierdzono zwiększenia się różnicy temperatur wrzenia produktów czystych i ich mieszanek azeotropowych. Etylenoglikol powodował dostateczny rozdział p-ksylenu i etylobenzenu przez destylację na kolumnie (teoretycznie) 18-półkowej przy stosunku flegmy 15:1, a zatem obniżenie teoretycznej ilości pótek z 27 na 18.

Ponieważ glikol praktycznie nie rozpuszcza się w p-ksylenie i etylobenzenie, destylację azeotropową można bardzo łatwo przeprowadzić, podobnie jak przy naftaleni i tionaftenie. Porywacz ciągle wraca do kolumny, a odbiera się czyste składniki.

Metody rozdzielania 2,6-lutydyny, 2-pikoliny, 3-pikoliny i 4-pikoliny ^{4,12,13)}

Dalszym przykładem izolowania izomerów za pomocą destylacji azeotropowej jest otrzymywanie 2-pikoliny, 3- i 4-pikoliny oraz 2,6-lutydyny. Metody zostały opracowane w krajach anglosaskich i w Polsce.

2-pikolina jest produktem podstawowym do wyrobu kwasu nikotynowego, którego amid jest składnikiem witaminy B.

Frakcja zasadowa smoły surowej (granice wrzenia 127—145°C), z której eliminuje się 2-pikolinę przez normalną destylację, składa się głównie z 2-pikoliny, 3-pikoliny, 2,6-lutydyny i 4-pikoliny. Tablica 5 przedstawia temperatury wrzenia tych składników.

Tablica 5.

2-pikolina	129,44°C	} przy ciśnieniu 760 mm
3-pikolina	143, 5°C	
2,6-lutydyna	144, 0°C	
4-pikoliny	144,22°C	

Rozdział trzech ostatnich zasad pirydynowych przez normalną destylację jest niemożliwy. Jako porywacz przy destylacji azeotropowej nadają się kwasy organiczne, jak kwas octowy i kwas propionowy oraz woda, w metodzie polskiej kwas solny.

Tablica 6.

Temperatury wrzenia mieszanek azeotropowych 2-pikoliny i jej towarzyszy.

(porywacz: woda)

2,6-lutydyna	95,6°C
2-pikolina	97,8°C wg Lindstona ¹⁴⁾
3-pikolina	97,2°C
przy ciśnieniu 760 mm	

(porywacz: kwas octowy)

2,6-lutydyna	148,0°C
2-pikolina	152,5°C wg Coulsona i Jonesa ¹⁵⁾
3-pikolina	154,3°C
przy ciśnieniu 760 mm	

Tablice wykazują, że mieszanki azeotropowe z kwasem octowym posiadają znaczne różnice temperatur wrzenia, woda natomiast jest bez znaczenia. Kwas octowy jednak działa na aparaturę silnie korodująco. Z tego względu przeprowadza się destylację azeotropową na ogół z wodą. Ponieważ zaś zasady są rozpuszczalne w wodzie, konieczna jest dodatkowa destylacja azeotropowa dla usunięcia wody. Przeprowadza się ją za pomocą benzenu.

Wg metody polskiej wydzielono przez normalną destylację następujące frakcje mieszanek zasad smołowych:

1. 127 — 131°C frakcję 2-pikoliny,
2. 131 — 142°C frakcję pośrednią zawierającą mieszaninę 2-, 3-, i 4-pikoliny oraz 2,6-lutydyny,
3. 142 — 145°C właściwą frakcję pikolinową, zawierającą 3-i 4-pikoliny i 2,6-lutydynę.

2-pikolinę otrzymano z frakcji 127—131°C drogą destylacji periodycznej.

Z frakcji 142 — 145°C wydzielono 2,6-lutydynę i 4-pikolinę przez kolejne wytrącanie ich soli chlorowodorowych z odwodnionych wolnych zasad pikolinowych. Chlorowodorek 2,6-lutydyny otrzymuje się w wyniku reakcji podwójnej wymiany zachodzącej pomiędzy chlorowodorkami 3- i 4-pikoliny i wolną 2,6-lutydyną.

W tym celu miesza się wolne zasady frakcji z mieszaniną chlorowodorków otrzymaną przez działanie stężonego kwasu solnego na wolne zasady frakcji i następnie oddestylowanie wody i azeotrofu ujemnego woda — chlorowódór. Strącenie chlorowodoru 4-pikoliny przeprowadzono w podobny sposób. Ciecz pokrystaliczną otrzymaną po wytrąceniu 2,6-lutydyny zadaje się stężonym kwasem solnym. Mieszaniną będącą produktem tej reakcji działa się na wolne zasady zawarte w cieczy pokrystalicznej.

Metoda powyższa opracowana w laboratoryjnej aparaturze szklanej wymagałaby do przeprowadzenia na skalę techniczną specjalnego tworzywa ze względu na silną agresywność kwasu solnego w stosunku do stali.

Destylacja azeotropowa dla wyjaśnienia składu smoły surowej

Przy systematycznych badaniach specjalnych frakcji smoły surowej destylacja azeotropowa może służyć do wyjaśnienia ich składu. W ten sposób Jones ¹⁵⁾ wykrył i wyizolował 2-metylo-6-etylopirydynę w frakcji lutydynowej przez destylację azeotropową z kwasem propionowym.

Krótki ten przegląd destylacji azeotropowej i jej znaczenia dla przerobu smoły surowej wykazuje, że ta gałąź techniki destylacyjnej zawiera mnóstwo możliwości technicznych obniżenia kosztów procesów bądź to przez obniżenie ilości pól przy kolumnach destylacyjnych, bądź też przez zmniejszenie stosunku flegmy. Poza tym destylacja azeotropowa może służyć do rozdzielania składników mieszanek o tych samych lub zbliżonych do siebie temperaturach wrzenia. Nie ulega wątpliwości, że destylacja azeotropowa i podobne metody przyczynią się do wykrycia i wyodrębnienia niejednego jeszcze cennego dla dalszej przeróbki składnika smoły surowej.

Literatura

1. H. H. Lowry, Chemistry of Coal Utilization, New York-London 1945
2. H. Trefny, Erdoel u. Kohle, **26**, 768 (1942)
3. W. Świętosławski, Metody oczyszczania związków organicznych, Chemia i Technika t. IV, PWT Warszawa 1949.
4. W. Świętosławski, B. Penkala i H. Kulczycka Przem. Chem. (29)6, 591 (1951)
5. J. R. Anderson, Ind. Eng. Chem., **37**, 541, 1052 (1945)
6. W. Mathes, Brennst. Chem., **32**, 69 (1951)
7. R. H. Well, J. M. Harrison, L. Berg, Ind. Chem., Ind. Edit., **36**, 871 (1944)
8. L. H. Horsley, Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit., **19**, 508 (1947)
9. M. Lecat, Tables Azeotropiques, Paris 1949
10. H. G. Franck, Z. ang. Chem., **63**, 262 (1951)
11. H. G. Franck, Brennst. Chem., **32**, 198, 199 (1951)
12. E. A. Coulson, J. I. Jones, J. Soc. Chem. Ind., **65**, 169 (1946)
13. W. Świętosławski, Metody rozdzielania i oczyszczania substancji, PZWS Warszawa 1950
14. A. G. Lindstone, I. Chem. Soc., (1944), 241
15. I. J. Jones, J. Soc. Chem. Ind., **69**, 99 (1950)

Wydajność pracy to w ostateczym wyniku rzecz najważniejsza, najglówniejsza dla zwycięstwa nowego ustroju społecznego

L e n i n

Notatka informacyjna o chłodzeniu koksu

W komunikacie nr 1 Centralnego Laboratorium Koksochemicznego, B. Kalinowski i A. Grossman omawiają wpływ suchego chłodzenia na wskaźniki wytrzymałości i ścieralności koksu.

Zainteresowanie metodami suchego chłodzenia koksu wynika przede wszystkim z chęci wykorzystania ciepła zawartego w rozżarzonym koksie wypychanym z komór, które jest bezużytecznie tracone podczas normalnie stosowanego gaszenia koksu wodą. Za dodatkową korzyść suchego chłodzenia można uważać uniknięcie zawartości wody w koksie, która (szczególnie gdy jej ilość jest nadmierna) stanowi balast zarówno podczas transportu jak i użytkowania koksu.

Wydaje się ponadto prawdopodobne, że suche chłodzenie koksu może wpływać dodatnio na jego jakość. Nagłe zetknięcie się rozżarzonego koksu ze strumieniem wody gaszącej powoduje zapewne tworzenie się i pogłębianie szczelin. Usunięcie tego czynnika w procesie suchego chłodzenia powinno przynieść pewną poprawę własności mechanicznych koksu. Wzmianki spotykane w literaturze są jednak pod tym względem dość rozbieżne. Nikt wprawdzie nie zauważył, by suche chłodzenie wpływało ujemnie na jakość koksu, niektórzy jednak wyrażają opinię, że nie ma wyraźnej różnicy między wytrzymałością i ścieralnością koksu gaszonego wodą a koksu sucho chłodzonego. Inni natomiast stwierdzają wyższą wytrzymałość lub lepszą szczelinowatość koksu pochodzącego z instalacji suchego chłodzenia.

Przyczyną tych rozbieżności może być rozmaity stopień szkodliwości gaszenia wodnego w zależności od rodzaju i struktury badanego koksu. Aby zorientować się w przybliżeniu, jaki byłby wpływ suchego chłodzenia na jakość kokсів krajowych, wykonano kilkanaście oznaczeń w trzech koksozniach. Ponieważ w Polsce nie ma dotychczas instalacji przemysłowej do suchego chłodzenia, użyto do doświadczeń urządzenie prowizoryczne umożliwiające schłodzenie próbki koksu bez dostępu powietrza i bezpośredniego zetknięcia się z wodą, którą doprowadzano przepowowo.

Porównanie wyników bębnowania próbek koksu schłodzonego w taki sposób ze wskaźnikami wytrzymałości i ścieralności równoległych próbek gaszonych normalnie dowodzi, że:

a) Wytrzymałość jest o 2 — 9% wyższa dla koksu sucho chłodzonego. Fakt ten można w naszych warunkach uważać za niewątpliwą, gdyż był stwierdzony we wszystkich oznaczeniach. Jakkolwiek ilość wykonanych prób nie była dostateczna aby uogólniać obserwacje, wydaje się, że różnica wskaźników wytrzymałości jest mniejsza w przypadku koksu bardziej wytrzymałego, który istotnie może być mniej podatny na szkodliwe działanie gaszenia wodą. Być może, że właśnie autorzy, którzy badali koksy bardzo wytrzymałe, nie stwierdzili wyraźnych różnic.

b) Sposób gaszenia koksu nie wpływa na zdecydowanie na jego ścieralność; różnice oznaczeń porównawczych nie przekraczały $\pm 1\%$.

Kwasy sulfonowe z węglowodorów syntezy Fischera-Tropscha

J. Kowalski i H. Weghofer

Kwasy sulfonowe z węglowodorów alifatycznych i cykloalkanów można otrzymać przez katalityczne działanie chlorowców, przede wszystkim chloru. Stosowane ilości chloru leżą przeważnie w granicach 0,05—5%. Zamiast węglowodorów można użyć ich pochodnych zawierających grupy funkcyjne. Celem wyodrębnienia produktów sulfonowych dodaje się do produktów reakcji małe ilości (2—5%) wody lub związków organicznych zawierających grupy hydroksylowe. Oczyszczanie kwasów sulfonowych przeprowadza się przez działanie małymi ilościami środków utleniających.

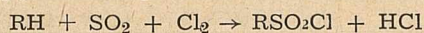
Сульфокислоты из алифатических и алициклических соединений можно получить каталитическим действием галогенов, прежде всего хлора. Применяемое количество хлора находится в пределах 0,05 — 5%. Вместо углеводородов можно применять их производные, содержащие функциональные группы. Выделение сульфонированных продуктов производится прибавлением к продуктам реакции небольшого количества (2 — 5%) воды или органических веществ, содержащих гидроксильные группы. Очищение сульфокислот производится действием небольшого количества окислительных средств.

Sulphoacids of aliphatic and alicyclic hydrocarbons are obtained in presence of halogens, especially chlorine, acting as a catalyst. The range of quantity of chlorine is 0,05—0,5 per cent. Instead of hydrocarbons their derivatives with functional groups may be used. To separate products of sulphonation small quantities of water (2—5 p.c.) or organic compounds with hydroxyl groups have been added. Purification of sulphoacids using small quantities of oxidizing substances has been carried out.

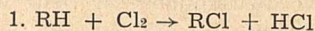
Jak wiadomo, w ramach chemicznego wykorzystania produktów syntezy Fischera-Tropscha przeróbka frakcji wrzącej w granicach 230—320 °C odgrywa ważną rolę. Przy pomocy SO_2 i Cl_2 w obecności promieni ultrafioletowych przerabia się tę frakcję na tzw. mersole,

mersolaty itp., czyli środki zwilżające i mydła.¹⁾ Produkcja ich wynosiła w Niemczech podczas wojny ca 50 000 t rocznie.

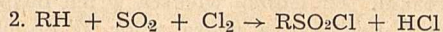
Przebieg procesu odpowiada sumarycznemu równaniu



W procesie tym chlor może reagować z nasyconymi węglowodorami bezpośrednio według równania



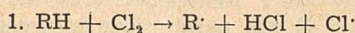
stwarzając niepożądane chlorki węglowodorów, albo w myśl równania.



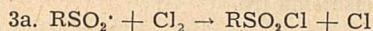
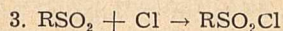
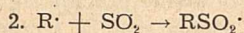
Produkty typu RSO_2Cl są zasadniczym celem procesu.

Rola promieni ultrafioletowych polega na sterowaniu podanych reakcji 1 i 2 w kierunku równania 2, czyli produkcji sulfochlorków. W praktyce nie osiąga się wyłącznie przebiegu reakcji w pożądanym kierunku. Teoretyczny stosunek $\text{SO}_2:\text{Cl}$ wynosi w czystych sulfochlorkach 1:0,57. W przemyśle natomiast wytwarza się zwykle produkt o stosunku 1:0,7.

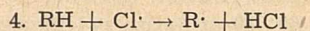
Przebieg reakcji procesu odpowiada, jak się wydaje, reakcji łańcuchowej. Pierwotną reakcją jest rozszczepienie cząsteczki Cl_2 na aktywne atomy Cl według równania:



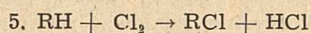
Dalsza reakcja następuje jak podano pod 2, 3 i 3a:



Aktywny Cl reaguje dalej z węglowodorami według równania:



Po czym powtarzają się przeważnie reakcje według równań 2, 3a i 4. Chodzi więc o reakcje łańcuchowe. Jako uboczna reakcja następuje wytwarzanie chlorków węglowodorów według równania:



W literaturze podaje się często, że już ślady tlenu hamują w wysokiej mierze wytwarzanie sulfochlorków. Za przyczynę działania hamującego uważa się zmniejszenie intensywności względnie zanik reakcji według równania 2. Z drugiej strony wiemy z literatury, że tlen hamuje również chlorowanie węglowodorów. Zachodzi więc pytanie, czy działanie hamujące jest jednakowo silne przy obu reakcjach. Jeżeli nie, to czy istnieje zakres koncentracji tlenu, w którym reakcja chlorowania 5. jest silniej zahamowana i czy można wpłynąć na wydajność reakcji tworzenia się sulfochlorków. Ponadto zachodzi pytanie, czy jest możliwe wykonanie procesu sulfochlorowania bez zastosowania promieni ultrafioletowych, jedynie przez odpowiednie sterowanie reakcji przy pomocy tlenu.

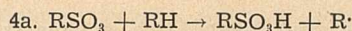
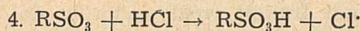
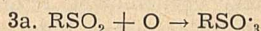
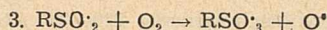
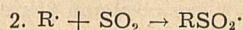
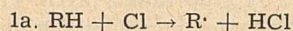
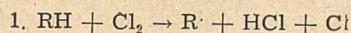
Przy badaniu wpływu różnych stężeń tlenu na przebieg reakcji udało się odnaleźć taki zakres stężeń, w którym i bez promieni ultrafioletowych można wykonać sulfochlorowanie z pożądanym wynikiem. Potrzebna zawartość tlenu w chlorze wynosi około 0,5% (niemieckie zgłoszenie patentowe nr Sch. 127 277, 126 875). Zamiast tlenu można też stosować ozon. Stosunek $\text{SO}_2:\text{Cl}$ w otrzymywanych produktach zależy od materiału wyj-

ściowego i reakcji waha się od 1:0,64 do 1:0,74 w optymalnym zakresie pracy. Przy sterowaniu sulfochlorowania przez tlen w obecności promieni ultrafioletowych można osiągnąć stosunek od 1:0,6 do 1:0,64.

Przy opisanych doświadczeniach (bez światła ultrafioletowego) stwierdzono, że na dnie naczyń reakcyjnych osadzały się po pewnym czasie ślady czarnej cieczy. Badania tej substancji wykazały, że były to kwasy sulfonowe wytwarzane widocznie przez reakcję uboczną. Wytwarzanie kwasów sulfonowych z węglowodorów nasyconych przy pomocy SO_2 i O_2 w obecności promieni ultrafioletowych było znane. Bez promieni ultrafioletowych natomiast według danych z literatury tworzenie kwasów sulfonowych nie następuje. (Własne doświadczenia z zastosowaniem promieni ultrafioletowych wykazały, że reakcja taka może nastąpić w korzystnych warunkach, ale nie może być wykorzystana w skali technicznej).

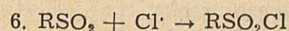
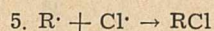
Z opisanych obserwacji wnioskowaliśmy, że chlor podobnie jak promienie ultrafioletowe katalizuje utlenianie pierwotnie wytwarzanych grup $\text{RSO}_2\cdot$. Jeżeli nasz wniosek był słuszny, to w obecności dosyć dużych ilości tlenu powinno nastąpić zwiększenie wydajności kwasów sulfonowych, a więc reakcja uboczna stałaby się reakcją główną. Rzeczywiście badania w tym kierunku (nasycone alkany + $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ w obecności śladów chloru) potwierdzały nasze przypuszczenia.

Przebieg reakcji można sobie wyobrazić wg następujących równań:



Jak stwierdzono, w procesie powstaje wolny kwas solny, co wskazuje na to, że pierwszą reakcją jest tworzenie wolnych rodników przy równoczesnym powstawaniu wolnego chloru i kwasu solnego. Wytwarzanie kwasów sulfonowych zachodzi dalej również bez dalszego dodatku chloru. Jest to możliwe, o ile wytworzony zgodnie z równaniem 4. chlor reaguje z węglowodorami wg reakcji 1.; wytwarzany w ten sposób łańcuch reakcyjny regeneruje stale potrzebny do procesu chlor. Drugą alternatywą jest przebieg reakcji według równań: 1., 1a., 2., 3., 3a., i 4a. W tym przypadku dodatek chloru jest potrzebny tylko początkowo do wytworzenia wolnych rodników; przy wiązaniu SO_2 i utlenianiu powstaje z rodników składnik $\text{RSO}_3\cdot$, który przez reakcję z węglowodorami regeneruje dalsze wolne rodniki wytwarzając przy tym kwasy sulfonowe.

W reakcji ubocznej ma miejsce tworzenie się chlorków i sulfochlorków wg równań:



Całkowite uniknięcie tych reakcji nie było możliwe w naszych doświadczeniach. Produkty chlorowane, tworzące się wg równania 5. występowały w ilości ok. 6%.

Ilość chloru (lub innych chlorowców) potrzebnego do reakcji 2a. dla zainicjowania reakcji zależy od materiału wyjściowego i od warunków reakcyjnych. Jeśli chodzi o materiały wyjściowe, to główną rolę odgrywa wielkość cząsteczek i przynależność grupowa (alkany o łańcuchach prostych, rozgałęzione lub cykloalkany). Zanieczyszczenia mogą hamować w znacznym stopniu przebieg reakcji lub powodować zwiększenie zapotrzebowania chloru. Przy zmianie warunków reakcji decydujące znaczenie ma wpływ temperatury i ciśnienia. W ramach naszych badań stwierdziliśmy możliwość przebiegu reakcji przy ilościach 0,01 — 15% obj. chloru. W przeważającej ilości doświadczeń wystarczyło 0,05%—5% dla zainicjowania reakcji i osiągnięcia wystarczającej dla techniki szybkości reakcji. Ilość potrzebnego chloru i zakres działania trzeba w każdym przypadku starannie oznaczyć.

Chlorowce stosowane w ilościach poniżej i powyżej zakresu reakcyjnego nie działają w pożądanym kierunku lub są bezskuteczne. Ponadto stosowanie ilości powyżej właściwego zakresu reakcyjnego hamuje nawet proces. Przy węglowodorach parafinowych o granicach wrzenia 220—320 °C (wolnych od olefinów) otrzymanych z kobaltowej syntezy średniociśnieniowej stosowaliśmy zwykle 0,4—0,7% chloru.

Materiałami wyjściowymi mogą być nie tylko nasycone węglowodory alifatyczne lub cykloalkany lecz również ich pochodne, np. alkohole, etery, aldehydy itp. Grupy funkcyjne zostają zachowane podczas reakcji bez zmiany. Szybkość reakcji zależna jest od wielkości cząsteczek, ich budowy i od grup funkcyjnych. Przy prostych łańcuchowych węglowodorach parafinowych (np. przy heptanie) uzyskaliśmy w 40 °C bez ciśnienia 8-krotnie większą szybkość reakcji aniżeli przy użyciu węglowodorów parafinowych o granicach wrzenia 220—320 °C otrzymanych z kobaltowej syntezy ciśnieniowej. Przez stosowanie wyższego ciśnienia do 15 at można było skrócić czas reakcji tej samej frakcji węglowodorów do 25% czasu pierwotnego.

Wprowadzenie grup funkcyjnych zmienia szybkość reakcji. W obecności wolnych grup karboksylowych szybkość reakcji zmniejsza się tak znacznie, że może być korzystne zastąpienie tej grupy np. przez grupę estrową. Tablica 1 przedstawia różnice w szybkości reakcji w tych samych warunkach sulfonowania przy 40 °C bez ciśnienia i przy stosowaniu mieszanki gazowej składającej się z 2 części SO₂, części powietrza i 0,1 części Cl₂ w zależności od grup funkcyjnych. Produkty końcowe

Tablica 1

Wyniki sulfonowania w zależności od grup funkcyjnych

materiał wyjściowy	czas sulfonowania godz.	zawartość S w materiale końcowym
propanol	14	17,02 %
alkohole z kobaltowej syntezy średniociśnieniowej o granicach wrzenia 126 — 167 °C	14	17,3 „
octan amylu	26	14,3 „
metyletyloketon	13	9,8 „
utleniony kogazyn/220—320 °C, liczba zmydlenia 71, liczba kwasowa 23,4	24	8,4 „
ten sam materiał wyjściowy po wyodrębnieniu wolnych kwasów	14	15,2 „

zawierały oprócz niezmienionego materiału wyjściowego praktycznie tylko kwasy monosulfonowe. Nieznaczna zawartość kwasów dwusulfonowych była we wszystkich przypadkach ta sama.

Obecność węglowodorów nienasyconych np. olefin nie przeszkadza, o ile ich zawartość nie przekracza 15%; szybkość reakcji jest jednak większa w ich nieobecności. Węglowodory nienasycone wiążą chlor aż do nasycenia wiązań podwójnych, a wytwarzanie kwasów sulfonowych następuje dopiero po zakończeniu tej reakcji, względnie po daleko idącym nasyceniu chlorem.

W zasadzie nie ma znaczenia pochodzenie stosowanych węglowodorów. Przeróbka węglowodorów z syntezy Fischera-Tropscha daje jednak pewne korzyści, ponieważ stanowią one jednolity materiał, praktycznie wolny od zanieczyszczeń. Ilość atomów węgla w stosowanych węglowodorach jest nieograniczona. Celem otrzymania środków do prania wychodzimy jednak przeważnie z węglowodorów zawierających powyżej 8 atomów C do ca 20 atomów C. Gazowe lub stałe produkty wyjściowe przetwarzają się za pomocą odpowiednich rozpuszczalników.

Granice temperatury wahają się w szerokim zakresie. Temperatury 100 °C nie należy jednak przekraczać. Im niższa jest stosowana temperatura, tym lepsze produkty końcowe. W temperaturze pokojowej szybkość reakcji jest już dość znaczna. Przeważnie pracuje się w zakresie temperatur od 20—60 °C. Dolna granica temperatury reakcji wynosi od około 0° do 10 °C, zależnie od materiału wyjściowego, ciśnienia itp.

Jak już wyżej widzieliśmy, reakcja sulfonowania w obecności chloru jest wrażliwa na ciśnienie, a szybkość reakcji wzrasta ze wzrostem ciśnienia. Na ogół wystarcza już nieznaczne podwyższenie ciśnienia do 2—15 at; przy ciśnieniu około 60—80 at dalsze zwiększanie ciśnienia nie odgrywa już roli. Przy prowadzeniu reakcji pod ciśnieniem można osiągnąć dalsze zwiększenie szybkości reakcji przez dodatek SO₂ w jednorazowej dawce na początku przeróbki. Ilość doprowadzonego SO₂ powinna wynosić co najmniej 1/2 mola w przeliczeniu na wsad. Stosowanie większych ilości np. 1/2 mola i więcej, tzn. nadmiaru SO₂ jest korzystne, ponieważ reakcja w tych warunkach przebiega szybciej. Dodawanie katalitycznej ilości chloru powinno odbywać się również w jednej dawce na początku reakcji. Korzystne jest natomiast wprowadzanie tlenu stopniowo odpowiednio do zużycia. W ten sposób można sterować szybkością reakcji oraz przerwać proces w pożądanym momencie mimo nadmiaru SO₂. Osiągnięte przez to zwiększenie szybkości reakcji względnie wydajności jest znaczne i wzrasta zależnie od materiału wyjściowego i warunków pracy do 2—4-krotnej ilości.

Kwasy sulfonowe otrzymane znanymi sposobami lub wyżej opisaną metodą mają barwę brunatną, a nawet czarną. Dla dalszej przeróbki zabarwienie to jest poważną wadą. W naszych pracach nad wyodrębnieniem substancji barwiących mogliśmy stwierdzić, że są to małe ilości czarnych produktów, które ulegają szybko utlenianiu już przy niskich temperaturach. Między zakresem temperatur, w których zachodzi ich utlenianie a zakresem działania tlenu na kwasy sulfonowe lub ich sole istnieje znaczna rozpiętość. Można wykorzystać tę własność celem otrzymywania jasnożółtych lub praktycznie bezbarwnych kwasów sulfonowych oraz ich soli. Równocześnie poprawia się wybitnie zapach kwasów sulfonowych, który po ich utlenieniu jest przyjemny. Dla przeprowadzenia reak-

cji utleniania nie jest konieczne wyodrębnienie kwasów z produktów reakcji. Jako środki utleniające można stosować przyjęte w technice do tego celu materiały jak H_2O_2 , KMnO_4 , O_3 , podchloryny itp., o ile nie działają one niszcząco jak np. zgęszczony kwas azotowy. Szczególnie dobrze nadają się do tego procesu możliwie świeże ługi bielące typu podchlorynowego. Jako zakres temperatury wchodzi w rachubę — 10 do 50°C , przede wszystkim 15 do 35°C . Odwadnianie kwasów sulfonowych (lub ich soli) oraz usuwanie innych domieszek (materiałów wyjściowych itp.) powinno odbywać się przy możliwie niskich temperaturach, nie powyżej 40°C . Wyższe temperatury powodują ponownie ściemnienie.

Przy produkcji kwasów sulfonowych (bez względu na metodę produkcji) oddzielenie produktów reakcji od nieprzereagowanych węglowodorów następuje trudności, przede wszystkim przy stosowaniu do reakcji węglowodorów o dłuższych łańcuchach, które są wysoko cenione właśnie wskutek szczególnie wartościowych właściwości kwasów z nich otrzymanych. Tylko część kwasów sulfonowych oddziela się podczas procesu na dnie naczynia reakcyjnego, reszta pozostaje w stanie emulsji (wzgl. w roztworze) w węglowodorach. Przy wyodrębnianiu kwasów przez neutralizację powstają emulsje trudne do przerobienia, gdyż potrzebna jest duża ilość rozpuszczalników, których wtórna destylacja wymaga znacznego nakładu pracy i aparatury.

W pracach naszych stwierdziliśmy, że oddzielanie kwasów od węglowodorów udaje się bardzo szybko i jest dokładne o ile stosuje się dodatek małych ilości substancji organicznych o grupach hydroksylowych, najlepiej alkoholów lub nawet wody. Potrzebne ilości wynoszą 1—10%, zwykle 2—5%. Ilość potrzebnego dodatku zależy od długości łańcuchów w stosowanych węglowodorach oraz od stopnia przereagowania. Właściwą ilość trzeba ustalić dokładnie na drodze doświadczeń. Już przy małym nadmiarze pozostają bowiem węglowodory w kwasach sulfonowych, co przeszkadza przy ich dalszej przeróbce. Dodatek wymienionych alkoholów itp. może też nastąpić podczas procesu wytwarzania kwasów sulfonowych. Dobre oddzielenie kwasów osiągnięte w ten sposób umożliwia prowadzenie w sposób ciągły procesu wytwarzania kwasów sulfonowych.

Część doświadczalna

1. Do wyłożonego ołowiem i zaopatrzonego w mieszkadło autoklawu o pojemności 0,8 l wlewa się 300 g węglowodorów parafinowych z kobaltowej syntezy średniociśnieniowej Fischera-Tropscha (po usunięciu składników nienasyconych) i doprowadza się 50 g SO_2 i 1,5 g Cl_2 (= 0,5%) a następnie wprowadza się N_2 do momentu osiągnięcia ciśnienia 8 at. Z kolei wprowadza się O_2 podnosząc ciśnienie do 15 at. Zawartość autoklawu ogrzewa się do temperatury 45°C stale mieszając, przy czym następuje zaraz reakcja odznaczająca się spadkiem ciśnienia. Tlen doprowadza się w miarę jego zużywania tak, aby utrzymać stałe ciśnienie. Po 3 godzinach przerywa się reakcję. Po przeróbce produktów reakcji otrzymuje się 76 g soli sodowej kwasów sulfonowych.

2. Przy zachowaniu warunków reakcji jak w doświadczeniu 1, jednak w obecności 100 g SO_2 ilość zaabsorbowanego tlenu wynosi po 3 godzinach 12 g. Po przeróbce

produktów reakcji otrzymuje się 112 g soli sodowej kwasów sulfonowych.

Jak widać z podanych liczb reakcję przerywano przed zupełną przemianą wsadu na kwasy sulfonowe. Taki sposób pracy jest konieczny dla otrzymywania monokwasów. Na ogół powinno się przeprowadzać reakcję tylko do przereagowania 30—60% materiałów wyjściowych.

Stosowanie tlenu w rozcieńczeniu z gazami obojętnymi prowadzi do znacznie jaśniejszych, a więc i bardziej wartościowych produktów końcowych.

3. Do 100 g kwasów sulfonowych (otrzymanych w postaci czarnej gęstej cieczy przez równoczesne działanie SO_2 i O_2 na heksan przy naświetlaniu promieniami ultrafioletowymi) dodaje się 5 części ługu bielącego otrzymanego przez działanie chloru na 10% ług sodowy. Mieszanina ogrzewa się przez następującą reakcję utleniania do 40°C i temperaturę tę utrzymuje się przez ewentualne chłodzenie. Ciecz rozjaśnia się wkrótce, a po 30 minutach mieszanina jest praktycznie bezbarwna. Następnie neutralizuje się ługiem sodowym przy równoczesnym chłodzeniu w temperaturze nie przekraczającej 35°C . Z zubożonej cieczy odparowuje się wodę w próżni w 35°C . Otrzymany produkt stanowi żółtą masę.

4. Do 100 g brunatnoczarnych kwasów sulfonowych o granicach wrzenia $230\text{—}325^\circ\text{C}$ (otrzymanych z frakcji węglowodorów średniociśnieniowej syntezy kobaltowej Fischera-Tropscha przez działanie SO_2 i powietrza w obecności chloru) dodaje się 1,5 części KMnO_4 i utrzymuje się ciecz w temperaturze 40°C aż do odbarwienia do barwy jasnożółtej. Następnie rozcieńcza się wodą, wytrąca mangan ługiem i sączy. Roztwór soli kwasów sulfonowych odwadnia się w próżni w 40°C . Pozostaje żółta masa soli kwasów sulfonowych.

5. Do 100 g ciemnych kwasów sulfonowych (otrzymanych z butanolu w sposób opisany w doświadczeniu 1.) dodaje się 10 części wody chlorowej i wytrąca w temperaturze nie przekraczającej 35°C aż do odbarwienia na jasnożółty kolor. Po neutralizacji ługiem i odwodnieniu w tej samej temperaturze otrzymuje się sole kwasów sulfonowych w postaci jasnożółtej masy.

6. Do 100 części mieszaniny kwasów sulfonowych i węglowodorów (otrzymanych z frakcji $230\text{—}320^\circ\text{C}$ średniociśnieniowej syntezy kobaltowej Fischera-Tropscha przez działanie SO_2 i powietrza przy aktywowaniu chlorem) dodaje się 3 części wody. Następuje natychmiastowe rozwarstwienie cieczy. Na dnie naczynia osadzają się kwasy sulfonowe wolne od węglowodorów.

7. Do 100 części produktu (otrzymanego z tego samego materiału wyjściowego przez działanie SO_2 i powietrza i przy działaniu promieni ultrafioletowych) dodaje się 5 części metanolu. Wkrótce następuje rozwarstwienie pierwotnie mętnej i brunatnej cieczy. Oddzielone kwasy sulfonowe osiadają na dnie naczynia. Są one wolne od węglowodorów wyjściowych i zawierają tylko metanol, który usuwa się następnie w próżni.

Literatura:

1. Asinger, Ber. 45, 34, 656, 660, 664, 668, 1247 (1942); 47, 73, 191 (1944).

Nowa metoda produkcji fenolu i acetonu z benzenu i propylenu

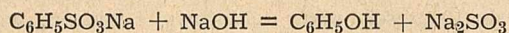
H. Osmólski

Nieprzerwany i postępujący z roku na rok rozwój przemysłu mas plastycznych i innych preparatów organicznych pociąga za sobą zagadnienie zaspokojenia wzrastającego zapotrzebowania na fenol. Dotychczasowe źródło fenolu — smoła węglowa, w której zresztą występuje on w ilościach niewielkich (od 0,2 do 1% w zależności od rodzaju węgla i sposobu jego destylacji) jest już nie wystarczające dla pokrycia wszystkich potrzeb przemysłu tworzyw sztucznych, który obecnie zużywa 75% światowej produkcji fenolu.

I u nas w Polsce problem fenolu jest szczególnie ważny ze względu na wzrastającą produkcję włókien syntetycznych, tworzyw, żywic fenolowo-formaldehydowych, preparatów farmaceutycznych itp. W związku z tym w ramach Planu 6-letniego przewidziane są w Polsce nowe fabryki fenolu syntetycznego. Obok fenolu produkowanego starym sposobem ze smoły węglowej, syntetyczny fenol otrzymywany z benzenu od paru dziesiętków lat zaspokaja już potrzeby przemysłu chemicznego.

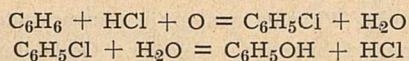
Dotąd znane były dwie metody przerobu benzenu na fenol: jedna z nich polega na sulfonowaniu benzenu, druga — na chlorowaniu, względnie traktowaniu go kwasem solnym.

A. Sulfonowanie. Na pary benzenu działa się rozpylonym kwasem siarkowym w temperaturze 100—120°. Utworzony w tych warunkach kwas benzenosulfonowy jest zobojętniany węglanem sodu, przy czym wydzielą się dwutlenek węgla. Benzenosulfonian sodu stapia się dalej z 25—30% nadmiarem sody kaustycznej w temperaturze 300—340°. Reakcja przebiega podług poniższego równania:



Surowy fenol traktuje się kwasem siarkowym i oczyszcza drogą destylacji z parą wodną.

B. Działanie na benzen związkami chloru. Znane są tu dwie metody. Według sposobu Dow Chemical Co benzen poddaje się najpierw chlorowaniu i otrzymany chlorobenzen przeprowadza się w fenol w autoklawie pod zwiększonym ciśnieniem w temp. 340—360° w obecności NaOH. Fenol surowy oczyszcza się na drodze destylacji. W metodzie Raschiga benzen i kwas solny reagują ze sobą w fazie gazowej w obecności powietrza i katalizatora (wodorotlenek glinu + sole miedzi). Otrzymany w tych warunkach chlorobenzen hydrolizuje wobec katalizatora w temp. około 450° i daje fenol. Proces Raschiga przebiega w sposób następujący:

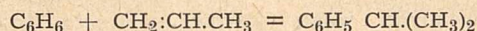


Uwolniony w drugim stadium reakcji kwas solny zawraca do procesu, fenol zaś jest ekstrahowany benzenem, po czym ten ostatni oddzielany jest od fenolu drogą destylacji frakcjonowanej. Opisane powyżej procesy otrzymywania fenolu z benzenu wymagają dwóch zasadniczych surowców: kwasu siarkowego i chloru, których brak coraz silniej daje się odczuwać. Właśnie kryzys siarki i chloru

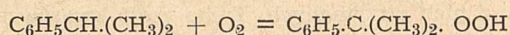
w krajach anglosaskich przyczynił się do opracowania metody produkcji fenolu bez stosowania tych deficytowych surowców.

Proces, o którym mam zamiar dalej pisać, przebiega w trzech kolejnych stadiach:

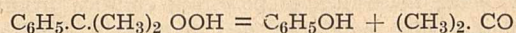
1. Benzen poddawany jest alkielowaniu (wobec odpowiedniego katalizatora) za pomocą propylenu w celu otrzymania kumenu (izopropylbenzen):



2. Kumen poddaje się utlenianiu gazami zawierającymi tlen i otrzymuje się hydronadtlenek kumenu:



3. Hydronadtlenek kumenu rozpada się w kwaśnym środowisku tworząc fenol i aceton:



Powyższa metoda ma tę cenną zaletę, że nie wymaga specjalnej czystości surowców: benzenu i propylenu. Można z powodzeniem użyć do reakcji mieszaniny węglowodorów aromatycznych o zawartości np. 10% benzenu, lub gazowej mieszaniny węglowodorów nasyconych i nienasyconych o zawartości tylko 10% propylenu. Daje to możliwość stosowania bezpośredniego mieszanin otrzymywanych przy krakowaniu ropy naftowej. Trzeci surowiec tlen też jest łatwo dostępny, zwłaszcza, że można zamiast niego użyć powietrza. Drugą zaletę metody stanowi możliwość otrzymania obok fenolu bardzo cennego związku — acetonu.

Trzeba tutaj podkreślić, że dwa produkty przejściowe występujące w tym procesie: kumen i hydronadtlenek kumenu są związkami, które mają wielkie znaczenie w innej gałęzi techniki. Kumen stanowi cenny składnik wysokooktanowych paliw lotniczych, wobec czego opracowano już cały szereg metod jego produkcji zanim znalazł on zastosowanie do produkcji fenolu i acetonu. Hydronadtlenek kumenu jest ze swej strony ważnym związkiem w fabrykacji syntetycznego kauczuku, gdyż w jego obecności kopolimeryzacja butadienu i styrenu przebiega na zimno (system Redox). Zalety wyżej opisanej metody sprawiły, że uruchamiane już są liczne zakłady dla realizowania jej na szeroką skalę techniczną.

Otrzymywanie kumenu

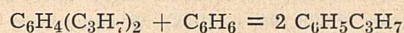
Wspomniano uprzednio, że pierwszym stadium produkcji fenolu jest otrzymanie kumenu drogą alkielowania benzenu propylenem. Alkielowanie przeprowadza się w fazie gazowej albo ciekłej przy pomocy katalizatorów. Należy nadmienić, że w dziedzinie alkielowania benzenu propylenem w fazie ciekłej w obecności kwasu fosforowego nasyconego fluorkiem boru BF_3 wiele nowego wniosły prace badaczy radzieckich Pauszkina, Tonczewa i Sergajewa^{1,2}). Aparatura potrzebna do przeprowadzenia procesu jest na ogół prosta. Niezależnie od fazy, w której odbywa się reakcja, czystości surowców, ciągłego czy periodycznego procesu i rodzaju katalizatora, będzie się ona składała zawsze z trzech głównych części, a mianowicie: z reaktora i dwóch

kolumn destylacyjnych. W reaktorze (autoklaw, zbiornik z mieszadłem, wieża z wypełnieniem itp.) odbywa się właściwa reakcja alkilowania w obecności odpowiedniego katalizatora, po czym produkt reakcji przechodzi do pierwszej kolumny destylacyjnej, gdzie produkt alkilowania oddziela się od nieprzereagowanego benzenu zawracanego z powrotem do procesu. W kolumnie produkt otrzymany rozdziela się ostatecznie na kumen (temp. wrzenia 153°) i wyżej wrzącą frakcję, która stanowi mieszaninę dwuizopropylobenzenu i wyższych podstawionych pochodnych benzenu. Sprawa znacznie się komplikuje pod względem aparatury, gdy:

1. stosowany surowiec ma niską zawartość benzenu,
2. stosowane gazy są ubogie w propylen,
3. utworzony w toku reakcji związek polialkilowany wykorzystuje się do przemiany na monoalkilowany (kumen),
4. w procesie stosowany jest katalizator gazowy.

W pierwszym wypadku przy stosowaniu mieszaniny węglowodorów aromatycznych o zawartości np. 10% benzenu (pochodzącej z krakowania ropy naftowej) alkilowanie prowadzi się kolejno w dwóch reaktorach. W pierwszym odbywa się właściwa reakcja alkilowania w obecności kwasu fosforowego na podłożu krzemionkowym, po

czym w kolumnie destylacyjnej oddziela się lżejsze frakcje od związków polialkilowanych. Następnie polialkilowane związki przechodzą do drugiego reaktora, gdzie w obecności tego samego katalizatora i benzenu 90% zachodzi przemiana związku monoalkilowanego zgodnie z równaniem:

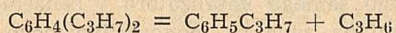


Z mieszaniny poreakcyjnej kumen wyodrębnia się drogą destylacji (pat. USA 2,396,683, r. 1946). W wypadku drugim, gdy stosuje się mieszaninę gazową węglowodorów nasyconych i nienasyconych o zawartości np. 10% propylenu, gazy przed wejściem do reaktora przechodzą przez wieże absorpcyjne w przeciwnym kierunku do strumienia benzenu, który odciąga z gazu przede wszystkim propylen i propan. Absorpcja zachodzi pod ciśnieniem 14 at, i w temperaturze 37—97°. Propan w czasie reakcji alkilowania nie łączy się z benzenem i może być usunięty z cieczy poreakcyjnej przez destylację przedwstępną (pat. USA 2,439,080, r. 1948). Lecz i propan może być wykorzystany do produkcji kumenu, a to przez redukcję do propylenu drogą dehydrogenacji wobec odpowiednich katalizatorów (Shell Devel. Co pat. USA 2,439,610, r. 1949). W przypadku trzecim mieszaninę poreakcyjną w kolumnie destylacyjnej rozdziela się na kumen i związek polialkilowany. Ten

L. p.	Czystość benzenu i propylenu	Katalizator	Rodzaj reakcji temp. ciśnienie i czas	Wydajn. procesu w % teor.
1	—	żel kr emowy + Al ₂ O ₃	ciągła, t. 121—232°C ciśn. 3,5—140 atmosfer	—
2	—	H ₃ PO ₄ + ziemia okrzemkowa	ciągła, temp. 204—260°C ciśn. 14—28 atmosfer	—
3	Gaz o zawart. 70% propylenu	żel krzemowy + Al ₂ O ₃	ciągła; temp. 148°C; ciśn. 28 atmosfer	—
4	Benzen 10—75%	H ₃ PO ₄ + ziemia okrzemkowa	ciągła; temp. 235—250°C ciśn. 17,5 atmosfer	—
5	—	AlCl ₃	periodyczna; temperat. 100°C; ciśn. 10,5 atm.; czas reakcji 3 minuty	41% do ben- zenu; 77% do propylenu zużytego
6	—	AlCl ₃ + C ₂ H ₅ Cl	periodyczna w autoklawie	61% do propylenu zużytego
7	—	H ₃ PO ₄ + BF ₃	periodyczna; temperat. 26—29°C; bez ciśnienia; czas r. 9 godz.	—
8	gaz o zawart. 95% propylenu	CH ₃ OH lub C ₂ H ₅ OH lub (CH ₃) ₂ CHOH + BF ₃	ciągła lub periodyczna; temp. 26—33°C; bez ciśnienia	65% do ben- zenu; 87% do propylenu zużytego
9	—	AlCl ₃ + ZnCl ₂	periodyczna w autokla- wie; temp. 125°C; czas r. 1,5 godz.	52% do benzenu zużytego
10	gaz o zawart. 25% pro- pylenu i niżej	H ₃ PO ₄ + ziemia okrzemkowa	ciągła; temp. 232—260°C; ciśn. 42 atm.; czas styku z katalizatorem 12 minut	75,3% do propylenu zużytego
11	benzen 90% propylen 10%	HF z małym dodatkiem BF ₃	ciągła; temp. 41—45°C; ciśn. 7—10,5 atm.; czas styku z katalizatorem 29—174 sekund	80—95% do benzenu; 60—85% do propylenu zużytego
12	—	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	ciągła; temp. 448°C ciśn. 105 atmosfer	68% do ben- zenu; 56% do propylenu zużytego

W sprawie bliższych danych dotyczących wyżej wymienionych patentów można porozumieć się z autorem artykułu (Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej — Warszawa, Al. Niepodległości 188, mgr inż. Henryk Osmólski).

ostatni po przejściu przez podgrzewacz i po wymieszaniu z parą wodną podlega krakowaniu wobec ziemi Fullera w temp. około 450°. Rozpad zachodzi wg równania:



Propylen wywiązany w czasie reakcji zawraca do procesu (pat. amer. 2,395,198, r. 1946). W czwartym i ostatnim przypadku (gdy stosuje się katalizator gazowy, np. fluorowódór) instalacja wymaga dodatkowych urządzeń, a mianowicie absorbera, w którym gazy uchodzące z reaktora uwalniają się od HF dzięki pochłonięciu go np. w benzofenonie (C_6H_5)₂. CO w temp. 70–100° (t. top. 48°) i desorbera, w którym benzofenon po podgrzaniu do 150–270° oddaje z powrotem HF (pat. USA 2,442,342, r. 1948). Załączona tabela podaje spis najważniejszych patentów dotyczących produkcji kumenu z oznaczeniem czystości surowców, wymiennieniem katalizatorów, rodzaju reakcji, jej temperatury, ciśnienia i czasu oraz wydajności procesu w procentach w stosunku do wydajności teoretycznej.

Otrzymywanie hydronadtlenku kumenu

Następną operację po otrzymaniu kumenu stanowi utlenienie go do hydronadtlenku kumenu. Ta reakcja może być przeprowadzona w obojętnym rozpuszczalniku, np. w ksylenie lub toluenie. Lepiej jest jednak przeprowadzać utlenianie w wodnej emulsji w podwyższonej temperaturze i w obecności emulgatora w rodzaju stearynianu sodu lub rycynianu sodu. Dalsze doświadczenia wykazały, że korzystniej jest nie prowadzić reakcji do końca lecz przerwać utlenianie kumenu w momencie, gdy tylko 25–50% kumenu przereagowało z tlenem. J. A. O'Connor³⁾ przeprowadza w sposób ciągły utlenianie kumenu czystym tlenem w reaktorze zaopatrzonym w mieszkadło i bełkotkę do tlenu. Proces przebiega w temperaturze 130°. Z reaktora produkty reakcji bez uprzedniego oddzielania nieprzereagowanego kumenu przechodzą do ostatniej fazy reakcji — rozkładu hydronadtlenku kumenu. W literaturze patentowej mamy tu przede wszystkim patenty brytyjskie Distillers Co. Z nich zgodnie z pat. 630,286 r. 1947 kumen utlenia się: 1) w układzie homogenicznym tlenem lub gazem zawierającym tlen w obecności ciężkiego metalu jako katalizatora w temp. 70–150°, 2) w układzie heterogenicznym — w środowisku alkalicznym (pH = 7.5–10.5) w temperaturze 80–120°. Np. wprowadza się tlen do mieszaniny 200 cm³ kumenu i 400 cm³ wodnego roztworu zawierającego 1,4 g stearynianu sodu i 5,3 g węglanu sodu. Reakcję prowadzi się w temp. 85°. Patent 646,102 r. 1948 zaleca utlenianie kumenu powietrzem w temp. 110–140°. Wreszcie pat. 653,761 r. 1948 podaje opis procesu utleniania kumenu w homogenicznej ciekłej fazie w temp. 120–125° przy stałym mieszanii i bez katalizatora za pomocą gazów o zawartości tlenu wyższej od 50%. Dla zapobieżenia ewentualnej eksplozji do przestrzeni gazowej reaktora wprowadza się bezpośrednio parę wodną. Ten sam skutek wywiera wprowadzenie strumienia pary wprost do cieczy (oddzielnie lub współprądowo z tlenem) tak jednak, aby zachować zawartość tlenu w gazach poniżej 50%. Zamiast pary wodnej można do reaktora wprowadzać odpowiednią ilość wody.

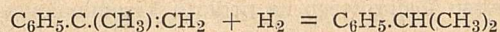
Otrzymywanie fenolu i acetonu

Według J. A. O'Connora mieszanina po reakcji utleniania kumenu, zawierająca hydronadtlenek kumenu, nieprzereagowany kumen, acetofenon i inne związki, przechodzi

do zbiornika wyłożonego ołowiem i zaopatrzonego w mieszkadło.

W zbiorniku tym następuje rozkład hydronadtlenku kumenu na fenol i aceton przez wymieszanie mieszaniny reagującej z rozcieńczonym kwasem siarkowym (10–25%) w stosunku: 1 cz. obj. mieszaniny na 2 cz. obj. H₂SO₄. Wodną warstwę zawraca się (po odstaniu w dekanterze) do reakcji, warstwę zaś oleistą kieruje się do kolumny z wypełnieniem, gdzie w przeciwnym kierunku do strumienia czystej wody produkt przemienia się i uwalnia od ostatnich śladów kwasu siarkowego. Następnie produkt surowy przechodzi do kolumny destylacyjnej dla oddzielenia acetonu. Ciecz z dna tej kolumny wprowadza się do próżniowego aparatu destylacyjnego i tu następuje rozdzielanie kumenu (z małą domieszką metylostyrenu) od mieszaniny fenolu i acetofenonu. Wreszcie w drugim próżniowym aparacie destylacyjnym następuje ostateczne oddzielenie fenolu od acetofenonu. Otrzymany fenol surowy oczyszcza się przez krystalizację.

Uwolniony przy pierwszej destylacji kumen może być zawrócony do reakcji pod warunkiem, że zawarty w nim metylostyren zostanie uprzednio uwodorniony do kumenu. Reakcja odbywa się w obecności niklu Raneya w temp. 100°:



Po uwolnieniu od domieszki metylostyrenu i śladów katalizatora (przez filtrowanie) kumen może być zawrócony do procesu.

J. A. Connor³⁾ przytacza w swej pracy następujące dane cyfrowe dotyczące produkcji fenolu i acetonu z kumenu.

Z 31 kg kumenu (z czego jednorazowo ulega utlenieniu 7,25 kg) i 2,35 kg tlenu otrzymuje się przejściowo 8,20 kg hydronadtlenku kumenu. Przez rozkład tego ostatniego powstaje 4 kg czystego handlowego fenolu i 2,70 kg acetonu. Jako produkt uboczny przy utlenianiu kumenu otrzymuje się acetofenon w ilości 2,70 kg.

Z patentów dotyczących zagadnienia otrzymywania fenolu przez rozkład hydronadtlenku kumenu, pat. bryt. Distillers Co 626095 r. 1947 zaleca przeprowadzanie rozkładu mieszaniny zawierającej hydronadtlenek kumenu przez ogrzewanie w temp. wrzenia z 1–10% roztworem kwasu siarkowego. Zamiast tego ostatniego można do rozkładu użyć kwasu octowego, fosforowego, solnego, p-toluenosulfonowego lub wymienniaczy jonowych, np. sulfonowanej żywicy fenolowo-formaldehidowej. Zgodnie z pat. bryt. 629429 r. 1947 można rozkładać hydronadtlenek kumenu roztworem kwasu siarkowego (10–70%) w temperaturze 40–80°. Hydronadtlenek wprowadza się do reakcji w roztworze kumenu. Czas reakcji zależy od stężenia kwasu siarkowego i zmienia się w granicach od 20 minut przy 55% kwasie do 3 godzin przy użyciu kwasu 25%. Ostatnio zastosowano do rozkładu hydronadtlenku kumenu zamiast kwasów siarczki metali alkalicznych lub ziem alkalicznych. W ich obecności reakcja przebiega w układzie heterogenicznym, przy czym 95% hydronadtlenku kumenu ulega rozkładowi na fenol i aceton.

Literatura

1. J. M. Pauszkin, A. B. Topcziew, *Ž. Prikl. Chim.* **21**, 1065 (1948).
2. A. B. Topcziew, J. M. Pauszkin, L. I. Siergajewa, *Dokl. A. N. SSSR*, **64**, 81 (1949).
3. J. A. O'Connor, *Chem. Engng.* **58**, 215 (1952).
4. G. A., *Rev. des prod. chim.* **55**, 245 (1952).
5. Anon., *Chemn. Ing. Technik*, **24**, 233 (1952).

Garbowanie skór jako problem fizykochemiczny

F. Chyżewski

Podkreślono różnorodność problemów fizykochemicznych spotykanych w przemyśle garbarskim. Zanalizowano krótko przebieg procesu garbowania za pomocą aldehydu mrówkowego, zasadowych soli chromowych oraz garbników roślinnych i podano fizykochemiczne podstawy procesu.

Подчеркнута разнородность физико-химических проблем в дубительной промышленности. Вкратце анализирован ход дубительного процесса при помощи формальдегида, основных солей хрома и растительных дубителей. Поданы физико-химические принципы процесса.

The manifold physico-chemical problems met in tanning industry have been underlined. A short analysis of tanning with the use of formaldehyde, basic chromium salts and vegetable tanning agents as well as the physico-chemical principles of the process have been given.

Wstęp

Jakkolwiek garbarstwo jest działem przemysłu, którego procesy produkcyjne mają charakter wybitnie chemiczny, nasi chemicy na ogół mało się nim interesują i to raczej negatywnie; dosyć powszechnie uważa się, że garbowanie skór nie stanowi odpowiedniej dziedziny działalności dla chemika o pewnych ambicjach twórczych lub badawczych. Wbrew temu przekonaniu współczesne garbowanie związane jest z ogromną ilością, niekiedy bardzo skomplikowanych i ciekawych, zagadnień fizykochemicznych. Niektóre z nich omówiono schematycznie w dalszej części artykułu.

Chemia skóry surowej

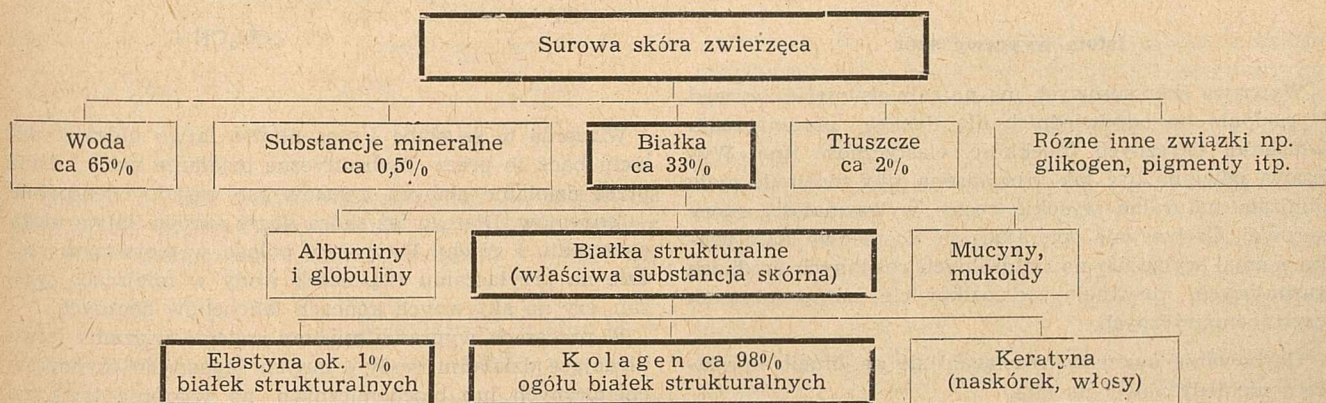
Skład chemiczny zwierzęcej skóry surowej podaje schemat przedstawiony na rysunku 1.

Zasadnicze własności kolagenu

Białka można uważać za naturalne polimery. Częsteczki białek stanowią długie łańcuchy, różniące się od cząsteczek polimerów syntetycznych większą ilością różnych elementów składowych. Podczas gdy syntetyczne polimery tworzą łańcuchy z jednego lub najwyżej paru rodzajów prostych cząsteczek, w białkach występuje zwykle około 20 różnych alfa-aminokwasów połączonych ze sobą wiązaniami peptydowymi ($-\text{COHN}-$).

Cząsteczki białek stanowią długie łańcuchy polipeptydowe, których ciężar waha się w zależności od ich rodzaju dosyć znacznie, a u białek skórnych wynosi przeciętnie około $17 \div 36\,000$.

Jak widać z schematu (rys. 1), główne miejsce wśród białek skóry zajmuje kolagen. Eadania chemiczne, fizyczne, przy pomocy promieni rentgenowskich, a ostatnio —

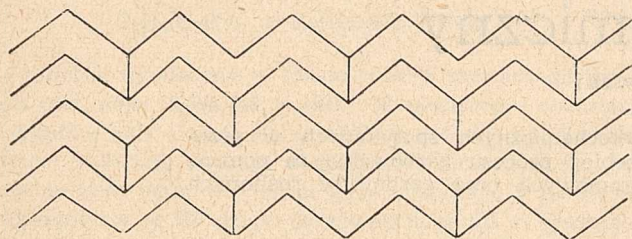


Rys. 1. Skład chemiczny skóry surowej.

Skóra surowa zawiera, jak widzimy, ponad 30% białek strukturalnych, które stanowią właściwą substancję skórotwórczą. Reszta składników musi być w procesach wyprawy usunięta niemal całkowicie za wyjątkiem wody, która pozostaje w skórze gotowej w ilości około 15%.

mikroskopu elektronowego wykazały, że składa się on z wydłużonych cząsteczek (łańcuchów), w których poszczególne człony aminokwasowe występują w stosunku do siebie pod pewnymi, ściśle określonymi kątami. Łańcuchy polipeptydowe powiązane są wzajemnie za pomocą

krótkich grup bocznych, sterujących z głównych podłużnych rdzeniów. Schematycznie przedstawia to rysunek 2.



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie układu cząsteczek i ich powiązanie w w kolagenie i innych białkach strukturalnych (włóknistych).

Dzięki uporządkowanej włóknistej, czyli, jak niekiedy mówimy, krystalicznej budowie kolagenu posiada on szereg własności cechujących nowoczesne masy plastyczne z syntetycznych polimerów. Jest on nierozpuszczalny w wodzie, odporny na rozciąganie (w stanie suchym posiada wytrzymałość na rozerwanie ca 700 kg/cm²), jest elastyczny, stosunkowo odporny na działanie rozcieńczonych roztworów kwasów i zasad oraz enzymów, które rozkładają go wprawdzie lecz znacznie wolniej niż białka rozpuszczalne.

Kolagen ogrzewany przez dłuższy czas w wodzie przechodzi w białko rozpuszczalne, tj. w żelatynę. Bliższe zbadanie wielkości cząsteczek żelatyny i ich składu wykazało, że różni się ona od kolagenu niemal wyłącznie tym, że długie łańcuchy polipeptydowe są w niej ułożone chaotyczne. Jednym słowem proces: kolagen → żelatyna polega na rozbiciu poprzecznych wiązań między poszczególnymi drobinami kolagenu. Wysuszona żelatyna nie posiada zupełnie własności kolagenu; jest ona krucha, wykazuje niską wytrzymałość na rozerwanie i rozpuszcza się w wodzie.

Skóra surowa składająca się z kolagenu jest miękka i wytrzymała mechanicznie, ulega natomiast w normalnych warunkach stosunkowo łatwo gniciu, a kompletnie wysuszona — twardnieje, co uniemożliwia jej stosowanie do wielu celów.

Istota wyprawy skór

Wyprawa skór surowych ma na celu usunięcie ich wad i nadanie im odpowiednich dla danego przeznaczenia własności fizycznych (miękość, elastyczność itp.). Wyprawa powinna być tak prowadzona, aby możliwie mało obniżała naturalne wysokie cechy wytrzymałości skóry surowej. Garbowanie opierające się do połowy XIX wieku niemal wyłącznie na naturalnych roślinnych środkach garbujących, rozwinęło się całkowicie na podstawach czysto empirycznych.

Garbowanie ówczesne rozciągało się na długie miesiące a niekiedy nawet na lata.

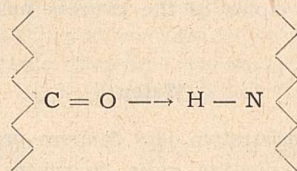
Obecne warunki ekonomiczne i surowcowe zmuszają współczesne garbarstwo do prób stosowania coraz to nowych środków garbujących w dążeniu do przyspieszania tempa produkcji. Wymaga to często radykalnej zmiany metod pracy. Przemysł opiera się tutaj na wynikach ścisłych badań laboratoryjnych, które dotyczą zarówno skóry surowej, jak i różnych substancji garbujących oraz gotowej skóry wyprawionej. Poniżej podamy jedynie ogólny szkic zagadnień, które stoją przed chemią fizyczną w dziedzinie garbarstwa.

W procesie wstępnej obróbki skóry surowej usuwamy z niej przy pomocy odpowiednich chemikaliów i czynności mechanicznych warstwę naskórka wraz z włosiem (keratyny ulegające rozkładowi przez redukcję dwusiarkowych mostków cystynowych), białka rozpuszczalne i inne składniki uboczne (patrz schemat — rys. 1). Pozostaje tzw. golec składający się z ca 30% kolagenu, znikomej ilości pokrewnego mu białka strukturalnego — elastyny oraz z 70% wody. Golec poddajemy działaniu różnych środków garbujących, które zmieniają go na skórę gotową.

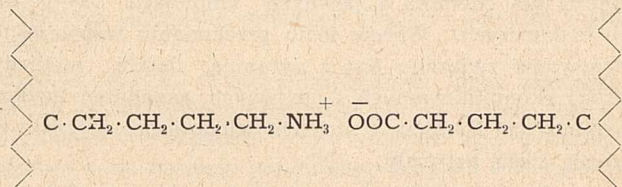
Z punktu widzenia fizykochemicznego cały ten cykl produkcyjny może ująć w sposób następujący.

Cząsteczki pierwotnego kolagenu i utworzone z nich włókna są połączone ze sobą za pomocą stosunkowo niestabilnych wiązań poprzecznych, a mianowicie:

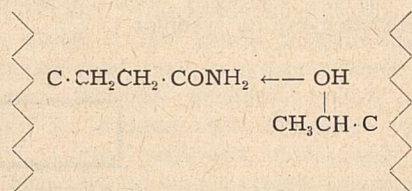
- 1) przez bezpośrednie, koordynacyjne wiązania głównych rdzeni sąsiednich łańcuchów polipeptydowych:



- 2) przez wiązania typu soli grup aminowych i karboksylowych stanowiących zakończenia łańcuchów bocznych, np.:



- 3) przez koordynacyjne wiązanie amidowo-wodородne:



Wiązania te są słabe i stosunkowo łatwo ulegają rozbiciu bądź to przez hydrolityczne działanie wody, bądź przez działanie słabych kwasów lub zasad, ewentualnie — enzymów. Dlatego też skóra dosyć surowa łatwo ulega pęcznieniu i gniciu. Pęcznienie polega w pierwszym rzędzie na przyłączaniu cząsteczek wody w miejscach wiązań, czy na aktywnych końcach łańcuchów bocznych.

W procesach wyprawy musimy zmienić wiązania łatwo ulegające działaniu wody i innych łagodnych czynników chemicznych lub biochemicznych na wiązania trwalsze. Poza tym należy zdezaktywować grupy hydrofilowe występujące w naturalnym kolagenie w ten sposób, aby nie mogły one ulegać hydratacji. W rezultacie skóra wyprawiona nie pęcznieje i nie twardnieje przy wysychaniu.

Kolagen pierwotny można by porównać do siatki przestrzennej utworzonej np. z trwałych prętów miedzianych powiązanych łatwo gnijącym sznurkiem. Siatka taka wystawiona na działania czynników atmosferycznych lub łagodnych środków chemicznych musi ulec szybko rozkładowi, chociaż główne jej elementy są utworzone z trwa-

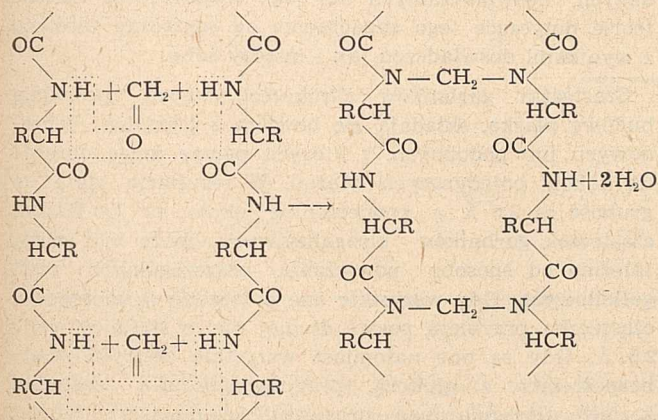
łego materiału. Zadaniem wyprawy skór jest usunięcie w kolagenie owych nietrwałych wiązań i zastąpienie ich przez połączenia odporniejsze na wszelkie wpływy zewnętrzne.

Środki garbujące używane do tego celu przez nowoczesne garbarstwo należą do różnych grup chemicznych. W zależności od ich rodzajów musi się zmieniać zarówno zasada jak i metoda wyprawy, a także produkt ostateczny — skóra gotowa nabiera różnych własności fizycznych i chemicznych.

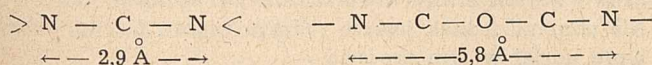
Jako środki garbujące stosuje się obecnie w głównej mierze garbniki roślinne i sole chromowe. Poza tym używa się również aldehydów, chinonu, siarki koloidalnej (tiosiarazan), różnych syntetycznych związków aromatycznych, naturalnych tłuszczów nienasyconych (tran), produktów chlorowania węglowodorów parafinowych, dwuizocyjanianów, polimerów typu mas plastycznych, soli glinu, żelaza, krzemianów sodowych lub potasowych, metafosforanów, ługów pocelulozowych. Wyszczególnione środki nie stanowią bynajmniej wszystkich związków garbujących, pominięto tu również grupy garbników roślinnych, organicznych syntetycznych i soli poszczególnych metali, które obejmują minimalnie po kilkadziesiąt związków chemicznych zachowujących się odmiennie w garbowaniu.

Garbowanie aldehydami

Najprostszym w ogóle związkiem garbującym jest aldehyd mrówkowy. Dosyć powszechnie przyjmuje się, że garbowanie formalinowe polega na tworzeniu się między sąsiednimi łańcuchami polipeptydowymi wiązań (mostków) metylenowych:



Długość takiego mostka wynosiłaby 2,9 Å, mostka zaś podwójnego (którego powstawanie jest zupełnie możliwe z czysto chemicznego punktu widzenia) — dwa razy więcej.



Analiza diagramów rentgenowskich kolagenu oraz wyników badań chemicznych stwierdza, że średnie minimalne odległości między sąsiednimi łańcuchami polipeptydowymi w jednej płaszczyźnie wynoszą 4,5 Å. Wynika stąd, że grupy NH sąsiednich cząsteczek kolagenu w jednej płaszczyźnie znajdujące się naprzeciw siebie lub tylko nieznacznie w stosunku do siebie przesunięte mogą zostać związane podwójnym mostkiem (5,8 Å). Poszczególne płaszczyzny, które tworzą cząsteczki kolagenu, są odległe od siebie o ca 10 Å i dlatego nie mogą one zostać w ten sposób „zszyte” przez aldehyd mrówkowy.

Miarą stopnia i trwałości zszywania cząsteczek kolagenu w skórze jest jego odporność na działanie gorącej wody. Hydrolityczne zerwanie części wiązań między sąsiednimi łańcuchami polipeptydowymi powoduje, że regularny, niemal równoległy ich układ staje się chaotyczny, co makroskopowo przejawia się przez kurczenie skóry. Tablica 1 podaje temperatury kurczenia się w wodzie kilku rodzajów skór.

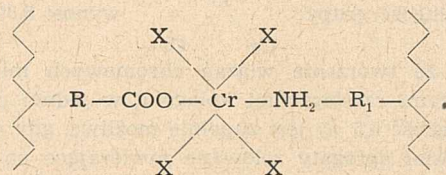
Tablica 1

R o d z a j s k ó r y	Temperatura kurczenia się (w wodzie) °C
Kolagen naturalny	58—63
Skóra garbowana (piklowana) alunem	49—63
Skóra garbowana tranem	50—65
Skóra garbowana formaliną	63—73
Skóra garbowana chinonem	90—92
Skóra garbowana roślinnie	70—87
Skóra garbowana siarczanem chromu	ca 100

Z danych tablicy 1 wynika, że aldehyd mrówkowy tylko w nieznacznym stopniu zszywa sąsiednie cząsteczki kolagenu, co zgadza się z poprzednio naszkicowanym rozumowaniem teoretycznym.

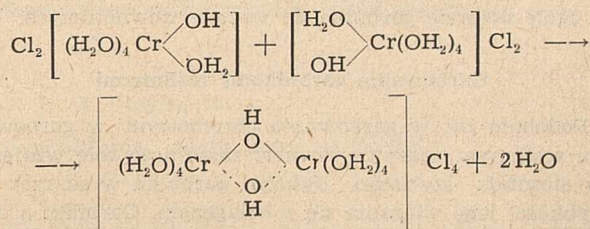
Garbowanie zasadowymi solami chromu

Najsilniej i najgęściej powiązane są łańcuchy polipeptydowe w skórze garbowanej chromowo (temp. kurczliwości ok. 100°C). W świetle faktów doświadczalnych najbardziej prawdopodobna teoria garbowania chromowego jest ta, która zakłada, że grupy karboksylowe jednego łańcucha polipeptydowego wiążą się koordynacyjnie z atomem chromu, który wchodzi równocześnie w połączenie koordynacyjne z grupą aminową sąsiedniego łańcucha, co ilustruje następujący schemat:

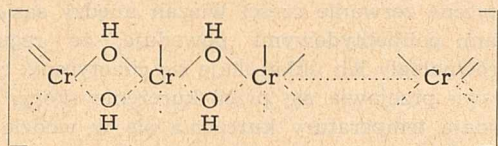


Przyjęcie tego rodzaju powiązania cząsteczek kolagenowych nie wyjaśnia jednak wyjątkowej odporności hydrotermicznej skór garbowanych chromowo (nawet do 120°C; próba pod ciśnieniem lub w stężonym roztworze gliceryny).

Garbujące własności przejawiają tylko zasadowe sole trójwartościowego chromu np. CrOHSO_4 lub $\text{Cr}_2\text{OH}/_4\text{SO}_4$. Przy bliższym zbadaniu roztworów soli chromowych stosowanych do wyprawy i efektów garbowania za ich pomocą okazało się, że skórę o wysokiej temperaturze kurczliwości dają tylko takie zasadowe kompleksowe związki chromu, które posiadają w swej cząsteczce kilka atomów Cr. Związki tego rodzaju powstają w procesie tzw. olacji, którego zasadę można przedstawić schematycznie:



Przy bardzo wysokiej zasadowości soli chromowych związki ołowe łączą się w większe zespoły:



Zespoły te zawierają niekiedy nawet ponad 600 atomów chromu w cząsteczce. Kompleksowe zolowane kationy chromowe, które zawierają 4–6 atomów Cr i posiadają ciężar cząsteczkowy 800÷1000, dają w praktyce najlepsze efekty garbowania. Tłumaczy się to tym, że długość ich pozwala na równoczesne powiązanie nie tylko dwóch sąsiednich lecz i dalszych łańcuchów polipeptydowych. W rezultacie otrzymujemy bardzo dużą odporność hydrotermiczną skóry wygarbowanej.

W świetle powyższych rozważań staje się jasne, dlaczego obojętne sole chromowe nie mają żadnych własności garbujących; w cząsteczkach ich nie występują grupy OH, które są nieodzownym warunkiem zachodzenia olacji.

Zasadowe sole chromowe poszczególnych kwasów garbują z różną intensywnością. Decydujące znaczenie ma tu niejednakowa tendencja różnych anionów do tworzenia kompleksów. Sole chromowe kwasów, których reszty wiążą się z chromem nietrwale w kompleksy, nie garbują, gdyż nie mogą dawać trwałego zszycia drobin kolagenu. Reszty szczawianowe i winianowe natomiast tworzą z Cr tak trwałe kompleksy, że grupy NH_2 i COOH kolagenu nie mogą ich wyprzeć, aby „zakotwiczyć się” same w kompleksie, co jest warunkiem chromowego wygarbowania kolagenu.

Na podstawie danych z atomistyki można obliczyć, że

łączna, długość grupy: $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{Cr} - \text{O} - \text{Cr}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$ wynosi 5,89 Å. Stąd

wynika, że tworzenie wiązań chromowych między poszczególnymi cząsteczkami kolagenu w jednej płaszczyźnie (odległość 4,5 Å) jest zupełnie możliwe, gdy w reakcji biorą udział agregaty zolowane zawierające po 2 atomy chromu. Już długość zespołów o 4 atomach Cr wystarcza kompletnie dla powiązania poszczególnych warstw utworzonych z łańcuchów polipeptydowych (odległość ca 10 Å).

Na zasadzie wszystkich powyższych danych należałoby wnioskować, że im większe będą zespoły zolowanych kompleksowych kationów chromu, tym lepszy powinien być efekt garbowania. Niestety wniosek taki nie znajduje potwierdzenia w praktyce, gdyż nie uwzględnia on niezwykle ważnego w garbowaniu czynnika szybkości dyfuzji garbnika do tkanki skórnej. Zbyt wielkie kompleksy chromowe wiążą się wprawdzie bardzo chciwie z kolagenem, lecz przenikają niezwykle powoli przez jego tkankę, skutkiem czego zostają wychwytywane szybko przez zewnętrzne warstwy skóry. W rezultacie następuje martwe zagarbowanie obydwu jej powierzchni, co uniemożliwia w ogóle dotarcie garbnika do warstw wewnętrznych.

Garbowanie garbnikami roślinnymi

Podobnie jak w garbowaniu chromowym w garbowaniu roślinnym odgrywa również zasadniczą rolę wzajemny stosunek szybkości dyfuzji garbnika w skórze do szybkości jego wiązania się z kolagenem. Garbniki o du-

żych cząsteczkach przenikają powoli przez tkankę skórą, wiążą się natomiast z białkiem bardzo szybko i mocno. Wielkość cząsteczek garbników roślinnych nie tylko zależy od ich rodzaju, lecz zmienia się w dużym stopniu w zależności od wartości pH roztworu, od ilości i rodzaju soli oraz innych dodatkowych składników. Dlatego też dla uniknięcia martwego zagarbowania i innych ujemnych skutków, garbowanie środkami roślinnymi musi być prowadzone powoli brzeczka o stopniowo zmieniającym się składzie i wartości pH. Tablica 2 podaje optymalne wartości pH, przy których różne rodzaje garbników roślinnych najszybciej dyfundują przez skórę. Przy obecnej konieczności zastępowania garbników roślinnych przez syntetyczne, niezbędna jest dokładna znajomość tych danych.

Tablica 2

Zależność dyfuzji garbników roślinnych od wartości pH

R o d z a j g a r b n i k a	Optymalna wartość pH dla dyfuzji
Ekstrakt quebracho niesulfitowany	7 ÷ 8
Ekstrakt dębowy naturalny	6 ÷ 7
Ekstrakt dębowy sulfitowany	5
Ekstrakt mimozowy (wattle)	4 ÷ 6 oraz 8
Ekstrakt modrzewiowy	5
Ekstrakt valonea (valex)	4
Ekstrakt kasztanowy	3 ÷ 4
Ekstrakt badanowy	3 ÷ 5
Oczyszczone ługi pocelulozowe	2 ÷ 3

Jeśli chodzi o mechanizm wiązania się garbników roślinnych z kolagenem, brak dotychczas wystarczających danych doświadczalnych dla jego wyjaśnienia. Liczne teorie dotyczące tego zagadnienia są sprzeczne zarówno z wynikami doświadczeń jak i między sobą.

Cząsteczki garbników pirokatechinowych posiadają budowę płaską, składają się bowiem z pierścieni benzenowych lub podobnych, z których pewne mogą obracać się dokoła pojedynczych wiązań. W rezultacie daje to grubość ca 2,5 Å a powierzchnię około 40 Å². Kształt cząsteczek garbników pirogalusowych może być różny, zależnie od sposobu powiązania poszczególnych reszt galloilowych. Gdy wszystkie one połączone są szeregowo, cząsteczka przybiera postać długiej nici o średnicy około 2,5 Å. Gdy są one natomiast wszystkie zestryfikowane bezpośrednio z glukozą, przyjmujemy dla cząsteczki kształt nieregularnego prostopadłościanu o wymiarach: 5 Å × 5 Å × 12 Å. Poza tym cząsteczki garbników roślinnych mogą łączyć się w większe zespoły aż do osiągnięcia wielkości rzędu cząstek koloidalnych. Zszycie więc przez garbniki roślinne poszczególnych cząsteczek kolagenu i warstw z nich utworzonych jest zupełnie możliwe. Nie poznano jednak jeszcze rodzaju wiązań i grup, które biorą udział w tym procesie.

W rozważaniach teoretycznych procesu garbowania roślinnego należy brać pod uwagę następujące czynniki:

1. Proces dyfuzji dążący do ustalenia równowagi rozdziału garbnika między fazę stałą i ciekłą. Decydujące są tu: wielkość porów w tkance skórnej, wielkość cząsteczek garbnika i jego powinowactwo do kolagenu.

2. Zjawiska powierzchniowe; podwójna warstwa elektryczna na granicy faz, oddalenie stanu kolagenu od punktu izoelektrycznego, adsorpcja, równowagi przepływowe i wiele innych czynników.

3. Garbnik roślinny nie tylko wiąże się chemicznie z kolagenem w sposób na razie bliżej nie znany, lecz również osadza się w przestrzeniach między poszczególnymi włóknami skórnymi. Garbniki roślinne obniżają wyraźnie napięcie powierzchniowe wody, dlatego muszą być one adsorbowane na granicy: faza ciekła /faza stała. W dalszym stadium następuje kondensacja cząsteczek garbnika, dzięki czemu nagromadza się on tam w większych ilościach. Niektórzy badacze przypisują temu ostatniemu procesowi decydujące znaczenie w uzyskaniu efektu garbowania, opierają się oni przy tym na fakcie, że garbniki roślinne rozpuszczone w organicznych rozpuszczalnikach, których napięcie powierzchniowe nie ulega przy tym zmianie, nie wykazują wcale działania garbującego.

Zakończenie

Wyżej podano fragmentaryczny szkic zagadnień fizykochemicznych, związanych z garbowaniem skór. Poruszono tutaj tylko znikomą część problemów, które nasuwa nowoczesne garbarstwo. Wystarczy wspomnieć, że każda grupa środków garbujących wymaga innego sposobu przygotowania kolagenu (odległość od stanu izoelektrycznego, stopień zluźnienia naturalnych wiązań poprzecznych itp.), każdy garbnik zaś wymaga przy stosowaniu innych stężeń i innych składników dodatkowych oraz specyficznych dla niego wartości pH na początku i przy końcu garbowania. Poza tym obok procesów właściwego garbowania istnieją metody dające skórę pseudo-wygarbowaną, niektóre skóry wygarbowane nie wykazu-

ją wyższej odporności hydrotermicznej niż pierwotny kolagen, a są nawet takie, które kurczą się w niższej temperaturze. Sposoby barwienia skór zależą od rodzaju stosowanych uprzednio garbników oraz warunków samego garbowania, a tłuszczenie większości skór odbywa się w kąpielach emulsji tłuszczowych, które muszą być dostatecznie trwałe, aby mogły bez zmian przeniknąć do skóry i tam dopiero ulec rozbiciu na fazę wodną i tłuszczową.

Sądzymy, że to krótkie omówienie podstaw teoretycznych trzech spośród licznych sposobów garbowania oraz pobieżne wymienienie kilkunastu problemów garbarskich jest wystarczające, aby zorientować czytelnika w bogactwie ciekawych zagadnień fizykochemicznych, z jakimi się wiąże nowoczesna wyprawa skór i pozwoli ocenić ile usprawnień zarówno technicznej jak i gospodarczej natury mogłaby wnieść w tę dziedzinę ściślejsza współpraca z nauką.

Literatura

1. E. Czyżewski, Chemia fizyczna procesów garbarskich, PWT Warszawa 1950/1951.
2. A. N. Michajłow, Fiziko-chimiczeskije osnovy tiechnologii kozi, Moskwa 1949.
3. G. D. Laughlin, E. R. Theis, Chemistry of Leather Manufacture, New York 1945.
4. E. Krzywicki, Technologia garbarstwa, Cz. I, PWT (w druku).

Wszyscy znają przepaść, jaka istniała w warunkach kapitalizmu między pracownikami fizycznymi przedsiębiorstw a personelem kierowniczym. Wiadomo, że na gruncie tej przepaści rozwijał się wrogi stosunek robotników do dyrektora, do majstra, do inżyniera i do innych przedstawicieli personelu technicznego jako do ich wrogów. Jest rzeczą zrozumiałą, że wraz z likwidacją kapitalizmu i systemu wyzysku musiało również zniknąć przeciwieństwo interesów między pracą fizyczną a umysłową.

Istotnie znikło ono w naszym współczesnym ustroju socjalistycznym. Obecnie pracownicy fizyczni i personel kierowniczy nie są wrogami, lecz towarzyszami, przyjaciółmi, członkami jednolitego zespołu wytwórczego, głęboko zainteresowanymi w sukcesach produkcji i w jej ulepszeniu. Z dawnej wrogości między nimi nie pozostało ani śladu.

J. W. Stalin —

„Ekonomiczne problemy socjalizmu w ZSRR“

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM.

Oleje smarowe z chlorowanej kogazyny Fischera-Tropscha

Komunikat 1. Badanie wpływu stopnia schlorowania kogazyny na własności otrzymanych z niej olejów smarowych

Michałowska

621.892.5:665.582.1.092.57

W produktach syntezy Fischera-Tropscha frakcja olejowa zwana kogazyną składa się z węglowodorów nienasyconych i nasyconych o łańcuchach prostych lub lekko rozgałęzionych. Omówiono przebieg badań nad chlorowaniem kogazyny z punktu widzenia wpływu stopnia jej schlorowania na własności otrzymanych olejów smarowych.

Масляная фракция продуктов синтеза Фишер - Тропша, называемая когазином, состоит из предельных и непредельных углеводородов с неразветвленной и легко разветвленной цепью. Рассмотрен ход исследований по хлорированию когазина в связи с влиянием степени хлорирования когазина на свойства полученных масел.

The oleagineous fraction of Fischer-Tropsch synthesis, the kogasin, consists of saturated and non-saturated hydrocarbons with straight and branched chains. Investigation of chlorination of kogasin from the point of view of the influence of its chlorination degree on the properties of lubricants obtained has been described.

Wstęp

Synteza Fischera-Tropscha od czasu jej wynalezienia (3) poczyniła wielkie postępy techniczne, które charakteryzują się możliwością wytwarzania zarówno alifatycznych węglowodorów i alkoholi, jak i innych związków (kwasy, ketony, estry, etery) o różnej długości łańcuchów, różnym stopniu nasycenia i różnej budowie (łańcuchy proste, rozgałęzione, budowa cykliczna) (6). Jednakże ze względów ekonomicznych i technologicznych synteza Fischera-Tropscha, jak dotąd, obejmuje głównie zagadnienia wytwarzania paliw i parafiny.

Produkty otrzymywane z normalnego (niskociśnieniowego) procesu Fischera-Tropscha składają się prawie wyłącznie z prostolańcuchowych węglowodorów parafinowych i monoolefinowych. Związki aromatyczne i naftenowe mogą powstawać w tych warunkach tylko w bardzo nieznacznych ilościach. Terminologia używana dla określenia zróżniczkowanych produktów z syntezy Fischera-Tropscha opiera się przeważnie na nomenklaturze niemieckiej, według której poszczególne frakcje posiadają następujące nazwy (2):

1. *Olej gazowy* — niżej wrzące węglowodory (zawierające od 2—5 atomów węgla w cząsteczce), które w normalnej temperaturze są gazami.
2. *Kogazyna* — frakcja olejowa złożona z węglowodorów nasyconych i nienasyconych, prostolańcuchowych lub lekko rozgałęzionych.
 - a) *Kogazyna I* (lekka) o temperaturze wrzenia rzędu benzyny tj. 30 — 200°C.
 - b) *Kogazyna II* (ciężka) o temperaturze wrzenia powyżej 200°C.
3. *Parafina* o temperaturze topnienia około 40°C.

4. *Syntetyczna cerezyna* o temperaturze topnienia około 96°C.

Charakterystyczny jest fakt, że żaden z produktów otrzymanych z procesu Fischera-Tropscha, prowadzonego pod normalnym czy też zwiększonym ciśnieniem, nie posiada własności olejów smarowych.

W dążeniu do otrzymania pełnego asortymentu paliw i smarów trzeba stosować dalsze metody przerobu tych produktów. Według Fischera (4) istnieją trzy główne metody syntezy olejów smarowych z produktów Fischera-Tropscha:

1. polimeryzacja niżej wrzących frakcji (o dużej zawartości olefin) wobec chlorku glinu,
2. polimeryzacja olefin, otrzymanych przez krakowanie parafiny, lub przez odszczepianie chlorowców z chlorowanej parafiny,
3. chlorowanie parafiny lub ciężkiej kogazyny i kondensacja chlorowanych węglowodorów ze związkami aromatycznymi metodą Friedla-Craftsa.

W pewnych przypadkach po dokonaniu syntezy jedną z podanych metod otrzymane oleje smarowe poddaje się uwodornieniu dla zwiększenia ich odporności na utlenianie.

Własności olejów smarowych, uzyskanych z produktów Fischera-Tropscha, zależą w pierwszym rzędzie od jakości surowców wyjściowych.

Surowcem stosowanym do kondensacji ze związkami aromatycznymi (metoda 3) jest przeważnie kogazyna ciężka o temperaturze wrzenia powyżej 200°C. Według Fischera i Kocha (5) w wyniku chlorowania kogazyny otrzymuje się węglowodory zawierające od jednego do sześciu atomów chloru. Autorzy prowadzili proces chlorowania kogazyny w temperaturze pokojowej i otrzymali następujące produkty chlorowania:

T a b e l a 1

Kogazyna i produkty jej chlorowania	Przyrost wagowy prod. chlorowania w %	Zawart. chloru oblicz. w % wagowych	Ciężar właściwy w 20° C	Lepkość w °E	
				w 20° C	w 50° C
Kogazyna II	0	0	0,774	1,36	1,13
Monochlorokogazyna	17,4	14,8	0,872	1,67	1,27
Dwuchlorokogazyna	34,8	25,8	0,977	5,1	1,5
Tróchlorokogazyna	52,2	34,3	1,057	6,5	2,1
Czterochlorokogazyna	69,5	41,0	1,139	27,3	4,4
Sześciochlorokogazyna	104,3	51,0	1,292	570,0	28,5

Jak widać z załączonej tabeli, lepkość produktów chlorowania kogazyny przy wzrastającej zawartości chloru na początku rośnie powoli, a począwszy od czterochlorokogazyny wzrasta bardzo szybko. Sześciochlorokogazyna jest już tak lepka masą, że w pokojowej temperaturze z trudem daje się mieszać.

Przebieg badań nad chlorowaniem kogazyny

Kogazyna, którą posługiwano się w pracy, pochodziła z krajowej produkcji Fischera-Tropscha i przekazywana była w postaci nierozdestylowanego sy-kondensatu. Kogazy-

T a b e l a 2

Porównanie składu sy-kondensatu z dwóch różnych partii

Granice temp. wrzenia wydzielonych frakcji w °C	Sy-kondensat z I part.		Sy-kondensat z II part.	
	procentowa zawartość frakcji	ciężar właściwy w 20° C	procentowa zawartość frakcji	ciężar właściwy w 20° C
do 200	36	0,782	47	0,761
200 - 250	24		28	
250—280	25		14	
ponad 280	15		11	

nę otrzymywano z sy-kondensatu na drodze frakcjonowanej destylacji.

Ze względu na doświadczalny charakter produkcji Fischera-Tropscha w okresie prowadzonej przez nas pracy, dwie dostarczone partie sy-kondensatu wykazały różne własności, co musiało być spowodowane różnicą w ich składzie chemicznym, a przejawiało się w zmiennych własnościach olejów smarowych, otrzymanych w tych samych warunkach z różnych partii surowca.

Według danych z literatury (1) frakcja kogazyny stosowana do syntezy powinna posiadać granice temperatur wrzenia 250 — 350°C. Z otrzymanych partii sy-kondensatu nie udało się jednak wyodrębnić frakcji wrzącej w pobliżu 350°C. Najwyżej wrząca frakcja z pierwszej partii sy-kondensatu miała temperaturę wrzenia 300°C.

Dla porównania własności olejów smarowych otrzymanych z różnych frakcji kogazyny i dla sprawdzenia możliwości używania do syntezy niżej wrzących frakcji, badania nad chlorowaniem kogazyny prowadzono równolegle w dwóch kierunkach:

1. używając jako surowca kogazyny wrzącej powyżej 250°C,
2. używając jako surowca kogazyny wrzącej poniżej 250°C.

T a b e l a 3

Przebieg chlorowania frakcji kogazyny wrzącej powyżej 250°C

Sygnatura próbki	Ilość kogazyny w gramach	Czas chlorowania w godz.	Temp. chlorowania w °C	% schlorowania oblicz. wagowo	Własności chlorow. kogazyny		Sygnatura próbek produktów otrzym. z danej kogazyny	U w a g i
					kolor	temp. krzepn. w °C		
5/II	420	6 1/2	65—75	16,1	czarny	+ 4	KK ₁₅	
3	475	4	92—95	21,4	czarny	— 6	KK ₃	
6/II	613	9 1/2	75	22,6	pomarańczowy	— 2	KK ₁₄	
2	775	7	95—96	22,6	pomarańczowy	— 2	KK ₂	
1	510	7	93—96	23,0	czarny	— 9	KK ₁	
3/II	488	8	80—85	23,0	brązowy	— 8	KK ₉	
					(przezroczysta)			
7/II	500	8 1/2	73—75	23,0	czarny	— 8	—	
9/II	510	7	73	23,0	jasnożółty	— 7	KK ₁₇	
					(przezroczysta)			
1/II	235	7	85—90	24,0	czarny	—10	KK ₄	
1 r	3.500	29	80 - 90	26,0	czarny	—21	KK ₁₇ , KK ₃₈	
2 r	5.000	47	65—68	26,0	ciemno-	—14	KK ₂₄	
					pomarańczowy			
					(przezroczysta)			
3 r	10.000	90	65—70	26,0	czarny	—22	KK ₂₅ , KK ₂₆ , KK ₂₇ , KK ₂₈ , KK ₂₉ , KK ₃₀ , KK ₃₁ , KK ₃₂ , KK ₃₃ , KK ₃₄ , KK ₃₅ , KK ₃₆ , KK ₃₉ , KK ₄₀	
8/II	481	5	75—80	30,0	czarny	—22	KK ₁₉	
2/II	388	8 1/2	85—95	37,0	czarny	— 27	KK ₁₀	
4/II	450	6	75—85	39,5	brązowy	—36	—	
					(przezroczysta)			

T a b e l a 4

Przebieg chlorowania frakcji kogazyny wrzącej poniżej 250°C.

Sygnatura próbek	Ilość kogazyny w gramach	Czas chlorowania w godz.	Temp. chlorowania w °C	% schlorowania oblicz. wagowo	Własności chlorow. kogazyny		Sygnatura próbek produktów, otrzymanych z danej kogazyny
					kolor	Temp. krzepnięcia w °C	
4L/II	500	8	65	21	ciemnopomarańczowy (przezroczysta)	-65	—
1L/II	500	11	75—85	26	czarny		KK ₁₁
3L/II	500	10	73	37,8	pomarańczowy (nieklarowna)		KK ₁₆
5L/II	500	15	65	38,0	czarny (z osadem)		
6L/II	500	11	65	43,5	ciemnobrązowy (klarowna)		
2L/II	500	10½	70—80	51,4	ciemnopomarańczowy (osad)		KK ₁₃
7L/II	500	17	65—75	71,0	pomarańczowy		KK ₂₀

Chlorowanie kogazyny prowadzono w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło z napędem elektrycznym, bełkotkę do doprowadzania chloru i przewód do odprowadzania chlorowodoru i nieprzereagowanego chloru.

Kogazynę chlorowano do różnego stopnia schlorowania, rozumiejąc przez stopień schlorowania przyrost wagowy produktów chlorowania obliczony w procentach w stosunku do użytego do chlorowania surowca.

Stopień schlorowania oznaczano w praktyce bardzo prostą metodą: przygotowano wzorec (czyli dokładnie odważoną kogazynę w ilości 100 gramów) i zmierzono w kalibrowanym naczyniu jej objętości. Wzorec ten w starożytnym naczyniu ustawiano na jednej szalce wagi, a na drugiej pobraną w czasie chlorowania próbkę chlorowanej kogazyny o ściśle takiej samej objętości jak przygotowany wzorec.

W ten sposób, oznaczając przyrost wagi odmierzonych ilości chlorowanej kogazyny, otrzymywano od razu stopień schlorowania w procentach (przyrost wagi obliczony na 100 gramów kogazyny wyjściowej).

W pierwszej fazie pracy zbadano przebieg procesu chlorowania kogazyny i wpływ stopnia schlorowania kogazyny na jej temperaturę krzepnięcia (tabela 3, tabela 4).

Na podstawie szeregu doświadczeń zauważono, że chlorowana kogazyna niezależnie od stopnia schlorowania przybiera różne zabarwienia: jasnożółte, pomarańczowe, brązowe, lub czarne; zjawiska tego nie potrafiono wyjaśnić. Stwierdzono jednak, że zabarwienie chlorowanej kogazyny nie wywiera żadnego wpływu na własności otrzymanych z niej olejów smarowych.

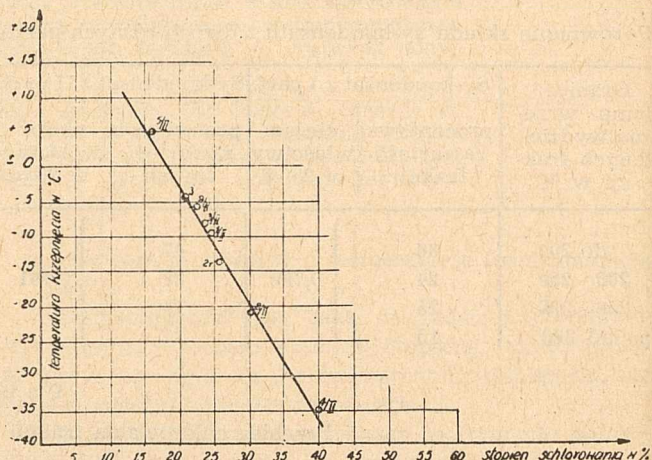
Przeprowadzone badania nie pozwoliły ustalić zależności między czasem chlorowania kogazyny a jej stopniem schlorowania przy zachowaniu tych samych warunków prowadzenia procesu: temperatura oraz nie uwidoczniła w tabelach szybkość przepływu chloru. Można to wytłumaczyć wpływem dodatkowych czynników (np. światło słoneczne), które działają katalitycznie na przebieg procesu chlorowania (reakcja fotochemiczna).

Wykonane oznaczenia temperatur krzepnięcia chlorowanej kogazyny (dla frakcji wyjściowej o temperaturze wrzenia powyżej 250°C) o różnym stopniu schlorowania wykazały, że im wyższy jest stopień schlorowania kogazyny, tym niższa jej temperatura krzepnięcia (wykres 1).

Chociaż nie wszystkie doświadczenia potwierdzają uwidocznioną na wykresie prostą zależność między stopniem schlorowania kogazyny, a jej temperaturą krzepnięcia, większość uzyskanych wyników przemawia jednak za

tym, że temperatura krzepnięcia chlorowanej kogazyny obniża się proporcjonalnie do wzrostu jej stopnia schlorowania.

Wykres 1
Zależność między stopniem schlorowania frakcji kogazyny, wrzącej powyżej 250°C, a jej temperaturą krzepnięcia.



Nie dokonano oznaczeń temperatur krzepnięcia dla próbek chlorowanej kogazyny, otrzymanych z frakcji wrzącej poniżej 250°C, ze względu na ich niską wartość (np. próbka 12/II osiągnęła temperaturę krzepnięcia -65°C).

W dalszym toku pracy przeprowadzono badania nad wpływem stopnia schlorowania kogazyny na pewne własności olejów smarowych otrzymanych z chlorowanej kogazyny przez kondensację z naftalenem wobec chlorku glinu. Badaniom poddano temperaturę krzepnięcia olejów smarowych i ich wskaźniki lepkościowe.

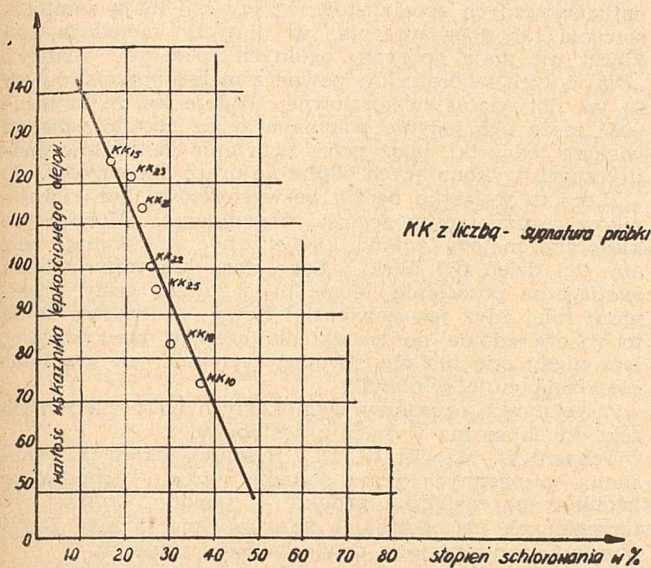
Wskaźnik lepkościowy (indeks wiskozowy) jest to umownie wyznaczony współczynnik, który charakteryzuje zmiany lepkości oleju w zależności od zmian temperatury. Olej jest tym lepszy im wyższy posiada wskaźnik lepkościowy, gdyż wzrastająca wartość tego współczynnika oznacza mniejsze straty lepkości oleju w podwyższonej temperaturze. Przyjęto umownie, że wartość wskaźnika lepkościowego dla najlepszych olejów mineralnych równa jest 100.

Oleje syntetyczne (np. silikonowe) wykazują często wartości wskaźników lepkościowych dużo wyższe od 100.

Załączone wykresy (wykres 2, wykres 3) obrazują wpływ stopnia schlorowania dwóch wydzielonych frakcji kogazyny na wartość wskaźników lepkościowych otrzymanych z tych frakcji olejów smarowych.

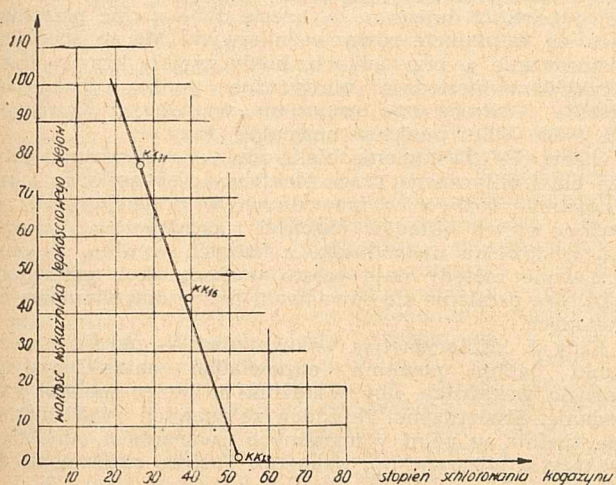
Wykres 2

Wpływ stopnia schlorowania frakcji kogazyny, wrzącej poniżej 250°C na wartość wskaźników lepkościowych otrzymanych z niej olejów smarowych



Wykres 3

Wpływ stopnia schlorowania frakcji kogazyny wrzącej poniżej 250°C na wartość wskaźników lepkościowych otrzymanych z niej olejów smarowych



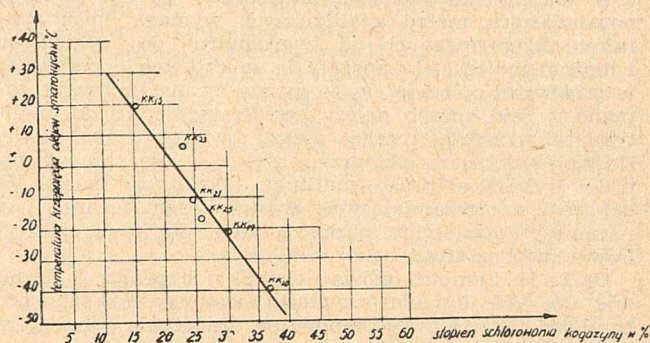
Z uzyskanych wyników wyraźnie widać, że im niższy jest stopień schlorowania kogazyny, tym wyższa jest wartość wskaźników lepkościowych olejów. Można by stąd wyciągnąć wniosek, że dla otrzymania wysokowartości-

wych olejów smarowych kogazynę należy chlorować w jak najniższym stopniu np. na monochloropochodną.

Wyniki dalszych badań zaprzeczają jednak stawianiu takich wniosków. Jak widać bowiem z wykresu 4, na którym przedstawiono wpływ stopnia schlorowania kogazyny na temperaturę krzepnięcia otrzymanych z niej olejów smarowych, temperatura krzepnięcia olejów obniża się proporcjonalnie do wzrostu stopnia schlorowania kogazyny.

Wykres 4

Wpływ stopnia schlorowania frakcji kogazyny, wrzącej poniżej 250°C na temperaturę krzepnięcia otrzymanych z niej olejów smarowych



Podobną zależność obserwowaliśmy już badając wpływ stopnia schlorowania kogazyny na jej temperaturę krzepnięcia (wykres 1).

Na zasadzie analizy wyników badań nad wpływem stopnia schlorowania kogazyny na dwie podstawowe własności otrzymanych z niej olejów smarowych stwierdzono, że dla uzyskania produktów o wysokich wskaźnikach lepkościowych i stosunkowo niskiej temperaturze krzepnięcia kogazynę należy chlorować do stopnia schlorowania leżącego w granicach 20—30%.

W komunikacie II omówiony będzie dalszy przebieg syntezy olejów smarowych z chlorowanej kogazyny Fischer-Tropscha.

Literatura

1. CIOS XXIV-9
2. Ellis C. — The Chemistry of Petroleum Derivatives, II, New-York (1937)
3. Fischer F., Tropsch H., Brennstoff. Chem. 4, 276 (1923)
4. Fischer F., Brennstoff. Chem., 16, 1253 (1935)
5. Fischer F., Koch H., Brennstoff. Chem. 14, 463 (1933)
6. Weil B. H., Lane J. O., Synthetic Petroleum from the Synthol Process, New-York (1948).

ZE ŚWIATA

KONGRES CHEMII ANALITYCZNEJ

Ostatnie dwa zeszyty pisma „The Analyst” z roku 1952 (Analyst, 77, Nr 920 i 921, 1952) przynoszą komplet referatów wygłoszonych na Kongresie Chemii Analitycznej, zorganizowanym pod egidą Unii Chemii Czystej i Stosowanej w Oxfordzie w dniach 4—9 września ub. r.

Kongres zgromadził około 700 przedstawicieli 26 krajów i przedyskutowano 3 referaty plenarne oraz 43 referaty specjalne wygłoszone na posiedzeniach 9 sekcji: metod mikrochemicznych, biologicznych, elektrycznych, optycznych, radiochemicznych, kompleksów organicznych, sekcji statystycznej, sekcji metod adsorpcji i rozdzielania i sekcji ogólnej.

Szczególnie interesujące są referaty plenarne poświęcone zagadnieniom ogólnym.

Dr R. H. Müller (Uniwersytet Kalifornijski) omówił jako pierwszy „Badania w dziedzinie instrumentacji analitycznej”. Najważniejsze zalety jakie przynosi instrumentacja to: wiarygodność uzyskanych danych i automatyczne prowadzenie kontroli procesu z utrwaleniem jej na papierze.

Zaznaczając, że metody klasyczne jeszcze długo stanowią podstawę analizy chemicznej między innymi do ustalania wzorców dla metod aparaturowych, prelegent stwierdził, że wielkie możliwości rozwoju metod aparaturowych wynikają z faktu, że instrumentacja stanowi już odrębną gałąź nauki obejmującą związaną z nią teorię i bogaty asortyment technik pokrewnych. Chemia analityczna jest jednym z najbardziej obiecujących pól dla praktycznego zastosowania instrumentacji. Aparaturowe rozwiązanie problemu analitycznego obejmuje cztery

etapy: 1 — znalezienie przenośnika przekształcającego zjawisko na sygnał — najlepiej elektryczny, 2 — wzmocnienie sygnału urządzeniem elektronicznym, 3 — serwo-mechanizm wzbudzony sygnałem wprowadza siły dążące do zlikwidowania lub zrównoważenia sygnału za pomocą znanych wielkości odnośnych, 4 — element liczący przekształca wynik pomiaru na formę najbardziej użyteczną.

Podkreślając, że metody aparaturowe w niektórych dziedzinach znalazły już bardzo szerokie zastosowanie i ulegają coraz szybszemu rozwojowi (np. w dziedzinie spektrofotometrii), prelegent omówił kilka przykładów wprowadzenia metod instrumentalnych do zagadnień, które były dotychczas rozwiązywane metodami starymi, jak ważenie automatyczne, ciągły pomiar współczynnika refrakcji, automatyczne miareczkowanie fotoelektryczne.

W zakończeniu prelegent powiedział: „Jeżeli przegląd nowoczesnych metod analitycznych wymaga opisu aparatów uszeregowanych od hygrometru do cyklotronu i można wykazać, że aparaty te są całkowicie przydatne w praktyce i opłacają się, to można by instynktownie zapytać w jaki sposób należy ocenić współczesnego analityka. Z przedstawionego obrazu wynika, że dawny slogan — wysusz, przepaż i zważ! — nie stanowi już treści codziennej pracy analityka. Analityk musiał się zapoznać z oszalamiającym zbiorowiskiem technik i co najmniej dostatecznie poznać dialekt fizyków, elektryków i mechaników“.

Dr L. H. Lampitt (główny chemik i dyrektor J. Lyons and Co. Ltd. London) wygłosił następny referat pod tytułem: „Wartość i ekonomiczne znaczenie analizy w przemyśle i produkcji“.

Omówiwszy historię rozwoju kontroli analitycznej prelegent sprecyzował trzy funkcje analizy w przemyśle: a) analiza dostarcza danych, na podstawie których oryginalna praca badawcza może być przeniesiona do fabryki, b) stanowi główny wskaźnik prawidłowego uruchamiania procesu w skali technicznej, c) jest decydującym czynnikiem w kontroli normalnej produkcji.

Aby w kontroli produkcji analiza była efektywna, musi być ekonomiczna i szybka, a aby była ekonomiczna, musi być oparta na jak najdalej idącej instrumentacji.

Przechodząc następnie do omówienia znaczenia norm i wzorców, autor stwierdza konieczność najrichlejszego wprowadzenia norm i wzorców międzynarodowych oraz uzgodnionej również międzynarodowo interpretacji wyników.

Prof. C. J. Nieuwenburg (Uniwersytet w Delf, Holandia) omówił bardzo podstawowe zagadnienie, mianowicie „Współczesną ocenę stanowiska metod klasycznych w analizie chemicznej“.

Podkreślając olbrzymi wzrost znaczenia metod aparaturowych w chemii analitycznej, stwierdza on istnienie wśród chemików dwu grup: „modernistów“, którzy zwolennikami metod klasycznych uważają za cofniętych w czasie i „klasyków“ uważających automatyzację za degenerację prawdziwej analizy chemicznej.

Zastanawiając się nad tymi dwoma krańcowymi stanowiskami prelegent stwierdził przede wszystkim trudność ustalenia właściwej granicy między metodami klasycznymi i aparaturowymi, udowadniając, że nie można przeprowadzić takiej granicy opierając się na jakimś rzeczowym parametrze.

Rozpatrując następnie możliwość zaniku metod klasycznych mówca uważa za najbardziej obiecującą analizę rentgenowską, która daje wgląd we wnętrze cząsteczki bez naruszania jej struktury. Jeżeli można by zautomatyzować obliczenia, które niezbędnie towarzyszą tej metodzie, mogłaby ona dać zupełnie rewelacyjne wyniki, aczkolwiek zakres jej stosowalności dotyczy tylko substancji stałych, krystalicznych.

Na dalszych miejscach stawia prelegent spektrografię emisyjną i masową oraz pewne metody biologiczne.

Podsumowując stwierdza Nieuwenburg, że istotnie metody klasyczne ogólnie biorąc straciły na znaczeniu i pod pewnymi względami są gorsze od aparaturowych, co jednak nie przesądza ich losu. „Dla harmcnijnego rozwoju całej chemii analitycznej, życiowe znaczenie ma dalsze studiowanie metod klasycznych“ — jest to tym bardziej słuszne, że metody klasyczne wchłaniają metody aparaturowe, używając ich we właściwym miejscu jako narzędzi do sprawdzania poszczególnych parametrów.

Na zakończenie prelegent raz jeszcze podkreślił konieczność równoległego rozwoju wszystkich metod, gdyż jak mówi: „wynoszenie zasług i sukcesów poszczególnych metodyk jest niestety zazwyczaj przeprowadzane przez entuzjastycznych specjalistów, którzy nie mają zainteresowania lub doświadczenia w innych metodach, lub którzy nie mają dobrych ogólnych podstaw analizy“. „Dla małych laboratoriów pewne z metod aparaturowych są jak dotychczas za kosztowne. Wydaje się, że ta trudność może być jedynie pokonana przez centralizację na większe jednostki, bądź przez tworzenie instytutów analitycznych wykonujących odpłatnie prace dla innych“.

„Lecz to wszystko będzie bezwartościowe bez kierowników rozumiejących całość zagadnienia. Możliwe, że klasyczne metody znikną kiedyś, choć nie wydaje się, aby ten dzień był bliski. Lecz stara klasyczna wiedza analityczna pozostanie. Mózgi będą zawsze grały zasadniczą rolę, gdyż jak powiedział Lewy — „aparaty te są to roboty zdolne do zastąpienia szeregu pracowników, lecz nigdy one nic nie stworzą, podobnie jak gramofon nie skomponuje symfonii“.

Z ciekawych referatów wygłoszonych na posiedzeniach sekcyjnych można wymienić następujące:

Tennent D. M., Ott W. H., „Ilościowe określanie substancji pirogennych przez badanie wzrostu temperatury królików po zastrzyku próbki“ — podano wpływ poszczególnych parametrów i sprecyzowano przepis postępowania, zapewniający powtarzalność wyników.

Gran. G., „Oznaczanie punktu równoważnikowego w miareczkowaniach potencjometrycznych“ — wyprowadzono szereg wzorów pełnych i uproszczonych, obejmujących wszystkie typy miareczkowań. Wzory te umożliwiają przeliczenie odczytanych wartości pH czy mV na nowe wartości dające na wykresie dwie proste przecinające się w punkcie równoważnikowym. Ma to specjalne zastosowanie w przypadkach, kiedy zwykłe krzywe miareczkowania posiadają niewyraźne punkty przegięcia. Metoda ta skraca czas oznaczenia, wymagając wyznaczenia tylko kilku punktów normalnej krzywej.

Bishop E., „Zastąpienie elektrody porównawczej i klucza elektrolitycznego przez elektrody wskaźnikowe i zastosowanie roztworów niewodnych w potencjometrii“. — Podano szereg układów elektrod i przykładów stosowania środowiska niewodnego, z których wynika, że proponowane metody dają często większy skok potencjału i szybsze ustalanie się równowagi niż w dotychczasowych metodach.

King J., „Kolorymetria wskaźników“ — określono warunki jakim powinna odpowiadać charakterystyka barwna wskaźnika, aby wskaźnik najlepiej spełniał swe zadanie. Stwierdzono, że żaden ze znanych wskaźników nie spełnia w pełni wymaganych warunków, niektóre wskaźniki mieszane np. wskaźnik Tashiro zbliżają się do ideału.

Box G. E. P., „Ujęcie statystyczne w badaniu metod analitycznych“ — omówiono nowe metody statystyczne służące do określania czułości metody analitycznej i do wyznaczania warunków sprowadzających pewną wielkość do maksimum.

Tompkins E. R., „Zastosowanie wymiany jonów w chemii analitycznej“ — omówiono zastosowanie sztucznych żywic jonitowych w chemii analitycznej do szeregu rozdziałów i usuwania szkodliwych jonów.

Kolthoff I. M., „Starzenie osadów krystalicznych“ — zdefiniowano pojęcie „starzenia“ i podano parametry wpływające na przebieg tego procesu.

Salomon G., „Ilościowe oznaczanie chlorowcopochodnych organicznych“ — podano metody oznaczania ilościowego jednochlorowcopochodnych, identyfikacji niektórych grup w wielochlorowcopochodnych i rozpoznawania mieszanin złożonych. Metody polegają na badaniu szybkości reakcji niektórych amin z w. w. związkami.

J. M.

MOŻLIWOŚĆ OSZCZĘDNOŚCI I REGENERACJI KWASU SIARKOWEGO PRZY PRODUKCJI NAWOZÓW FOSFOROWYCH

E. G. Voiret, *Chimie et Industrie*, 68, 191 (1952)

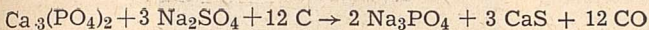
W laboratorium miejskim w Lionie przeprowadzono szereg badań nad opracowaniem metody otrzymywania

fosforanów przy możliwie małym zużyciu kwasu siarkowego, ewentualnie takich, które pozwalają na jego regenerację.

Przez stapianie fosforytów z sodą kaustyczną przy temperaturze 600–700°C lub z węglanem sodu przy 1000–1100°C nie udało się osiągnąć pomyślnych wyników, gdyż otrzymywana wydajność była niedostateczna.

Niepowodzenia te skłoniły autora do zwrócenia się do starego procesu Leblanca oraz jego modyfikacji, tj. do stapiania fosforytów z siarczkami metali alkalicznych lub w praktyce — z mieszaniną siarczanu i węgla. Otrzymał on w ten sposób dobrą wydajność (75–85%) fosforanów metali alkalicznych oraz możliwość regeneracji (powyżej 80%) siarki lub kwasu siarkowego. Wychodząc z siarczanu sodowego w temperaturze ok. 1000°C otrzymano ortofosforan trójsodowy z dobrą wydajnością.

Reakcja przebiega wg schematu:



Przy stosowaniu minerałów naturalnych powstaje jeszcze pewna ilość węglanu i krzemianu sodu, a także fluorów, które, jako bardzo obecnie poszukiwane, mogą być wyodrębnione.

Surowcami metody są więc fosforyty i siarczan sodu w postaci minerału, w postaci soli otrzymywanej znanymi metodami lub w postaci produktu ubocznego np. przy produkcji jedwabiu sztucznego. W tym ostatnim przypadku proces jest najekonomiczniejszy.

Autor podkreśla specjalne znaczenie wyzyskania odpadkowego siarczanu sodowego we Francji, gdzie przemysł jedwabiu sztucznego dostarcza go w ilości około 100.000 t (licząc na produkt bezwodny) rocznie. Zdaniem autora ilość ta wystarczy na pokrycie całkowitego zapotrzebowania krajowego na ortofosforan trójsodowy oraz daje dodatkowo możliwość zregenerowania od 15 000 do 20 000 t siarki elementarnej.

Opracowaną na skalę laboratoryjną metoda może znaleźć również zastosowanie przy otrzymywaniu nawozów fosforowych i fosforanu potasowego. W pierwszym etapie otrzymano siarczan z chlorku potasowego, następnie siarczan ten stapiano z ortofosforanem trójwapniowym i węglem dla otrzymania ortofosforanu trójpotasowego i siarczku wapnia. Ortofosforan trójpotasowy można przez działanie kwasu fosforowego przeprowadzić w K_2HPO_4 , a przez działanie kwasu azotowego — w nawóz azotowo-potasowy. Część HCl utworzonego w pierwszym etapie procesu zużywa się na otrzymanie fosforanu dwuwapniowego. Wreszcie siarkę regenerujemy z CaS powstającego przy stapianiu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ z K_2SO_4 . Inną możliwość stanowi otrzymywanie w sposób uproszczony mieszanych nawozów potasowo-wapniowych: $\text{K}_3\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ lub $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$. Jak poprzednio i tutaj konieczna jest temperatura 1000°C lub co najmniej wyższa. Wychodząc z 70 części siarczanu potasowego i 100 części fosforanu wapniowego (o zawartości ca 30% P_2O_5) otrzymano fosforan całkowicie rozpuszczalny w kwasie cytrynowym.

Otrzymane fosforany są nierozpuszczalne w wodzie, ale ulegają hydrolizie pod wpływem wody lub słabych kwasów (kwasu węglowego, kwasów humusowych) uwalniając potas i fosforan dwuwapniowy. Siarka może być pozostawiona w otrzymanym nawozie i wówczas wykazuje specyficzne działanie niszcząc szkodniki gleby i sprzyjając procesowi nitrifikacji. Jeśli powstają fluorki, można je wyizolować oddzielnie. Otrzymany produkt nie jest higroskopijny i nie wykazuje tendencji do zbrylania się. Siarkę można również zregenerować całkowicie lub częściowo.

Jeśli nawet siarki nie będziemy regenerować, to i tak ilość rozpuszczalnego kwasu fosforowego w stosunku do tonażu zużytego kwasu siarkowego jest w metodzie tej 2–3 razy niższa niż przy normalnej produkcji superfosfatu.

Autor wykazuje, że stosując najprostszą z wypracowanych metod i wychodząc z normalnej ilości kwasu siarkowego (67 kg na 100 kg fosforytu) jest w stanie przerobić 2½ raza więcej fosforytów, tj. 250 kg zamiast 100 kg, z regeneracją siarki lub bez niej. W artykule omówiono również możliwe trudności z wyrobem materiałów ogniotrwałych dostatecznie odpornych na korozję ze strony produktów lub substratów reakcji, sposób suszenia kryształów siarczanu sodowego, ekstrahowanie i oczyszczanie produktów stapiania.

KOROZJA ŻELAZA W BENZENOWYCH ROZTWORACH JODU

L. G. Gindin i M. W. Pawłowa, *Żurn. Prikl. Chim.* 24 1151 (1951)

Podobnie jak miedź i ołów żelazo również jest wrażliwe na działanie benzenowych roztworów jodu. Już po upływie 3–4 dni próbki żelaza znajdujące się w takich roztworach pokrywały się widoczną warstwą produktów korozji. W doświadczeniach z żelazem napotkano przy wyliczeniach na FeJ_2 na pewną stechiometryczną niedokładność w ubytku metalu i jodu, co wskazywało na swoisty bieg procesu korozyjnego. Obliczono, że stosunek jodu, który przereagował, do jodu, który powinien był przereagować, wg obliczeń wynosił średnio (dane z 6 doświadczeń) ok. 23%.

Przypuszczenie, że pierwotny produkt korozji FeJ_2 pod wpływem powietrza rozkłada się na J i Fe_2O_3 było prawdopodobne i zostało potwierdzone doświadczalnie na specjalnej aparaturze. Produktem korozji był ciemnobrazowy proszek b. źle rozpuszczalny w wodzie. Z proszku tego ekstrahowano benzenem jod i w rezultacie otrzymano frakcję produktu korozji nierozpuszczalną w wodzie (zawierającą Fe_2O_3) i frakcję rozpuszczalną w wodzie z zawartością jodku żelaza. W wyniku przeprowadzonej analizy ilościowej okazało się, iż zawartość jodku żelaza w produktach korozji wynosiła 3–7%, resztę stanowił (co potwierdzone zostało rentgenograficznie) Fe_2O_3 .

Należy zwrócić uwagę na fakt, że sam osad w takiej postaci, w jakiej się znajdował na blaszkach żelaznych, nie dawał rentgenogramu krystalicznego. Natomiast ten sam proszek rozżarzony do 450°C w strumieniu azotu dał rentgenogram z liniami interferencyjnymi charakterystycznymi dla Fe_2O_3 , identyczny z rentgenogramem otrzymanym w podobnych warunkach z czystym tlenkiem żelaza Kalbauma. Powstający bezpostaciowy Fe_2O_3 widocznie ulega w procesie rozżarzenia krystalizacji. Podobne wypadki przemian tlenków bezpostaciowych w krystaliczne opisane są w literaturze.

Należy przypuszczać, że żelazo poddane jest działaniu nie tylko jodu lecz również tlenu rozpuszczonego w benzenie i również w pewnej mierze tlenu przenikającego z atmosfery. W takim razie powstały Fe_2O_3 byłby częściowo produktem bezpośredniego wpływu O_2 na żelazo. W zasadzie należy jednak uważać wytworzony Fe_2O_3 za produkt wtórny powstały jako rezultat rozkładu jodku żelaza. Duża wrażliwość FeJ_2 na działanie tlenu i jego stopniowa przemiana nawet w temperaturze pokojowej na Fe_2O_3 jest dobrze znana w literaturze. W związku z ważną rolą tlenu w tym procesie ciekawe było zbadanie działania roztworu jodu na żelazo w atmosferze obojętnego gazu.

W takiej atmosferze przebieg procesu korozyjnego powinien być mniej skomplikowany i otrzymany jodek żelaza pozostawać niezmieniony. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że produkty korozji w atmosferze azotu w odróżnieniu od tego, co zachodziło podczas przebiegu procesu w atmosferze tlenu powietrza, całkowicie rozpuszczały się w wodzie. Analiza wodnego roztworu wykazała obecność czystego jodku żelaza. Jest to potwierdzeniem przypuszczenia, że pierwotnym produktem reakcji jest FeJ_2 , który pod działaniem tlenu ulega rozkładowi na jod i Fe_2O_3 .

Opisane doświadczenia wykazują, jak szkodliwa dla żelaza jest przemiana FeJ_2 w Fe_2O_3 . Fakt, że żelazo w atmosferze azotu ulega o wiele słabszej korozji w ciągu 20 miesięcy od żelaza w atmosferze zawierającej tlen w ciągu 50 dni, dowodzi, że warstwa wytworzonego jodku żelaza stanowi niezawodną warstwę ochronną przeciw działaniu jodu. Warstwa ta przestaje być ochronna, gdy FeJ_2 ulega rozkładowi. Zwarta jednorodna warstwa FeJ_2 ulega spulchnieniu, przy czym wytwarzający się wciąż wolny jod posiada charakter swego rodzaju katalizatora. W ten sposób w obecności tlenu jod stanowi w stosunku do żelaza rodzaj ciągle regenerującego się agresora, który poprzez FeJ_2 może duże ilości żelaza przetworzyć w Fe_2O_3 .

Zagadnienie korozji metali przez roztwory jodu jest zagadnieniem ciekawym. Należałoby w pierwszym rzędzie wyjaśnić jakie jest działanie roztworów jodu na inne metale i jaka jest różnica w zachowaniu roztworów jodu w węglowodorach tłuszczowych, aromatycznych i innych.

H. S.

B. O.

KRONIKA

8 MARCA — MIĘDZYNARODOWY DZIEŃ KOBIET

Praca organizacji kobiecych w roku 1952 szła po linii zadań, jakie postawiła przed sobą Międzynarodowa Federacja Kobiet i również związana była z wielkimi zadaniami, jakie stoją przed całym narodem polskim. Wraz z milionami kobiet wszystkich krajów kobiety polskie kroczą więc w pierwszych szeregach obrońców pokoju i wraz z całym narodem polskim walczą o wykonanie Planu 6-letniego.

W związku z wykonaniem zadań Planu 6-letniego VII Plenum KCPZPR wskazało na konieczność utrzymania szybkiego tempa industrializacji kraju. Realizując te wytyczne VII Plenum Prezydium Rządu wydało uchwałę o wzroście zatrudnienia kobiet w takich dziedzinach przemysłu, gdzie zatrudnienie to było minimalne, w szczególności w przemyśle maszynowym, chemicznym i budowlanym. Realizacja wytycznych VII Plenum wykazuje na dzień 31 grudnia 1952 r. następujące osiągnięcia w dziedzinie zatrudnienia kobiet w różnych przemysłach:

31%	kobiet zatrudnionych w przemyśle i rzemiośle
31%	„ „ w budownictwie
11%	„ „ w komunikacji i łączności
16,7%	„ „ w obrocie towarowym
75,3%	„ „ w żywieniu zbiorowym
31,6%	„ „ w gospodarce komunalnej i mieszkaniowej
53%	„ „ w oświacie, kulturze i nauce
70,2%	„ „ w ochronie zdrowia i opiece społecznej

W przemyśle chemicznym, który nas w tym miejscu specjalnie interesuje, dane dotyczące zatrudnienia kobiet wyglądają jak następuje:

	1950	1951	1952	1953
CZP Nieorganicznego	14,5	93,0	94,0	135,0
„ Kwasu Siark. i Naw. Fosf.	16,3	123,5	130,6	196,0
„ Farmaceutycznego	48,6	132,3	139,3	171,8
„ Barwników i Półpr.	15,8	108,4	126,7	157,4
„ Syntezy Chem.	15,6	126,4	141,3	262,8
„ Gumowego	40,7	102,0	107,3	149,0
„ Wł. Sztucznych	32,2	110,6	124,9	152,8
„ Papierniczego	22,2	112,3	125,0	154,8
„ Budowy Zakł. Chem.	16,0	136,6	150,6	200,0
„ Farb i Lakierów	30,7	88,3	89,7	98,9
„ Gazów Techn.	15,9	120,9	131,0	165,8

Rok 1950 — w % w stosunku do ogółu zatrudnionych.

Rok 1951 — 1953 — w % wzrostu zatrudnienia kobiet w stosunku do liczby kobiet zatrudnionych w 1950 r.

W związku z realizacją tych zadań organizacje kobiece poszły po linii: 1) akcji uświadamiającej szerokie warstwy kobiet, 2) zakrojonej na dużą skalę akcji socjalnej i 3) szkolenia kadr kobiecych i zdobywania przez nie zawodu.

Kobiety napływają do różnych zawodów. Liczba kobiet zatrudnionych w przemyśle wzrosła trzykrotnie i stanowi 30% ogółu zatrudnionych. Ponad 1/2 miliona kobiet brało udział w ruchu współzawodnictwa pracy. Około 20000 kobiet zajmuje odpowiedzialne stanowiska brygadierów zespołowych, majstrów, kierowników i dyrektorów. Ponad 12000 kobiet jest członkami rad narodowych a ponad 10000 wchodzi do komisji rad narodowych.



Julja Bawolska. Pierwsza racjonalizatorka Krakowskich Zakładów Przemysłu Gumowego

Kobieta polska na równi z mężczyzną pracuje ofiarnie, bohatersko znosi wszelkie przeciwności i wkład jej w wykonanie zadań Planu 6-letniego jest wielki.

SPRAWOZDANIE Z PRZEBIEGU RUCHU WYNAŁAZCZOŚCI PRACOWNICZEJ W MIN. PRZEM. CHEM. ZA IV KW. 1952 R.

Sprawozdanie wykazuje dalszy rozwój ruchu wynalazczości pracowniczej w przemyśle chemicznym oraz zanik dysproporcji, które występowały między poszczególnymi branżami w I, II, III kwartale 1952 r. Ogółem wpłynęło 2247 zgłoszeń projektów, w tym m. in. zgłoszeń robotników — 1023 i brygad robotniczo-inżynierskich — 70.

Spośród rozpatrzonych w ciągu kwartału projektów przyjęto do realizacji 1490, przy czym 1616 znajduje się w rozpatrywaniu.

Przewidywane oszczędności z projektów przyjętych do realizacji w IV kw. 1952 w stosunku rocznym wyrażają się sumą 48.394.306.— zł.

Należy stwierdzić, że do uzyskania 2247 zgłoszeń w decydującej mierze przyczyniły się organizowane w dalszym ciągu w wielu zakładach resortu konkursy racjonalizatorskie. Konkursy te pozwoliły zmobilizować do ogłoszonej tematyki całą załogę, dały konkretne efekty w postaci opracowanych projektów oraz umasowiły wynalazczość.

Jako przykład należy tu przytoczyć przemysł kwasu siarkowego, w którym wskaźnik umasowienia w 1951 r. wynosił 26, w 1952 r. w I kw. — 16, w II kw. — 12, w III kw. — 5,6, w IV kw. — 4,3.

Ogółem do resortu wpłynęło w ciągu 1952 r.:

w I kwartale	1395 projektów
w II kwartale	1569 projektów
w III kwartale	2630 projektów
w IV kwartale	2247 projektów

Ogółem w roku 7841 projektów

Projekty realne:

Ogółem w skali resortu w IV kwartale 1952 r. użytkowano 1490 projektów realnych tj. 65% w stosunku do rozpatrzonych.

Najlepsze wyniki uzyskały:

Zakłady Przem. Kw. Siark. i Naw. Fosf.	82% — 151 proj.
„ „ Nieorganicznego	78% — 82 „
„ „ Papierniczego	73% — 370 „

W poszczególnych kwartałach stan przedstawiał się następująco:

	— 621 projektów
II kwartał 69%	— 907 projektów
III kwartał 65%	— 1405 projektów
IV kwartał 65%	— 1490 projektów

Ogółem w roku 64% — 4423 projekt.

Przewidywane oszczędności w stosunku rocznym:

Ogółem w skali resortu w IV kwartale uzyskano 48.394.306 — zł.

Najlepsze wyniki uzyskały:

Zakłady Przem. Kw. Siark. i Naw. Fosf.	— 13.107.833 zł
„ „ Syntezy Chem.	— 6.242.749 zł
„ „ Włókien Stucznych	— 5.175.439 zł

Oszczędności w poszczególnych kwartałach w roku 1952 przedstawiają się następująco:

I kwartał 17.780.794 zł przeciętna wart. proj.	28.682 zł.
II kwartał 29.529.666 zł „ „ „	32.695 zł.
III kwartał 22.912.353 zł „ „ „	16.284 zł.
IV kwartał 48.394.306 zł „ „ „	32.479 zł.

Ogółem w ciągu roku 118.617.719 zł „ „ „ 26.818 zł.

Znaczny wzrost oszczędności w IV kwartale 1952 roku jest normalnym zjawiskiem przy podjęciu akcji likwidacji zaległości. W IV kwartale 1951 roku obserwowaliśmy mniej więcej taki sam wzrost oszczędności, jak w IV kwartale 1952 roku.

Wskaźnik zaległości:

Ogółem w skali resortu w IV kwartale uzyskano wskaźnik zaległości 2 przy 1516 projektach pozostających w załatwieniu.

Najlepiej stan przedstawia się w zakładach:

Przemysłu Papierniczego: wskaźnik zaległości 0,8, co stanowi 119 projektów.

Przemysłu Nieorganicznego: wskaźnik zaległości 1,2, co stanowi 46 projektów.

Przemysłu Kwasu Siarkowego i Naw. Fosf.: wskaźnik zaległości 1,2, co stanowi 75 projektów.

Najgorzej stan przedstawia się w zakładach:

Przemysłu Syntezy Chemicznej: wskaźnik zaległości 3,5, co stanowi 339 projektów.

Przemysłu Farb i Lakierów: wskaźnik zaległości 3,4, co stanowi 38 projektów.

Przemysłu Gumowego: wskaźnik zaległości 3, co stanowi 221 projektów.

W poszczególnych kwartałach roku 1952 stan przedstawia się następująco:

I kwartał: wskaźnik zaległości 2,3, co stanowi 1.074 projektów.

II kwartał: wskaźnik zaległości 2,4, co stanowi 1.253 projektów.

III kwartał: wskaźnik zaległości 1,8, co stanowi 1.543 projektów.

IV kwartał: wskaźnik zaległości 2, co stanowi 1.516 projektów.

Ogółem w roku 1952 wskaźnik zaległości 2 co stanowi 1.516 projektów pozostaje na 1953 r.

Do poprawienia wskaźnika zaległości jak również procentu realnych projektów w poważnym stopniu przyczyniły się akcje pomocy technicznej kierowane przez sekcje wynalazczości centralnych zarządów poprzez doradców technicznych w klubach techniki i racjonalizacji oraz przyspieszenie realizacji projektów.

Z przyjętych do realizacji projektów w IV kwartale przypada średnia wykorzystania na 1 projekt przyjęty do realizacji:

za przyspieszenie realizacji	— 41,8 zł
za pomoc techniczną	— 27,5 zł.

Wyniki ruchu wynalazczości pracowniczey w resorcie MPChem. za IV kwartał 1952 r.

Nazwa jednostek podległych	I l o ś ć p r o j e k t ó w				Oszczędności roczne uzyskane ze stosowania projektów
	Ogółem	Przyj. do realiz.	Odrzuconych	Niezałatwionych	
1	2	3	4	5	6
C.Z.P. Nieorgan.	114	82	52	46	1.230.029
C.Z.P. Kwasu Siark.	183	151	59	75	13.107.833
C.Z.P. Barwn. i Półpr.	154	76	31	119	3.292.849
C.Z.P. Farmac.	103	71	27	78	5.127.196
C.Z.P. Synt. Chem.	286	192	127	339	6.242.749
C.Z.P. Gumowego	221	149	127	221	2.179.106
C.Z.P. Wł. Stucz.	443	203	103	310	5.175.439
C.Z. Papiern.	465	370	165	119	4.488.278
Centr. Zarz. Bud. Zakł. Chem.	23	24	9	8	1.315.128
Z.P. Farb i Lak.	33	19	4	38	499.346
Z.P. Gazów Techn.	14	9	5	12	211.463
Z.P. Tworz. Szt.	73	53	32	69	2.310.897
Inne przemysły	135	91	60	82	3.213.993
Ogółem	2247	1490	801	1516	48.394.306

Zestawienie osiągnięć ruchu wynalazczości pracowniczey w MPChem. za rok 1952

Okres	I l o ś ć p r o j e k t ó w				Oszczędności roczne uzyskane ze stosowania projektów
	Zgłoszono ogółem	Przyjęto do realiz.	Odrzuconych	Niezałatwionych	
I Kwartał	1395	621	384	1063	17.780.794
II Kwartał	1569	907	390	1258	29.529.666
III Kwartał	2630	1405	708	1548	22.912.953
IV Kwartał	2247	1490	801	1516	48.394.306
Ogółem w 1952 r.	7841	4423	2283	—	118.617.719

Dla poprawienia stanu rzeczy na odcinku zaległości w niektórych branżach przemysłu chemicznego, jak również dalszego umasowienia ruchu wynalazczego zostały zorganizowane we wszystkich zakładach resortu społeczne przeglądy wynalazczości na wzór przeglądów organizowanych w Związku Radzieckim.

Takie przeglądy wprowadzone zostały pierwszy raz w IV kwartale 1952 r. i pozwolą na likwidację w przemyśle chemicznym zaległości oraz przyczynią się do dalszego rozwoju ruchu wynalazczego w tym przemyśle. Wyniki osiągnięte w roku 1952 należy uważać za przełom na tym odcinku racjonalizatorstwa w przemyśle chemicznym i początek na szeroką skalę rozwiniętego ruchu, którego wyniki nadal będą wzrastać. Najbardziej niepokojąco przedstawia się stan projektów zgłoszonych przez brygady robotniczo-inżynierskie, które w IV kwartale zgłosiły 70 projektów, w ciągu całego roku 1952 — 332, co stanowi 4,2% ilości zgłoszeń ogółem.

Stan ten już w pierwszym kwartale b. r. ulegnie znacznej poprawie na skutek zorganizowanych przeglądów oraz zwrócenie uwagi centralnym zarządom i zakładom aby tę nową formę pracy zespołowej racjonalizatorów w pierwszym etapie roku 1953 traktowano jako sprawę pierwszej wagi.

Obecnie w całym resorcie pracuje 371 brygad robotniczo-inżynierskich, którym poświęca się specjalną uwagę.

KRÓTKA ANALIZA RUCHU WYNALAZCZEGO W PRZEMYŚLE GUMOWYM ZA ROK 1952

Idąc za wskazaniem Partii i Rządu Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej przemysł gumowy w 3 roku Planu Sześcioletniego może wykazać się poważnymi osiągnięciami na odcinku ruchu wynalazczego stanowiącego nieodłączną część ogólnego rozwoju nowej techniki w przemyśle.

W roku 1952 przemysł gumowy wykonał plan rozwoju wynalazczości pracowniczey na odcinku umasowienia w 104,1%. Na planowane 843 zgłoszenia projektów osiągnięto 876 zgłoszeń. W stosunku do roku 1951 zwiększono ilość zgłoszeń o 44% (w roku 1951 — 609 zgłoszeń). Zwiększono znacznie szeregi racjonalizatorów i nowatorów produkcji. Jeden projekt przypada na mniej więcej 14 pracowników. Realność projektów wynosi 54,5% w stosunku do wszystkich załatwionych projektów (w roku 1951 — 47%). Niski stosunkowo wskaźnik realności i jego mały wzrost w stosunku do roku 1951 tłumaczy się tym, że w zakładach znajduje się znaczna ilość projektów niezrealizowanych, z których przeważająca część stanowi projekty realne będące w realizacji, próbach lub dla których opracowywana jest dokumentacja. Niski ten wskaźnik wskazuje również na niedostateczną opiekę nad racjonalizatorami ze strony administracji zakładów, klubu techniki i racjonalizacji oraz aktywu technicznego zakładów. Duży stan zaległości na koncie roku 1952 — 221 projektów niezrealizowanych (wskaźnik zaległości 3,0 przy planowanym 1,5) jest również wynikiem niedostatecznej opieki nad pomysłami ze strony administracji zakładów, którego przyczyną może być np. płynność kadr na stanowisku inżynierów do spraw wynalazczości, brak harmonogramów realizacji projektów i ich kontroli itp. Około 30% wszystkich zaległych projektów stanowią projekty, których dokumentacja jest w trakcie opracowania, bądź są to projekty nierealizowane z braku materiałów czy maszyn. 26% projektów jest w realizacji a 20% w próbach i opiniach.

Korzyści ekonomiczne jakie przemysł osiągnął (w wysokości zł. 6.435.825 w stosunku rocznym) przez zastosowanie 417 projektów w produkcji wynoszą 133% w stosunku do planowanych na rok 1952. W 1951 r. osiągnięto 2.422.796 zł. oszczędności. Przeciętnie na jeden zastosowany projekt wypada wartość zł. 15.435. Ogółem wypłacono nagród i zaliczek na sumę zł. 174.873.

Klasyfikacja przyjętych w r. 1952 projektów przedstawia się w sposób następujący:

a) projekty dotyczące procesów technologicznych	15,3%	(rok 51—25,4)
b) projekty dot. maszyn produk.	30,6	„ („ —23,2)
c) „ narzędzi	22,5	„ („ —14,1)
d) „ działów pomocniczych	12,0	„ („ —11,9)
e) „ surowców	11,2	„ („ — 9,6)
f) „ transportu	3,2	„ („ — 5,1)
g) „ inne	5,2	„ („ —10,7)
	100,0	%

Ogólnie z dziedziny bezpieczeństwa i higieny pracy otrzymano i zastosowano 8,8% wszystkich projektów (w roku 1951 — 3,4%)

Do najciekawszych i najbardziej wartościowych projektów należą:

1. Nowa metoda produkcji bieżników opon traktorowych, autobusowych i usługowych — udoskonalenie techniczne — roczna oszczędność zł 345.476, zgłosił ob. Walkowiak Florian, Zakłady Przemysłu Gumowego „Stomil“ w Poznaniu.
2. Skonstruowanie i zastosowanie maszyny do nakładania ebonitu na koła nośne — udoskonalenie techniczne — roczna oszczędność zł 302.112, zgłosił ob. Gorączniak Tomasz, Zakłady Przemysłu Gumowego „Stomil“ w Poznaniu.
3. Ulepszenie pracy przy maszynie do nakładania wstępów na drutówki — usprawnienie z dziedziny bezpieczeństwa pracy — wyeliminowanie wypadków, okaleczeń. Zgłosił ob. Nowicki — roczna oszczędność zł 21.748. — Zakłady Przemysłu Gumowego „Stomil“
4. Nowy sposób osadzania form szklanych na oddziale maczonym, uniemożliwiający wypadanie i tłuczenie się form — usprawnienie — roczna oszczędność zł 556.829. Zgłosił ob. Pałkowski Kazimierz, Krakowskie Zakłady Przemysłu Gumowego.
5. Zmiana procesu technologicznego przy konfekcji poduszek siedzeniowych — usprawnienie — roczna oszczędność zł 105.902. Zgłosiła Bawolska Julia, Krakowskie Zakłady Przemysłu Gumowego.
6. Zastosowanie amperomierza samopiszącego do kontroli pracy walcownika — udoskonalenie techniczne. Zgłosili: Gąsiorowski, Mrozik, Erdmański i Flandrowski, brygada robotniczo-inżynierska, Grudziądzkie Zakłady Przemysłu Gumowego.
7. Skonstruowanie dwudzielnej stopki do maszyny szwalniczej — udoskonalenie techniczne — ułatwia pracę i podnosi jakość. Zgłosił ob. Zielazkowski Franciszek, Grudziądzkie Zakłady Przemysłu Gumowego.
8. Jednoczesne powlekanie dwóch wąskich tkanin na szerokiej powlekarce, roczna oszczędność zł. 95.548 — brygada robotniczo-inżynierska, Grudziądzkie Zakłady Przemysłu Gumowego.
9. Mechaniczna konfekcja transportów — zgłoszona będzie do Urzędu Patentowego P.R.L. jako wynalazek. Zgłosił ob. Bromblik Piotr, roczna oszczędność ok. zł 400.000, Zakłady Przemysłu Gumowego „Wolbrom“.

Wkład poszczególnych zakładów w ogólne wykonanie planu wynalazczości pracowniczey w roku 1952 jest różny. Najlepiej wynalazczość pracownicza rozwija się w Zakładach Przemysłu Gumowego „Stomil“ (27,5% wszystkich zgłoszonych projektów), w Grudziądzkich Zakładach Przemysłu Gumowego (15%), w Zakładach Przemysłu Gumowego „Dębica“ (10%) w Bydgoskich Zakładach Przemysłu Gumowego (10%) i w Krakowskich Zakładach Przemysłu Gumowego (8,3%).

Bardzo słabo rozwija się ruch wynalazczy w Warszawskich Zakładach Przemysłu Gumowego i w Zakładach Przemysłu Gumowego „Piastów“. W roku 1952 w zakładach naszych wynalazczość pracownicza przyjęła formy wynalazczości kierowanej poprzez opracowaną tematykę aktualną dla danego zakładu. W początkach tej akcji tematyka była opracowywana może zbyt ogólnie, ale dawała już określony kierunek wysiłkom racjonalizatorów.

W trzecim kwartale tematyka została opracowana już bardziej szczegółowo, a w IV-tym kwartale ujęta została w formie biuletynu tematycznego wydawanego w dziesiątkach egzemplarzy, jak np. w Krakowskich Zakładach Przemysłu Gumowego i w Łódzkich Zakładach Obuwia Gumowego.

Na odcinku dobrze opracowanej tematyki należy wyróżnić Zakłady Przemysłu Gumowego „Stomil”, Grudziądzkie Zakłady Przemysłu Gumowego, Krakowskie Zakłady Przemysłu Gumowego i Bydgoskie Zakłady Przemysłu Gumowego. Poza biuletynem tematyka dla racjonalizatorów popularyzowana jest na naradach aktywnie technicznego, przez radiowęzeł, w klubie techniki i racjonalizacji, poprzez plakaty i ogłoszenia. W przemyśle gumowym w roku 1952 zorganizowano 3 konkursy „na najlepszy projekt racjonalizatorski”, a mianowicie w Grudziądzkich Zakładach Przemysłu Gumowego, w Łódzkiej Fabryce Wyrobów Gumowych i w Łódzkich Zakładach Obuwia Gumowego. Dobre wyniki i cenne projekty dał konkurs w Grudziądzkich Zakładach Przemysłu Gumowego. Niestety w Łódzkich Zakładach Obuwia Gumowego konkurs nie zdał egzaminu, wpłynęło bardzo mało projektów.

Przemysł Gumowy posiada stosunkowo mało brygad robotniczo-inżynierskich. W roku 1952 zorganizowano 43 brygady, które zgłosiły 38 projektów racjonalizatorskich.

Poza Zakładami Przemysłu Gumowego „Stomil”, które posiadają 17 brygad, w pozostałych zakładach ilość brygad jest niewielka.

Na tym odcinku administracja zakładów, kluby techniki i racjonalizacji, Rada Zakładowa i SITPChem nie wykazały dostatecznej inicjatywy.

Kluby techniki i racjonalizacji zorganizowane przy naszych zakładach poza nielicznymi, jak w Zakładach „Stomil” i Grudziądzkich Zakładach Przemysłu Gumo-

wego, nie wykazały zbytnej aktywności i nie mogą pochwalić się żadnymi osiągnięciami.

Praca ich sprowadzała się do organizowania dorywczo zebrań, odczytów, prelekcji, wyświetlań filmów. W szeregu zakładów kluby techniki i racjonalizacji współpracowały przy opracowaniu biuletynów tematycznych. Praca klubów nie była planowana i wybitnie niedostateczna w organizowaniu wszelkiego rodzaju imprez.

Powołani doradcy w klubach techniki i racjonalizacji pracują dobrze. W wyniku analizy osiągnięć, błędów i niedociągnięć w roku 1952 i wobec zadań postawionych przed przemysłem gumowym na rok 1953 Zakłady i Centralny Zarząd powinny w roku bieżącym:

1. Wzmocnić dalszą akcję w kierunku popularyzacji i umasowienia wynalazczości pracowniczej poprzez:
 - a) aktualną i przystępną opracowaną tematykę,
 - b) pogadanki, plakaty, ogłoszenia, konkursy, wystawy, narady.
2. Zwiększyć realność projektów poprzez zwiększoną opiekę nad racjonalizatorami ze strony administracji i klubów techniki i racjonalizacji.
3. Walczyć z narastającymi zaległościami poprzez:
 - a) popularyzację i tworzenia brygad robotniczo-inżynierskich,
 - b) opracowanie harmonogramów realizacji projektów i kontrolę ich wykonania.
4. Uaktywnić pracę klubów techniki i racjonalizacji poprzez opracowanie planów prac klubów i kontrolę wykonania.
5. Zacieśnić współpracę administracji Zakładów, Klubów techniki i racjonalizacji, SITPChem i rad zakładowych

B. K.

KRONIKA ZAGRANICZNA

Minęła 140 rocznica urodzin wybitnego rosyjskiego chemika — Mikołaja Zinina, któremu zawdzięczamy odkrycie reakcji przemiany aromatycznych węglowodorów w aminozwiązki. Jednym z pierwszych związków otrzymanych przez M. Zinina za pomocą nowej metody była anilina, znana dotąd jako produkt otrzymywany z naturalnego indygo drogą skomplikowanych przemian chemicznych. Można powiedzieć, że dzięki temu odkryciu M. Zinin stał się twórcą podstaw, na których oparł się przemysł barwników syntetycznych, którego rozwój w drugiej połowie XIX w. tak silnie zaważył na rozwoju chemii organicznej w ogóle. Bezpośrednio po skończeniu uniwersytetu M. Zinin prowadził wykłady mechaniki, hydrostatyki i hydrauliki. W tym samym czasie wykładał dodatkowo astronomię. Dla nas interesujące jest, że wybitny polski biochemik i organik Jan Zaleski (zmarły w 1932 r.) był również z zamiłowania początkowo astronomem, a następnie zmienił kierunek pracy naukowej. Jan Zaleski zorganizował pierwszą w Polsce pracownię organiczną mikrochemiczną oraz wykonał szereg ważnych prac z chemii organicznej, przede wszystkim z zakresu barwników krwi. W r. 1836 M. Zinin po złożeniu egzaminu magisterskiego został mianowany adiunktem na wydziale chemicznym, a w 1837 r. delegowano go dla pogłębienia studiów za granicę, gdzie spędził trzy lata. W 1840 r. M. Zinin został mianowany profesorem nadzwyczajnym technologii chemicznej na uniwersytecie w Kazaniu, gdzie powstało w tym czasie nowe, doskonale wyposażone laboratorium chemiczne i tam obok pracy pedagogicznej zajął się energicznie pracami doświadczalnymi, które w rok później przyniosły mu światową sławę dzięki odkryciu słynnej reakcji przemiany aromatycznych nitrozwiązków w aminozwiązki. Pierwsza wzmianka o nowej reakcji ukazała się w 1842 r. w Wiadomościach Petersburskiej Akademii Nauk. Opublikowano w niej przemianę nitro-naftalenu i nitrobenzenu w odpowiednie aminozwiązki, które Zinin nazwał „naftalidami” i „benzidami”. Wkrótce Fritzsche uożył „benzidam” z aniliną otrzymaną przez działanie ługu potasowego na indygo naturalne. Zininowi udało się otrzymać naftalenodwuaminę, fenylenodwuaminę i kwas aminobenzoowy, a w dalszym ciągu — azoksybenzen, hydrazobenzen i benzydynę. Nie-

co później Zinin dokonał szeregu przemian nitrobenzenu i pokrewnych związków, i otrzymał między innymi azoksybenzen, hydrazobenzen i benzydynę. W 1847 r. Zinin został przeniesiony do Medyczo-chirurgicznej Akademii w Petersburgu, gdzie organizował laboratorium i wydał chemię organiczną, nieorganiczną i analityczną, a następnie dodatkowo geologię i mineralogię. Od 1864 r. Zinin przestał wykładać i poświęcił się pracy badawczej w laboratorium. W 1874 r. opuścił Akademię Medyczną i zaczął pracować wyłącznie w Akademii Nauk. M. Zinin przeprowadza aldehyd benzoowy w nowy związek hydrobenzoinę, z której łatwo można otrzymać benzoinę. W 1862 r. przekształca benzoinę w dezoksybenzoinę, z której poprzez chlorki otrzymuje węglowodory aromatyczne stilben i tolan. Następnie Zinin otrzymuje i bada produkty dalszych przemian benzoiny zachodzących pod wpływem ogrzewania jej z kwasem solnym w zalutowanych rurkach. Powstaje nowy produkt nazwany przez Zinina „lepidenem”, którego własności i pochodne bada w ciągu wielu lat. Nie należy pominąć również niewielkiej, lecz ważnej pracy dotyczącej działania cynku metalicznego na tetrachlorobenzen oraz na analogiczne związki, w wyniku czego zachodzi odłączenie atomów chloru i pozostają związki nienasycone. Swoją ostatnią pracę wydrukowaną w 1879 r. Zinin poświęcił znów benzoinie. Należy zaznaczyć, że wszelkie złożone przemiany substancji zgrupowanych wokół aldehydu benzoowego Zinin odkrywał w tych czasach, gdy nie istniała jeszcze teoria budowy chemicznej Butlerowa — ucznia M. Zinina. Zinin przeprowadził niesłychanie ważne doświadczenie z dziedziny technicznego zastosowania nitrogliceryny i podczas kampanii krymskiej proponował napełnianie granatów zamiast prochem — nitrogliceryną. Próby poligonowe przeprowadzone przy bezpośrednim współudziale Zinina można uważać za początek technicznego stosowania nitrogliceryny w sztuce wojennej. Wbrew ogólnie rozpowszechnionemu mniemaniu pomysł zastosowania nitrogliceryny w technice należy przypisać nie A. Noblowi, lecz M. Zininowi. Na posiedzeniu Niemieckiego Towarzystwa Chemicznego zwołanego na wiadomość o śmierci Zinina, słynny chemik niemiecki A. W. Hoffman powiedział: „Gdyby Zinin nie dokonał nic wię-

cej, prócz przemiany nitrobenzolu w anilinę, nawet wówczas jego imię zostałyby wpisane złotymi zgłoskami w historii chemii“.

J. S.

* * *

Rumunia posiada największe (poza ZSRR) w Europie pokłady ropy naftowej. W r. 1955 eksploatacja dojdzie do 10 000 000 t rocznie. Tereny w Siedmiogrodzie obfitują w gaz ziemny, którego produkcja również stale wzrasta i w r. 1955 osiągnie roczną wydajność 3 900 000 000 m³. Poza intensyfikacją eksploatacji tych bogactw przejawia się w polityce gospodarczej Rumunii dążenie do wyeliminowania użycia ich w charakterze paliwa w przemyśle i zastąpienia przez lignity, torf, węgiel odpadkowy i wióry drzewne. W Zachodnich Karpatach na terenie Rumunii występują rudy żelaza, srebra, rtęci, miedzi, ołowiu, cynku, siarki i magnezu, poza tym: mika, granit, asfalt, ozokerit i boksyty. Kopalnie te eksploatowane są od dawna, ale dopiero w ostatnich latach rozpoczęto systematyczne poszukiwania geologiczne. W r. 1949 rozpoczęto również wydobywanie w Rumunii chromu. Rumuńskie kopalnie soli kamiennnej są niewyczerpane; eksportuje się sól o zawartości 99,3% NaCl. W bardzo wielkich ilościach występują również bentonity, a pokłady węgla kamiennego spotykamy w wielu miejscach w całym kraju. Z cennych minerałów znany jest rumuński marmur (bezwodny krystaliczny węgiel magnezu), piasek kwarcowy, piroluzyt, selenit oraz anhidryt. Zatoki Morza Czarnego obfitują również w szlam radioaktywny.

* * *

Nowa metoda odfenolowania wypracowana w NRD przez dr A. Dierichsa z Pirny pod Dreznem polega na stosowaniu w charakterze rozpuszczalnika octanu butylu w procesie ciągłym 7-stopniowym. Ekstrakcja jest tu bardziej kompletna niż w poprzednio stosowanym 3-stopniowym procesie, gdyż pozostawia tylko 50 mg/gł fenolu w porównaniu z uprzednio pozostawianymi 120—150 mg/l. Ostatnie doświadczenia wykazały nawet, że ilość tę można zredukować do 20 mg/l. W Lauchhammer pracują już zakłady produkujące koks metalurgiczny z węgla brunatnego, gdzie zastosowano nowy proces odfenolowania. Pomyślnie przebiegają również doświadczenia nad zastosowaniem procesu do odfenolowania gazów generatorowych. Odpowiednie instalacje fabryczne są również wykonywane w NRD na zamówienie Polski i Węgier. Przegląd osiągnięć przemysłu chemicznego, jakim były jesienne Targi Lipskie, wykazał, że w dziedzinie tworzyw sztucznych wiele zrobiono w NRD. Fabrykowane w Dreźnie tworzywo „Silicon“, dotychczas nie eksportowane, stosowane jest jako materiał izolacyjny przy silnikach elektrycznych i umożliwia budowę małych silników o uzwojeniu glinowym. „Igurit S“ i „Igurit AS“ są szeroko używane jako materiał na adsorbery do kwasów, do budowy aparatów ekstrakcyjnych, wymienników ciepła, wentylatorów, pomp, kolumn rektyfikacyjnych itp. Pierwszy z nich jest odporny na kwasy, drugi — na stężone roztwory zasad (zimne i wrzące) oraz na temperaturę do 300°C. Produkowane są w Bitterfeld. Polimer metylometakrylanu „Piacryl D“ stosowany jest na protezy dentystyczne i jako napelniaacz podskórny przy operacjach kosmetycznych. Tworzywo fenolowe „Laktum“ ma specjalne znaczenie w NRD jako produkt wyjściowy do produkcji „Perlonu“ i syntetycznej szczeciny. Materiał posadzkowy „Leunit“ otrzymuje się przez bardzo drobne mielenie anhidrytu z katalizatorem dla otrzymania warstwy dolnej oraz substancji zasadowych z piaskiem dla górnej warstwy. Przewodnictwo cieplne produktu jest analogiczne do drzewa, a ciepło właściwe = 0,228 (dla drzewa = 0,4). Posiada znaczną twardość 180 kg/cm², wytrzymałość na zginanie — 60 kg/cm². Za pomocą pigmentów opartych na tlenkach żelaza nadaje mu się czerwonobrunatną barwę. Z wielkich niemieckich pokładów soli potasowych 2/3 przypadło NRD. W okresie powojennym wzrosła się znacznie eksploatacja tych soli. Eksport ich z NRD jest w tej chwili większy od eksportu przedwojennego całych Niemiec. Produkcja roczna jest rzędu 1 500 000 t, a w pla-

nie 5-letnim wzrosła o 100% w stosunku do poziomu z r. 1950, dzięki ulepszonym metodom wydobywania. Z produkowanych w NRD nawozów potasowych najważniejszym typem jest Potaż 40 (38—40% K₂O), następnie — Potaż 50 (48—52% K₂O), Potaż 60 (58—60% K₂O), siarczan potasowy (48—52% K₂O) oraz magnezo-potaż; ostatni zawiera obok potasu siarczan magnezu. „Emgekali“ jest nawozem, w którym obok 33—37% K₂O występuje co najmniej 15% MgSO₄ i około 0,2% B₂O₃. „Reformkali“ zawiera 26% K₂O, 26% siarczanu magnezowego i maksymalnie 12,5% Cl. Magnezo-kainit posiada skład: 12—15% K₂O i co najmniej 15% siarczanu magnezowego, a magnezo-sylwino-kainit obok takiej samej zawartości siarczanu magnezu zawiera 16—20% K₂O. NRD eksportuje również nawozy azotowe: siarczan amonowy (20—21% N) oraz azotan wapniowo-amonowy (16% N). Dla produkcji nawozów fosforowych brak w NRD surowców, fosforyty są importowane ze Związku Radzieckiego.

* * *

„Chemische Technik“ podaje analizę wypadku w NRD spowodowanego przez eksplozję kotła do destylacji trójkloroetyleny. Miedziany kocioł o wysokości 920 mm, średnicy 760 mm i o grubości ścian 3 mm miał wypukłą pokrywę umocowaną przy pomocy 2 pierścieni z żelaza płaskiego o grubości 10 mm i szerokości 45 mm przykręconych za pomocą 41 półcalowych śrub. Wyrwane w czasie eksplozji dno było przylutowane do płaszcza i dodatkowo przynitowane 29 nitami miedzianymi. Wewnątrz kotła znajdowała się miedziana węzownica do podgrzewania destylatu. Produkt do destylacji przelewano kublami do bębna do przemycania, skąd pompa podawała go do kotła destylacyjnego. Ze względu na to, że pojemność kotła była dobrze znana załóżce, zaniedbano wymiany stałe tłukącego się szklanego wskaźnika poziomu cieczy w kotle. Instalację należało uważać za pracującą bez żadnego nadciśnienia, gdyż pary powstające w kotle miały ujście przez rurę ołowianą o średnicy 40 mm przez chłodnicę, a stamtąd przez kondensator do jednego z trzech miedzianych zbiorników zaopatrzonych w odpowiednie rury przelewowe. Po destylacji całą instalację oczyszczano przez przedmuchiwanie parą, a pozostałości z dna spuszczano przez umieszczony w nim wentyl dla szlamu. Wybuch zrujnował 2 ściany w budynku i wyrwał wielkie okno wraz z ramą. Kocioł oderwał się od rurociągów i wyskoczył z obudowy, dolne dno zostało kompletnie oderwane, a węzownica wyrzucona na zewnątrz i rozkręcona. Przyczyną wypadku należało szukać w dwóch zasadniczych okolicznościach: 1. Instalacja nowego kotła parowego poprawiła warunki zasilania parą tak, że zawór rozdzielczy instalacji, który dotychczas otrzymywał parę pod ciśnieniem 1—1,5 at, zaczął otrzymywać ją pod ciśnieniem 5 at, wobec czego temperatura pary podniosła się do 158°C odpowiadającej 5 at. Na tę wyższą temperaturę nie zwrócono żadnej uwagi. 2. Załóżce fabryki nie był znany fakt, że trójkloroetylen przy dostępie powietrza, względnie tlenu ulega w pewnym stopniu rozkładowi (zwłaszcza w wyższych temperaturach) z wydzieleniem HCl. Uwolniony kwas solny spowodował korozję węża miedzianego na przestrzeni ca 1 m powodującą nieszczelności, przez które kondensat z węzownicy mógł się przedostawać do kotła. Drobna nieszczelność zaworu parowego lub niedokładne jego zamknięcie mogły spowodować zebranie się w kotle większej ilości kondensatu. Brak szklanego wskaźnika poziomu cieczy nie pozwolił zauważyć nadmiernego stanu napełnienia kotła. Przez nieszczelności w węzownicy na pewno i para przedostawała się do kotła. Wypadek ten, który dzięki szczęśliwemu zbiegowi okoliczności nie pociągnął za sobą ofiar w ludziach, dobitnie wskazuje, że również w instalacjach pracujących pod normalnym ciśnieniem należy zawsze utrzymywać w należytych stanie wszystkie dodatkowe urządzenia przewidziane przez producenta aparatury. Okazało się, że dokładne odmierzanie cieczy nie może zastąpić poziomowskazu cieczy. Dalszym powodem wypadku była nieświadomość załogi o powstawaniu w warunkach pracy kwasu solnego; nie zwrócono również należytej uwagi na okoliczność, że nie wystarczy rozprężenie pary przy pomocy zaworu redukcyjnego do 1 at,

gdyż będzie to para przegrzana, której zawartość cieplna pozostanie bez zmiany.

* * *

Wypadek śmiertelnego zatrucia arsenowodorem miał miejsce w Anglii w fabryce produkującej pięciotlenek arsenu przez utlenianie trójtlenku za pomocą kwasu azotowego. Zgodnie z raportem z przebiegu wypadku, z powodu trudności w otrzymywaniu produktu wyjściowego o wysokiej jakości, zastosowano trójtlenek arsenu gorszej jakości, który pozostawiał obfity szlam. Przy czyszczeniu jednego z autoklawów napełniono go wodą do $\frac{3}{4}$ objętości i usunięto z niego ile tylko było można szlamu. Dla zakończenia oczyszczania i usunięcia z dna reszty szlamu — robotnik wszedł do środka autoklawu. Miał on ze sobą wiadro żelazne ocynkowane i wkrótce zaczął skarżyć się na wytwarzające się dymy. Po wyjściu z kotła rozchorował się i na drugi dzień umarł. Stwierdzono, że nastąpiło zatrucie arsenowodorem. Raport stwierdza, że przy obecności szlamu następuje zawsze wydzielanie gazów. Jeśli szlam nie może być zmyty przy pomocy węża, czy wygarnięty kompletnie, zawsze grozi niebezpieczeństwo i nie wolno wchodzić do aparatury bez maski. W opisanym wypadku występowały warunki specjalnie sprzyjające zatruciu, gdyż szlam posiadał odczyn kwaśny i wydzielanie arsenowodoru przy zetknięciu tego szlamu z ocynkowanym wiadrem było nieuniknione.

* * *

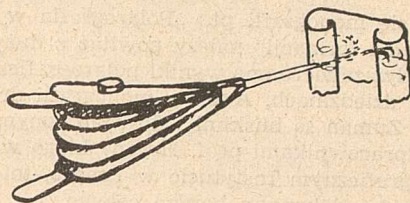
Opracowano urządzenie do wykrywania obecności SO_2 w powietrzu. Składa się ono z rurki szklanej napełnionej żelazem wanadowo-krzemowym, który pod wpływem SO_2 zmienia barwę z żółtej na zieloną lub niebieską. Metoda ta ma pozwalać na wykrywanie ilości SO_2 w powietrzu do 5 cz. na milion. Innym obiecującym wskaźnikiem obecności SO_2 okazał się żel nadjodanowo-krzemowy, który pod wpływem tego gazu zmienia barwę białą na różową lub czerwono-brązową. W tym wypadku intensywność barwy może stać się podstawą ilościowego oznaczania SO_2 .

* * *

Znaczna część absencji pracowniczej powodowana jest przez infekcję dróg oddechowych zarazkami rozsiewanymi przy kaszlu, kichaniu, rozmowie. Dla zwalczania tego rodzaju infekcji, fachowa prasa niemiecka podaje ostatnio dwie drogi: 1. naświetlanie promieniami ultrafioletowymi i 2. stosowanie dezynfekcji powietrza za pomocą glikoli. Doświadczenia wykazały, że dobre rezultaty

daje eter jednometylowy glikolu dwuetylowego, który działa bakteriobójczo już w tak znacznym rozcieńczeniu, że nie powoduje żadnego powstawania mgły, występującej zawsze przy stosowaniu aerozoli. Nie stwierdzono obniżenia tego działania bakteriobójczego przez obecność gazów przemysłowych, jak SO_2 , NH_3 i HCl , które zresztą same przez się działają bakteriobójczo. Mechanizm działania tłumaczony jest przez kondensację glikoli (wykazujących silne własności higroskopijne) w postaci wilgotnych powłok wokół bakterii, dzięki czemu znacznie prędzej osiągnęte jest stężenie potrzebne do zabicia mikroorganizmów, niż przy stosowaniu środków niehigroskopijnych. Osiągnięto już jakoby pomyślne rezultaty przy odkażaniu lokali o dużym skupieniu publiczności, jak sale teatralne, kinowe itp.

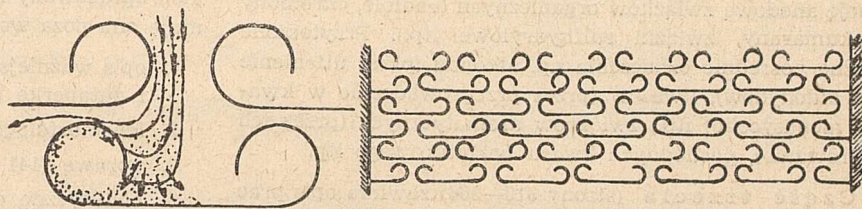
Chemiczna prasa zagraniczna podaje opis oddzielnika pyłu typu DEP. Podstawowym elementem tego urządzenia jest profil U o dwóch bokach zawiniętych do wewnątrz w formie spiral, jak to pokazano na rys. 1



rys. 1.

Strumień gazu niosącego pył wdmuchiwany jest w kierunku wgiętej części profilu ustawionego prostopadłe; część cząstek pyłu odbija się na boki i jest zbierana w bocznych przewodach i odprowadzana ku dołowi wypadając ze strumienia gazu o znacznej szybkości. Szereg takich profili umieszczonych obok siebie w rzędach w równych odstępach tworzy filtr pyłowy przedstawiony na rys. 2

Ciśnienie wsteczne filtru jest nieznaczne. Przepływ gazu ma, ogólnie biorąc, charakter laminarny, a szczeliny między profilami tworzą dysze w rodzaju dysz Venturiego. Profile łączone są przez spawanie do prętów poprzecznych, które utrzymują stałą odległość rzędów. Utworzone w ten sposób wstawki ustawiane są w obudowie w ten sposób, że gaz musi przejść przez cały zespół. Wstawki podtrzymywane są przez belkę nośną podobną do drabiny lub zawieszane od góry. Można udzielać tym wstawkom wibracji lub wstrząsów, podobnie jak w filtrach elektrostatycznych. Obudowa oddzielnika może być wykonana z blachy, cementu lub też można do tego celu użyć starej odpylni. Wydajność filtru może być zwiększona przez rozpylanie cieczy lub przemywanie nią. Całkowita ilość gazu przechodzącego przez urządzenie podlega wielokrotnej zmianie kierunku. Cząstkom pyłu udzielana jest wzrastająca szybkość. Ciśnienie wsteczne filtru można najczęściej pominąć. Oddzielnik pyłu typu DEP zajmuje miejsce pośrednie między filtrem mechanicznym a cyklonem. Ca 30 cm szerokości



rys. 2

kości siatki oddzielnika DEP ma odpowiadać ca 200 małym cyklonom dla średniego typu profilu. Urządzenie może być stosowane dla substancji suchych, wilgotnych i gęstych, jako osuszacz gazu, łapacz mgły, rekuperator smoły, jako chłodnica lub skrubler. Surowcem na profile może być stal, stal nierdzewna, stal powlekana ołowiem, brąz, żeliwo, glin, porcelana lub tworzywa sztuczne. Urządzenie wypróbowano wielokrotnie dla różnych celów — od wielkich profili dla zbierania włókien azbestowych i pakuł aż do bardzo małych dla usuwania pyłów atmosferycznych i łapania mgły. Wymiary filtru zbliżone są do filtrów elektrostatycznych. Koszt instalacji jest wyższy niż cyklonu, ale wynosi $\frac{1}{3}$ kosztu filtru elektrostatycznego.

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

M. Březina i P. Zuman „*Polarografie w lekarstvi, biochemii a farmacji*“. Zdrovotnické Nakladatelství. Praha Czechosłowacja, 1952; 536 stron, 295 rysunków.

Ukazanie się monografii pt.: „Polarografia w medycynie, biochemii i farmacji“ należy powitać z dużym zadowoleniem, gdyż zawiera ona wyniki polarograficznych badań w tych dziedzinach. Autorzy monografii dr M. Březina i dr P. Zuman są bliskimi i doświadczonymi naukowymi współpracownikami prof. Heyrovskiego w Centralnym Polarograficznym Instytucie w Pradze, toteż wybór materiału został dokonany bardzo celowo.

Książka napisana została dla pracowników laboratoriów analitycznych: lekarskich, biochemicznych i farmaceutycznych i nie zawiera podstawowych wiadomości z polarografii oraz opisu aparatów, ani też sposobu posługiwania się nimi. Dane te czerpać należy z innych wprowadzających dzieł. Zreferowano w niej natomiast wyczerpująco około 100 prac polarograficznych (czyli około jednej trzeciej całego piśmiennictwa do 1951 roku) i to w sposób krytyczny. Opis każdej metody jest wystarczający do wykonania tą metodą analizy bez zaglądania do oryginału pracy, częstokroć trudno dostępnego.

Pierwsza część (str. 12—95) zawiera opis badania składników nieorganicznych występujących w obecności organicznych substancji, np. kationów: ołowiu w konserwach, we krwi, moczu, mleku, kościach, kamieniach żółciowych itp. oraz w roztworach fizjologicznych, w wodach, w atmosferze itp. a tak samo kationów; miedzi, żelaza, kobaltu, cyny, antymonu, kadmu, cynku, talu, manganu, potasowców itp.: anionów: SO_4^{2-} — PO_4^{3-} , NO_3^- , Cl^- , J^- , itd. oraz innych związków np. O_2 , H_2O_2 , SO_2 itp.

Druga część (str. 96—309) opisuje oznaczanie substancji organicznych: chinonów, pochodnych chloru (chloraminy, gameksanu, DDT, itd.), nienasyconych węglowodorów i kwasów, pochodnych tlenowych (aldehydy alifatyczne i aromatyczne, ketony, cukry, ketokwasy, związki heterocyklowe), związków azotowych (nitrozwiązki alifatyczne i aromatyczne, aminokwasy, związki heterocyklowe, alkaloidy itd.), witamin (karoten, witaminy B, faktor p-p, witamina C, E, K), hormonów, depolaryzację anodową związków organicznych (endiole, chromony i kumarany, związki sulfhydrylowe itp.). Przytoczone liczne pośrednie oznaczenia np. alkoholi (przez utlenienie do aldehydów), kwasów (przez przeprowadzenie w kwasy nienasycone) itp., związków aromatycznych (przez ich nitrowanie), pochodnych kwasu barbiturowego itp.

Część trzecia (strony 310—366) zawiera opis prac nad substancjami białkowymi oraz nad wykorzystaniem katalitycznych prądów w solach kobaltu (reakcji Brdičky).

Część czwarta (strony 367—379) opisuje polarograficzne badania reakcji enzymatycznych.

Część piąta (strony 380—393) zawiera opis wykorzystania maksimów do celów analitycznych, a mianowicie do wykrywania i oznaczania powierzchniowo-aktywnych substancji.

W końcu książki zestawione są w postaci tablic składy najważniejszych buforów, używanych w polarografii, przytoczone tablice potencjałów pół-fali nieorganicznych i organicznych substancji (str. 396—462) oraz literatura, z której korzystali autorzy (str. 463—493).

Całość uzupełniona jest skorygowanym tematycznym (str. 494—500), rzeczowym (str. 501—520) oraz autor-skim (521—529).

Treść jest uzupełniona 296 rysunkami zawierającymi schematy aparatury, polarogramy itp.

Chemicy polscy z łatwością mogą korzystać z tej wyczerpującej i bardzo dobrej czeskiej monografii.

Dr Max Ulmann — *Wertvolle Kautschukpflanzen des gemässigten Klimas*. Akademie — Verlag, Berlin 1951 r., str. XI — 562, tablic 366, rys. 86

Ze wzrostem przemysłowego zapotrzebowania na kauczuk, surowiec pochodzenia tropikalnego, wysunęło się zgadnienie możliwości otrzymywania go również z roślin strefy umiarkowanej.

Poszukiwania w tym kierunku były prowadzone już w zeszłym stuleciu (w USA — prace Edisona), lecz istotnym powodzeniem zostały one uwieńczone dopiero około 1930 roku, gdy w ZSRR stwierdzono możliwość i opłacalność eksploatacji pewnych roślin kauczukodajnych, rosnących na terenach państwa radzieckiego. Różnorodność warunków klimatycznych i wegetacyjnych w ZSRR pozwoliła znaleźć i zbadać liczny szereg (ponad 600) roślin kauczukodajnych — aby kilka z nich wybrać ostatecznie jako nadające się do przeróbki technicznej.

Prace radzieckie, prowadzone systematycznie przez botaników, rolników, chemików, biologów i technologów — nie tylko doprowadziły do stworzenia w ZSRR poważnej bazy krajowego surowca kauczukowego, lecz w niemałym stopniu przyczyniają się do uzupełnienia oraz pogłębienia współczesnej wiedzy o kuczuku opierającej się, jak dotąd, wyłącznie — na materiale z Hevea. Badania radzieckie oświetlają wiele problemów odrębnych w porównaniu z problemami kuczuków tropikalnych. Dziedziny wyjaśnione przez naukę radziecką w zakresie uprawy i technologii krajowego kuczuku są — praktycznie rzecz biorąc — przeważnie nowe. Książka Ulmanna stanowi wyczerpujący przegląd badań i osiągnięć radzieckich opracowany na podstawie oryginalnych źródeł; obejmuje ona poza wstępem następujące rozdziały:

1. opis ważniejszych roślin — wytwarzających kuczuk i gutaperkę (39 stron),
2. ich morfologię, anatomię i fizjologię (stron 164),
3. uprawę (141 str.),
4. analityczne oznaczenie kuczuku lub gutaperki w roślinach oraz wiadomości z zakresu chemii i fizyki kuczuku z roślin strefy umiarkowanej (razem 60 stron),
5. technologię tj. metody otrzymywania kuczuku (i ewentualnie produktów ubocznych) z materiału roślinnego (str. 80) Najwięcej miejsca poświęcono przeróbce kok-saghyz i innych roślin rodzaju saghyz.

Jak z powyższego zestawienia widać, książka Ulmanna oświetla zagadnienie surowca kuczukowego, z roślin klimatu umiarkowanego — wiadomości w niej podane interesować będą specjalistów z różnych dziedzin, zarówno botaników jak i hodowców — rolników, chemików jak i technologów. Wartość jej podnoszą liczne tablice oraz rysunki i wykresy.

W. W.



Komunikat Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce

Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego zawiadamia o szeregu zobowiązań podjętych przez Koła SITPChem na Konferencji B. H. P. odbytej w Bydgoszczy w grudniu ub. roku.

Między innymi:

Koło SITPChem przy Grudziądzkich Zakładach Przemysłu Gumowego zobowiązało się do dn. 31.III.1953 r. wyreparować podłogi cementowe w oddziałach produkcyjnych, zabezpieczyć kanały odpływowe w całym zakładzie, usprawnić wentylację naturalną i mechaniczną w walcowni, odlewni i w łaźni i uruchomić pokój higieniczny.

Koło SITPChem przy Bydgoskich Zakładach Fotochemicznych zobowiązało się opracować metodę zastosowania płytek z naniesioną sposobem fotograficznym siatką do pyłomierza typu Ovensa, co pozwoli na umasowienie i potanień pomiarów stężenia pyłów.

Koło SITPChem przy Toruńskich Zakładach Nawozów Fosforowych zobowiązało się przeprowadzić szereg pogadanek dotyczących bezpieczeństwa i ochrony pracy.

Koło SITPChem przy Bydgoskich Zakładach Przemysłu Gumowego zobowiązało się przeprowadzić hermetyzację swoich urządzeń.

Koło Zakładowe przy Inowrocławskich Zakładach Sodowych w Matwach wraz z Załogą Zakładów zobowiązało się w terminie 3-miesięcznym wykonać wyciąg oparów z nad zbiorników spływowych mleka wapiennego (co poprawi warunki pracy obsługi oraz zabezpieczy silniki napędzające), ustawić wietrzniki odprowadzające gazy z budynku i usprawnić wentylację piwnicy nad kotłami w kotłowni Nr 2 i nad oczyszczalnią wody w kotłowni Nr 1. Laboratorium fabryczne zobowiązało się poza tym co miesiąc przeprowadzać badanie powietrza w dziale produkcyjnym sody amoniakalnej, w kotłowniach i w hali maszyn.

Do Prenumeratorów

Zgodnie z Uchwałą Prezydium Rządu z dnia 24. I. 53 Nr 90/53 o zmianie cen niektórych wydawnictw podajemy poniżej nowe ceny naszych czasopism.

Tytuł czasopisma	Prenumerata			cena pojedyncz. egz.
	roczna	półroczna	kwartalna	
1. Gospodarka Wodna	96	48	24	8
2. Gospodarka Ciepła	96	48	24	8
3. Ochrona Pracy	72	36	18	6
4. Przegląd Papierniczy	60	30	15	5
5. Przegląd Skórzany	60	30	15	5
6. Przemysł Drzewny	72	36	18	6
7. Technika Motoryzacyjna	72	36	18	6
8. Technika Przemysłu Spożywcz.	36	18	9	3
9. Włókiennictwo	36	18	9	3
10. Odzież	54	27	13,50	4,50

Nowe ceny obowiązujące:

- w sprzedaży komisowej z chwilą ukazania się wydawnictwa z wydrukowaną nową ceną,
- w prenumeracie pocztowej i indywidualnej w stosunku do wszystkich nowych zamówień i przedpłat wnoszonych na okresy prenumeraty od marca b.r. począwszy.

Prenumeratorzy, którzy opłacili należność za prenumeratę po dawnej cenie, otrzymać będą zamówione czasopisma przez cały opłacony okres bez żadnych dodatkowych opłat.

Ceny pozostałych czasopism nie ulegają zmianie.

Ceny prenumeraty ulgowej dla wszystkich czasopism pozostają bez zmian.

Do Naszych Czytelników

Prenumeratę czasopism technicznych od dnia 16 lutego b.r. przyjmują tylko listonosze i placówki pocztowe właściwego rejonu doręczeń, na terenie którego zamieszkuje prenumeratorem, odbiorca.

Powyższe nie dotyczy prenumeraty zbiorowej — ulgowej dokonywanej przez oddziały wojewódzkie NOT, koła naukowe studentów szkół wyższych oraz dyrekcji szkół zawodowych, którą należy jak dotychczas kierować bezpośrednio do PPK Ruch.

KSIĄŻKI NADEŚLANE

J. S. Turski i B. Więclawek — *Barwniki roślinne i zwierzęce*. PWT Warszawa 1952. Str. 398.

Książka stanowi wszechstronną monografię barwników roślinnych i zwierzęcych. Przeznaczona jest dla kolorystów zatrudnionych w przemyśle włókienniczym oraz dla studentów chemii na wyższych uczelniach. Zaopatrzona w szereg barwnych tablic botanicznych, skorowidz rzeczowy i skorowidz nazw botanicznych. Cena zł. 107. —

H. Barron (tłum. z angielskiego Z. Matuszewski) — *Nowoczesne kauczuki syntetyczne*. PWT Warszawa 1952, str. 477.

Książka zawiera opis metod produkcji oraz szczegółowe dane dotyczące własności fizycznych i chemicznych oraz zastosowań kauczuków syntetycznych. Przeznaczona jest dla pracowników inżynieryjno-technicznych przemysłu gumowego i tworzyw sztucznych. Ze względu na to, że oryginał został ogłoszony w r. 1949, w tłumaczeniu polskim zaszła potrzeba zaktualizowania pewnych danych jak również dostosowania książki do polskich warunków. Pominęto również pewne dane statystyczne i ekonomiczne zbyt cenne w przekładzie. Cena zł 53.—.

W. Holtorp — *Pigmenty z tlenków żelaza*. PWT Warszawa 1952 r., str. 63.

Podano technologię wytwarzania pigmentów żelazowych otrzymywanych z odpadków żelaza, z ługów potrawionych, z wypalków pirotytowych i innych produktów odpadkowych oraz omówiono zastosowanie tych pigmentów w różnych gałęziach przemysłu. Książka przeznaczona jest dla mistrzów i techników zatrudnionych w produkcji i zastosowaniu pigmentów żelazowych, jak również może być pomocna dla uczących się w szkołach zawodowych i inżynierskich. Cena zł 3.50.

T. Czerpińska, A. Drożdżewski, H. Jędrzejewska — *Zasady techniki laboratoryjnej*. PWT Warszawa 1952, str. 235.

Omówiono podstawowe wiadomości o substancjach chemicznych, szkłe laboratoryjnym i różnych przyrządach kontrolnych i badawczych, jak również w laboratoriach przy szkołach i uczelniach. Książka przeznaczona jest dla лаборantów i personelu pomocniczego laboratoriów chemicznych. Cena zł 21.50.

W. Świątosławski — *Fizykochemia węgla kamiennych i procesu koksowania*. PWT Warszawa 1952, str. 231.

Książka niniejsza jest monografią polskich prac badawczych nad fizykochemicznymi własnościami węgla ka-

miennego jako surowca do chemicznej przeróbki ze szczególnym uwzględnieniem koksownictwa. Przeznaczona jest dla pracowników naukowych i wyższego dozoru technicznego oraz dla studentów wyższych uczelni. Oprócz skorowidza rzeczowego zawiera skorowidz autorów i wykaz piśmiennictwa. Cena zł 27.—.

J. Ciborowski — *Inżynieria Chemiczna Cz. I* PWT Warszawa 1952, str. 253.

W sposób wyczerpujący omówiono całokształt zagadnień z dziedziny inżynierii chemicznej (podstawowych procesów przemysłu chemicznego). Część I, obejmuje: ogólne problemy przepływu płynów, zagadnienia specjalne dotyczące przepływu płynów, procesy polegające na opadaniu cząsteczek ciał stałych w płynach, procesy filtracyjne oraz pozostałe procesy dynamiczne. Książka przeznaczona jest dla magistrów i inżynierów chemików oraz może służyć jako pomoc naukowa dla studentów wyższych uczelni. Cena zł 38.50.

F. Küster — *Logarytmiczne tablice analityczne*. PWT Warszawa 1952, str. 254. (tłum. z niem. Z. Jarnuszkiewicz i W. Riedl).

Książka zawiera 31 tablic analitycznych oraz tablice logarytmiczne pięciocyfrowe. Przeznaczona jest dla użytku chemików, farmaceutów, medyków i fizyków. Cena zł 34.—.

Z. Wilk — *Gaz ziemny*. PWT Katowice 1952, str. 654.

Część teoretyczna książki podaje zbiór praw fizycznych dla gazów doskonałych i odchyień od tych praw dla gazów rzeczywistych. Dalej podano wyczerpujące omówienie poszczególnych tematów z technologii gazu, jak rurociągi, gazolinie, wytwórnie gazu płynnego, magazynowanie i transport gazu, gazoliny i gazu płynnego, badanie tych produktów, spalanie gazu ziemnego oraz gospodarkę gazem ziemnym i jego przeróbkę chemiczną. Książka przeznaczona jest zasadniczo dla techników gazowych na poziomie średnim i wyższym oraz dla tych, którzy opracowują zagadnienia gazowe w ruchu. Cena zł 105.—.

R. Szenker — *Ważniejsze zadania technika ruchu oddziały wieżowego w wytwórni kwasu siarkowego*. PWT Warszawa 1952, str. 166.

Książka zawiera przystępne opisy aparatury i procesów technologicznych, liczne przykłady pomiarów i obliczeń oraz bilanse materiałowe i cieplne oddziały wieżowego w fabrykach kwasu siarkowego. Przeznaczona jest dla techników i robotników zatrudnionych w zakładach przemysłu chemicznego. Cena zł 18.—.