

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (32) IX

NR 5

MAJ 1953

TREŚĆ:

	Str.		Str.
Od Redakcji	221	S. Rosiński — Chemiczna przeróbka torfu	245
J. Kowalski — Bakterie siarkowe w wodzie chłodzącej do syntezy Fischera-Tropscha	222	Z. Onyszkiewicz — Podziemna gazyfikacja węgla	253
M. Bukała, J. Majewski i A. Semkowicz — Automatyzacja procesu destylacji frakcjonowanej w laboratorium V	224	J. Hawliczek — Potrzeba szkolenia nowego typu inżyniera dla przemysłu chemicznego.	255
J. Smoleński — Reakcja redukcji izopropylanem glinu w zastosowaniu do przemysłowej produkcji chloromycetyny	228	Uwagi w sprawie artykułu J. Hawliczka	257
Z. Kin — Badania własności Ligninitu — kationitu otrzymanego z ługów pocelulozowych	231	Prace Laureata Nagrody Stalinowskiej Mikołaja Preobrażeńskiego	259
S. Rubin i J. Fejgin — Żywice lakiernicze typu superbekacyt	237	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO BADAWCZYCH MPCHEM	
A. Basiński i H. Lamańska — Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu II	241	R. Szczepanik — Izomeryczne monometylonafte- leny II	263
M. Struszyński, Z. Bellen i N. Bellen. Oznaczanie bezwodnika ftalowego w surowym bezwodniku ftalowym	243	ZE ŚWIATA	271
		KRONIKA	273
		LISTY DO REDAKCJI	275



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	Стр.		Page
От редакции	221	Editorial	221
Г. Ковальский — Серные бактерии в холодильной воде синтеза Фишер - Тропша	222	Sulphur Bacteria in Cooling Water for Fischer- Tropsch Synthesis — by J. Kowalski	222
М. Букала, Я. Маевский и А. Семкович — Авто- матизация процесса фракционированной дес- тилляции в лаборатории, ч. V	224	Automatization of Laboratory Fractional Distilla- tion Process, Part V — by M. Buwała, J. Ma- jewski and A. Semkowicz	224
Г. Смоленский — Применение реакции восста- новления изопропилатом алюминия в произ- водстве промышленного хлоромидетина	228	The Reduction with Aluminium Isopropylate in In- dustrial Manufacture of Chloromycetin — by J. Smoleński	228
С. Кин — Исследования свойств Лигнинита-ка- тионита полученного из отработанных целлю- лозных щелочей	231	Investigation of Cation Exchangers „Ligninits“ Ob- tained from Spent Cellulose Lye — by Z. Kin	231
С. Рубин и Г. Фейгин — Лакокрасочные смолы супербеканитного типа	237	Varnish Resins of Superbecacite Type — by S. Ru- bin and J. Fejgin	237
А. Басинский и Г. Ляманская — Новые методы количественного определения кадмия, ч. II	241	New Method of Quantitative Determination of Cad- mium, Part II — by A. Basiński and H. La- mańska	241
М. Струшинский, З. Бэлен и Н. Бэлен — Опре- деление фталевого ангидрида в сыром фта- левом ангидриде	243	Determination of Phthalic Anhydride in Crude Phthalic Anhydride — by M. Struszyński, Z. Bellen and N. Bellen	243
С. Росинский — Химическая переработка торфа	245	Chemical Treatment of Peat — by S. Rosiński	245
З. Онышкевич — Подземная газификация угля	253	Underground Gasification of Coal — by Z. Onysz- kiewicz	253
И. Гавличек — Необходимость подготовки нового типа инженера для химической промышлен- ности	255	The Necessity of Introducing a New University Education System of Specialists for Chemical Industry — by J. Hawliczek	255
Примечания к статье И. Гавличка	257	Comments on the paper by J. Hawliczek	257
Труды Лауреата Сталинской Премии Николая Преображенского	259	Works of N. Preobrażenski-Stalin Scientific A- ward	259
БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ		BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	
Р. Щепаник — Изомерные монометилнафтали- ны, ч. II	263	Isomeric Monomethylnaphthalenes, Part II — by R. Szczepanik	263
ЗА РУБЕЖОМ	271	FROM THE WORLD	271
ХРОНИКА	273	CHRONICLE	273
ПОЧТОВЫЙ ЯЩИК	275	LETTERS TO THE EDITOR	275

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

Cena numeru 9— zł.

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

Zamówienia i przedpłaty na prenumeratę czasopism technicznych NOT, poczynawszy od 1 maja 1953 r., przyjmowane będą w nowych terminach: od dnia 11 każdego miesiąca do dnia 10 następnego miesiąca — na najbliższy okres kalendaryzowy.

Na okresy miesięczne — co miesiąc.

Na okresy kwartalne — odpowiednio do dnia 10-go m-ca grudnia, marca, czerwca i września.

Na okresy półroczne — do dnia 10-go m-ca grudnia i czerwca.

Na okres roczny — do dnia 10-go m-ca grudnia.

To samo dotyczy przyjmowania prenumeraty przez Urzędy Pocztowe i listonoszy.

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. Zieliński Wacław, inż. Głowacka Maria.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 6.85.84. Redaktor Naczelny inż. F. Wajngot.

Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 6.74.61.

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 22.V.53 r. Druk ukończ. 27.V.53 r. Obj. 3 1/2 ark. druk. 11,2 ark. wyd. Nakład 2272 + 35
Papier druk sat. V kl. A1 60 g. Zakł. Graf. RSW „Prasa“, Warszawa, Smólna 12. Zam. 693. 4-B-15859.

Od Redakcji

W miesiącu Święta Pracy chcemy rzucić okiem na zadania, które stoją przed naszym Stowarzyszeniem skupiającym większość inżynierów i techników przemysłu chemicznego.

Niżej podane założenia programowe, wskazując kierunki działalności Stowarzyszenia jako organizacji społecznej i naukowo-technicznej, streszczając zamierzenia zdążające do przyspieszenia realizacji zadań przemysłu chemicznego w planie ogólno-narodowym, mogą być pomocą i wytyczną w pracy inżynierów i techników tego przemysłu.

W krótkim okresie trzech kwartałów dzielących nas od ostatniego Dorocznego Walnego Zgromadzenia zaszły nie tylko wypadki polityczne, ale także ważne zdarzenia w życiu Stowarzyszeń Technicznych zrzeszonych w Naczelnej Organizacji Technicznej.

XIX Zjazd Komunistycznej Partii Związku Radzieckiego wytyczył nowe drogi rozwoju obozu pokoju. Uchwały XIX Zjazdu oraz dzieło J. Stalina „Ekonomiczne problemy socjalizmu w ZSRR” są skarbnicą wskazań dla wszystkich, którzy idą drogą postępu w dążeniu do socjalizmu. W świetle tych dokumentów jasno występuje nieustanny rozwój potencjału gospodarczego i ekonomiki narodowej w krajach obozu pokoju w oparciu o pomysły twórcze racjonalizatorów i mas pracujących i szlachetne współzawodnictwo socjalistyczne, o rozwój nauki, o postęp techniczny i ciągle podnoszenie wiedzy społeczno-politycznej, kwalifikacji zawodowych i naukowych ogółu pracowników, a w szczególności kadr technicznych.

W roku 1952 została uchwalona Konstytucja Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej. Konstytucja oraz wybory do Sejmu Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej potwierdziły doniosły fakt jedności narodowej wyrażonej w programie Frontu Narodowego.

Wydarzenia powyższe posiadają doniosłe znaczenie dla całego narodu, dla inteligencji technicznej mają nadto wielkie znaczenie wydarzenia w świecie technicznym pozostające w ścisłym związku z tamtymi, a mianowicie II Kongres Inżynierów i Techników i III Walny Zjazd NOT. Uchwały II Kongresu Inżynierów i Techników Polskich i Walny Zjazd opierały się na uchwałach VII Plenum KC PZPR. Stały się one drogowskazem i podstawą przy opracowaniu naszego planu pracy na rok 1953. Referaty, uchwały i rezolucje II Kongresu Inżynierów i Techników Polskich i III Walny Zjazd NOT ugruntowały mocniejsze niż dotąd fundamenty działalności Stowarzyszeń naukowo-technicznych pozwalając na ostateczne opracowanie statutów dostosowanych w pełni do wymagań stawianych przez Partię i Rząd.

Działalność naszego Stowarzyszenia planujemy więc w atmosferze głębszego niż dotychczas zrozumienia istotnej roli i znaczenia naszej bardzo odpowiedzialnej pracy społecznej przyczyniającej się do realizacji planu rozwoju przemysłu chemicznego w ramach ogólnych planów narodowych. Znaczenie stowarzyszeń naukowo-technicznych w NOT a więc i SITPChem powiększa się wraz ze wzrostem zadań stojących przed całą kadrą naukowo-techniczną Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej, w szczególności przed każ-

dym z osobna inżynierem i technikiem. Tylko kolektywna, planowo zorganizowana wzajemna pomoc pozwoli nam na coraz szybsze, lepsze i tańsze wykonywanie planów produkcyjnych.

Jednym z głównych celów SITPChem jest przyjsię z pomocą inżynierom i technikom we wszystkich ważniejszych zagadnieniach związanych z planem resortu, opracowanym wg wskazań Partii i Rządu dla naszych przemysłów. Plan nasz wiąże się bezpośrednio z zadaniami Resortu, jak również Związków Zawodowych Pracowników Przemysłu Chemicznego i Polskiej Akademii Nauk na tych wszystkich odcinkach pracy, gdzie społeczne działanie zespołów inżynierskich stanowi czynnik nieodzowny.

Praca SITPChem na różnych szczeblach organizacyjnych będzie zatem związana z całością zadań, jakie stoją przed przemysłem chemicznym. Stąd wynika konieczność dalszej rozbudowy kół zakładowych jako terenu właściwej pracy stowarzyszeń naukowo-technicznych i położenia na działalność tych kół jak największego nacisku.

Plan pracy Stowarzyszenia opiera się na takich założeniach statutu, jak pogłębienie wśród swoich członków świadomości i wiedzy ideologiczno-politycznej marksizmu-leninizmu (kursy, seminaria, odczyty, wydawnictwa), wzmocnienie współpracy z Resortem i jego organami terenowymi (np. wspólne rozpatrywanie zagadnień dotyczących bezpieczeństwa pracy i postępu technicznego).

Celem powiązania nauki i praktyki Stowarzyszenie planuje zapoczątkowanie szerszej współpracy z Polską Akademią Nauk, Politechnikami, Wieczorowymi Szkołami Inżynierskimi i Polskim Towarzystwem Chemicznym.

Współpraca Stowarzyszenia ze Związkami Zawodowymi Pracowników Przemysłu Chemicznego sprowadzać się winna w 1953 r. głównie do rozpowszechnienia przodujących radzieckich metod pracy (metoda inż. Kowalowa, Korabielnikowej itd.), opieki nad Klubami Techniki i Racjonalizacji, rozwiązywania zagadnień bezpieczeństwa pracy, rozwoju współzawodnictwa socjalistycznego i organizacji brygad inżynieryjno-robotniczych.

Zgodnie z wypowiedzią Bolesława Bieruta na II Kongresie Inżynierów i Techników Polskich przed inteligencją techniczną stanęło dziś wielkie zadanie podniesienia w czasie jak najkrótszym poziomu technicznego naszego przemysłu i całej naszej gospodarki narodowej przez twórcze wykorzystanie najnowszych osiągnięć nauki i techniki, w pierwszym rzędzie olbrzymich i wspaniałych osiągnięć techniki radzieckiej. W związku z tym Stowarzyszenie uwzględniło w swym planie na rok 1953 cały szereg momentów. W planie więc jest szkolenie wykładowców technicznego języka rosyjskiego, propagowanie literatury technicznej, akcja odczytowa, prowadzenie walki o postęp techniczny przez analizę procesów technologicznych (usuwanie wąskich gardeł produkcyjnych, zmniejszenie norm surowcowych, zużytkowanie odpadków, mechanizacja i automatyzacja procesów produkcyjnych itd.). Stowarzyszenie planuje również wzmocnić udział swoich członków w ruchu wynalazczości pracow-

niczej, podejmowaniu zobowiązań i sprawdzeniu ich wykonania.

Specjalny nacisk położy Stowarzyszenie na sprawy bezpieczeństwa i ochrony pracy przez prowadzenie akcji propagandowej i pogadanek dla robotników, kursów korespondencyjnych dla inżynierów bezpieczeństwa pracy i nawiązanie ściślejszej współpracy z Centralnym Instytutem Ochrony Pracy.

Stowarzyszenie planuje poza tym wciąganie do pracy przodujących przedstawicieli młodzieży pracującej (szczególnie członków ZMP), prowadzenie wśród swoich członków szeroko zakrojonej akcji szkoleniowej (prowadzenie kursów doszkalających krótkoterminowych, kursów koresponden-

cyjnych długoterminowych, kursów na stopień inżyniera) i wciąganie do współpracy w pismach fachowych szerszych rzesz inżynierów i techników.

Stowarzyszenie wreszcie ma rozszerzyć swoją działalność organizacyjną na wybitnych majstrów i racjonalizatorów pracujących w przemyśle chemicznym lub w zakładach przemysłowych.

Naszym hasłem winno się stać: „Każdy chemik członkiem Stowarzyszenia, każdy członek Stowarzyszenia jego aktywistą“, gdyż rozszerzenie zasięgu działalności Stowarzyszenia i podnoszenie kwalifikacji jego członków pozwoli na szybką i świadomą realizację planów gospodarczych.

W związku z Świętem 1 Maja załogi szeregu zakładów przemysłu chemicznego zgłosiły swój udział w socjalistycznym współzawodnictwie pracy.

Zakłady Azotowe im. Dzierżyńskiego podjęły się wyprodukować dodatkowo ponad plan 500 t amoniaku, 1215 t saletry wapniowej, 1264 t kwasu technicznego, 970 t saletraku i przyspieszyć wykonanie inwestycji, jak np. konwertera syntezy, jednostki konwersji itd.

Postanowiono wykorzystać gazy odpadowe, co podniesie produkcję amoniaku o 1100 ton rocznie oraz przyniesie poważną oszczędność surowca. Poza tym poszczególne grupy pracowników inżynieryjno-technicznych zobowiązały się do opracowania technologii odzyskiwania miedzi z odpadków oleju w instalacji mycia miedziowego i metody mechanicznej regeneracji katalizatora niklowego.

Załoga Wizowa postanowiła wykonać całkowicie plan produkcji na 1953 r. na 5 dni przed terminem oraz obniżyć koszt własny jednej tony kwasu siarkowego o 30% w stosunku do najniższego kosztu produkcji w roku 1952. Przyniesie to w sumie oszczędność 11 mln zł w ciągu roku.

Tarchomińskie Zakłady zobowiązują się wyprodukować w bieżącym roku sto miliardów jednostek penicyliny ponad plan do 15 grudnia b.r. Wydział organopreparatów skróci o 4 dni plan II kwartału dając dodatkowo 12 tysięcy ampułek Nowarsanu.

Bakterie siarkowe w wodzie chłodzącej do syntezy Fischera-Tropscha

J. Kowalski

546, 131-2, 47, 0.9 : 663. 632. 8 : 665. 582, 1. 092, 57

Opisano przypadek wystąpienia w zakładach syntezy chemicznej wg metody Fischera-Tropscha nadmiernych ilości siarkowodoru przed piecami. Siarkowodor był wytwarzany, jak stwierdzono, przez bakterie siarkowe w wodzie chłodnicy umieszczonej bezpośrednio po odsiarkowaniu organicznym. Na podstawie szeregu prób okazało się, że najskuteczniejszym i najtańszym środkiem zaradczym jest dodawanie niewielkiej ilości chlorku cynku do wody chłodzącej.

Описан случай появления чрезмерного количества сероводорода перед печами на заводе химического синтеза методом Фишера - Тропша. Подтверждено, что сероводород в воде охладительной башни, находящейся непосредственно за цехом поглощения органических соединений серы, образуется серными бактериями. На основании ряда опытов установлено, что наиболее эффективным и дешевым предохранительным средством является прибавление небольших количеств хлористого цинка к холодильной воде.

An occurrence of excess quantities of hydrogen sulphide in a plant of Fischer-Tropsch synthesis before the ovens has been described. It was established that the hydrogen sulphide was produced by bacteria in water from the cooler placed directly after organic desulphuration. On the basis of numerous experiments the most economic and effective remedy proved to be adding small quantities of zinc chloride to water.

Cechą charakterystyczną dla zakładów syntezy Fischera-Tropscha jest jak wiadomo konieczność praktycznie zupełnego usuwania H_2S z gazu syntezowego oraz siarki organicznej do zawartości poniżej 0,2 g/100 m³. Katalizatory syntezy są bardzo wrażliwe na siarkę. W roku 1940 przed piecami do syntezy wystąpiły wzrastające ilości H_2S (mimo starannego odsiarczania gazu) do zawartości: siarczków 0,0 g H_2S /100 m³ i 0,04 — 0,06 g siarki organicznej na 100 m³. Ilości te w ciągu tygodnia wzrosły do 0,4 g/100 m³ gazu. Wzrostu ilości siarki organicznej nie obserwowano. Przeniknięcie siarkowodoru z gazem nie

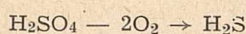
oczyszczonym lub częściowo oczyszczonym do gazu oczyszczonego wskutek nieuszczelnności w obejściach gazowych było więc wykluczone. Zamknięcie tych obejść przez zaślepki nie zmieniło stanu rzeczy. W ciągu drugiego tygodnia zawartość siarkowodoru zwiększyła się do 0,6 g/100 m³. Ustalono, że źródłem tego siarkowodoru jest chłodnica umieszczona bezpośrednio po odsiarkowaniu organicznym (które pracuje przy temperaturze 160 — 230°C). Po zamknięciu połączenia odpływu wody skrubera z obiegiem wodnym chłodnicy wieżowej oraz z kanałem ściekowym (w celu uniemożliwienia ewentualnego dostępu gazów z tych urządzeń do gazu synte-



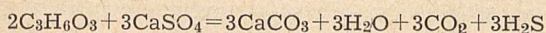
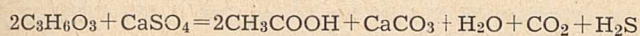
zowego) skład gazu się nie zmienił. Siarkowódór pochodził więc z chłodnicy. Przypuszczano, że chodziło o redukcję pod wpływem bakterii siarczanów znajdujących się w wodzie.

Takie bakterie znalazł jako pierwszy w roku 1895 M. W. Beijerinck.¹⁾ Wg tego autora chodzi tu o różne gatunki należące do grupy *Microspira desulfuricans* oraz *Spirillum desulfuricans*, które wytwarzają siarkowódór przez rozkład białka lub siarczanów.

Występowanie tych bakterii jest, jak się wydaje, bardzo rozpowszechnione w koksowniach i gazowniach, w rafineriach naftowych itp. Obserwacja ich działania jest zwykle utrudniona wskutek stosunkowo wysokich zawartości siarkowodoru w wymienionych miejscach, względnie w produktach w nich wytwarzanych. Bakterie te należą wg. ogólnej literatury do grupy anaerobowej i potrzebują do życia substancji odżywczych jak alkohole oraz substancji zawierających azot i fosfor (aminokwasy, składniki fosforowe organiczne lub nieorganiczne). Ich działanie objawia się występowaniem (poza siarkowodorem) CO_2 i kwasów organicznych. Sumarycznie można procesy te ująć w równanie następujące:



Znaczy to, że bakterie czerpią tlen potrzebny do przemiany materii nie z powietrza lecz z siarczanów. Właściwy przebieg reakcji jest prawdopodobnie bardziej złożony. Przy kwasie mlekowym w charakterze pożywki przebiegające reakcje można ująć w następujące równania:



Fakt, że bakterie występowały w opisanej chłodnicy był tym ciekawszy, że woda pochodziła ze studni głębinowych (50 — 90 m głębokości) i nie zawierała substancji organicznych oraz azotu i fosforu. Temperatura wody wynosiła przez cały rok ca. 8°C , twardości stałej nie stwierdzono, twardość przemijająca wahała się w poszczególnych studniach od 6 — 12° .

Gaz syntezowy (CO_2 — 6,1%, CO — 29,1%, H_2 — 57,3%, CH_4 — 2,7%, N_2 — 4,8%) spośród substancji organicznych zawierał tylko ślady aromatycznych składników siarkowych oraz NO jako ewentualne źródło azotu.

Zagadnienie odżywiania się bakterii pozostaje tu wobec tego niewyjaśnione. Bakterie muszą mieć wysoką zdolność dostosowania się. Optimalne warunki ich życia leżą w pewnym zakresie temperatury i przy określonej wartości pH. *Spirillum desulfuricans* Beijerinck rozwija się w temperaturach 15 — 40°C (optimum 35°C), *Vibrio thermosulfuricans* Elion w 30 — 65°C (optimum 35°C). Nasze prace poszły w kierunku stwierdzenia obecności bakterii przez hodowanie kultury laboratoryjnej zaczerpniętej z odpływającej wody i badania warunków życia bakterii oraz w kierunku wypróbowania praktycznych możliwości zniszczenia bakterii w ruchu, względnie ograniczenia ich aktywności. Należało szybko przeciwdziałać, gdyż przy dalszym wzroście zawartości siarkowodoru groził postój całego zakładu.

Opierając się na wyżej podanych optymalnych dla bakterii warunkach temperatury zmieniano w chłodnicy (a więc i w gazie końcowym) temperaturę przez zmianę obciążenia chłodnicy wodą. Gruntowne zmiany, np. podwyższenie temperatury w całej chłodnicy do 100°C przez dłuższy okres czasu, nie było możliwe, ponieważ ok. 15 m za chłodnicą znajdował się turbokompresor do komprimowania gazu syntezowego chłodzonego przez wspomnianą chłodnicę do temperatury cieczenia.

Przez zmniejszenie obciążenia chłodnicy wodą zmieniono najpierw przebieg temperatury w chłodnicy. Najwyższa temperatura wody odpływającej wynosiła ca. 60°C . Strefy chłodnicy dotychczas o temperaturze 25 — 45°C znacznie się przesunęły. (Gaz komprimowano w dwóch zamiast w jednym kompresorze). Zawartość H_2S po przejściu chłodnicy zaczyna spadać już po 2 godzinach, a po 4 godzinach wynosiła tylko 0,1 g $\text{H}_2\text{S}/100 \text{ m}^3$. Po tym okresie czasu wrócono do normalnych warunków chłodzenia. Zawartość siarkowodoru zaczęła wzrastać po 3 dniach i osiągnęła po 8 dniach znowu 0,6 g/100 m^3 . Wyniki te były powtarzalne. Pracowano w ten sposób przez kilka tygodni, zmieniając w określonym czasie dopływ wody do chłodnicy. Stwierdzono ponadto, że wystarczy zmiana przebiegu temperatury chłodnicy o ca. 20°C , aby otrzymać podobne rezultaty.

Próbowano następnie pogorszyć bakteriom warunki życia przez zwiększenie zawartości soli w wodzie. Ogólnikowo stwierdzono, że obecność 4 — 6% soli kuchennej cniża czynność bakterii, ale dopiero powyżej 9 — 11%, wpływ soli wystarcza dla zmniejszenia ilości występującego H_2S do 0,2 g/100 m^3 . Bliżej nie zbadano, czy wchodzi tu w grę skuteczne działanie stałej obecności soli, czy też bakterie przyzwyczajają się do zmienionych warunków.

Dodatek chloru do wody okazał się tylko skuteczny przy bezpośrednim chlorowaniu przed chłodnicą. Potrzebna ilość wolnego chloru w wodzie musiała wynosić ca. 2 mg/l (w odpływie wody), aby uniemożliwić działanie bakterii. Po krótko trwającym dodawaniu chloru (3 dni) bakterie osiągały jednak w ciągu 2 dni dawną aktywność, ewentualnie dopływ nowych bakterii wzmocnił ich działanie. Ze względu na możliwość korozji chłodnicy i kompresora nie można się było zdecydować na dalsze stosowanie chlorowania. Chlorek rtęci w próbach laboratoryjnych okazał się bardzo skuteczny. Wystarczył dodatek 4 mg/l. W praktyce jednak nie można było stosować tego środka, ponieważ woda ściekowa odpływała do rzeki i groziło zniszczenie rybostanu, już i tak w znacznej mierze zagrożonego przez wody ściekowe licznych fabryk.

Sole miedzi wykazały skuteczne działania w ruchu dopiero poczynając od 15 mg/l. Bakterie, jak się wydaje, przyzwyczajają się powoli do miedzi, co wymagało stopniowego zwiększania ilości dodawanej miedzi. Po dwóch miesiącach potrzebna dawka wynosiła 27 mg/l. Wysoka cena soli miedziowych wykluczała stosowanie ich w takiej ilości.

Bardzo skutecznym środkiem okazał się chlorek cynku, który również w ruchu długotrwałym nie traci skuteczności. Stosowane ilości wynosiły 20 — 50 mg ZnCl_2/l wody. Dodatek odbywał się przez pompowanie roztworu chlorku cynku do wody. Siarkowódór znikł zupełnie. W roku 1941 zużycie chlorku cynku (bezwodnego) wynosiło 32 g/ m^3 wody. Ilość ta odpowiadała 28 mg ZnCl_2/m^3 gazu syntezowego. Cena chlorku cynku (bezwodny, chemicznie czysty) wynosiła łącznie z przewozem kolejowym 700 zł/t. Koszty zużycia chlorku cynku wynosiły 1,96 gr na 1000 m^3 gazu syntezowego. Przy wydajności 144 g produktów syntetycznych na 1 m^3 gazu do syntezy, 1 t produktów była obciążona wydatkiem 13,6 gr. Koszty te nie odgrywały więc roli przy kosztach własnych.

Prace laboratoryjne przyniosły niespodziankę. Hodowla bakterii z wody odpływającej z chłodnicy nie udała się mimo kilkutygodniowych starań przy współpracy wybitnych fachowców w dziedzinie mikrobiologii. Natomiast bardzo łatwo udawała się hodowla bakterii z nieznacznego osadu występującego w skruberze na ceramicznych pierścieniach Raschiga. Wyhodowane bakterie należały do rodzaju *Spirillum desulfuricans* (Beijerinck). W ciągu kilku miesięcy udało się przez powolne podwyższanie temperatury wody przyzwyczaić

bakterie do życia i przejawiania intensywnego działania w temperaturze 55 — 62°C. W wyższych temperaturach działanie to szybko słabło, powyżej temperatury 80°C nie zauważono dalszej aktywności. Wygląd bakterii zmienił się podczas tych prób. Stwierdzono, że odpowiadały one obecnie rodzajowi *Vibrio thermosulfuricans* (Elion). Wskazuje to w jakim stopniu warunki życia wpływają na cechy charakterystyczne bakterii. Nie jest również wykluczone, że między pierwotnymi bakteriami występowały już (choć w bardzo małych, trudno spostrzegalnych ilościach) bakterie tego ostatniego gatunku.

Nie można było rozstrzygnąć bezspornie, czy bakterie te są zdolne do przyswajania CO i H₂ jako wyłącznego środka odżywczego oraz do wytwarzania organicznych związków siarkowych (co przypuszczano na podstawie obserwacji ruchowych), ani też, czy siarkowodor przy wymienionych wyższych temperaturach wody może się kondensować z organicznymi produktami przemiany materii tych drobnoustrojów dając organiczne związki siarki.

W celu zbadania występowania bakterii w warunkach ruchowych, odgałęziono część gorącego gazu syntezowego po odsiarczeniu organicznym i kierowano tę ilość (ca 1500 m³/h) przez oddzielną małą chłodnicę. Chłodnica była sterylizowana po każdym doświadczeniu strumieniem pary wodnej o temperaturze 220°C. Bakterie wystąpiły w nowej chłodnicy dopiero po 204 dniach. Przy obecności tlenu w gazie syntezowym w ilości powyżej 0,4% można było praktycznie uniknąć występowania bakterii (względnie ich działania), o ile ta zawartość tlenu była utrzymana od początku próby. Natomiast nie można było uniknąć działania bakterii, jeżeli dodanie tlenu nastąpiło dopiero w późniejszym terminie (prawdopodobnie już po osiedleniu się bakterii w chłodnicy chociaż jeszcze nie zaobserwowano ich aktywności). Wyższe zawartości tlenu (0,8 — 1,2% w gazie) nie przeciwdziałały również

osiedlaniu się bakterii, o ile tlen dodano dopiero po stwierdzeniu ich działania. Bakterie nawet po długotrwałym przebywaniu w czystym tlenie żyją dalej.

Najintensywniejsza przemiana przez bakterie siarczanów na siarkowodor wynosiła 77% w przeliczeniu na siarczany.

Doświadczenia powyższe doprowadziły do wniosku, że występowanie bakterii siarkowych miało prawdopodobnie następujące przyczyny. Woda studzienna była wolna od bakterii. W celu usuwania twardości przemijającej wody dodawano do niej (dopiero po dłuższym czasie po uruchomieniu syntezy) CaO i prowadzono ją przez otwarte baseny. Tu następowało zarażenie bakteriami pod wpływem powietrza (pył z otoczenia). Zawartość tlenu w gazie oczyszczonym wynosiła przez dłuższy czas 0,2 — 0,3%, co uniemożliwiało albo opóźniało osiedlanie bakterii. Wskutek późniejszego systematycznego zmniejszania ilości tlenu w gazie syntezowym przed piecami do katalizy do zawartości 0 — 0,04% umożliwiony został stopniowy rozwój bakterii w chłodnicy końcowej. Działanie ich zaobserwowano dopiero wówczas, kiedy ilość wytworzonego siarkowodoru przekroczyła znacznie niskie zawartości siarkowodoru w gazie oczyszczonym.

L i t e r a t u r a

1. M. W. Beijerinck, Zbl. Bakt., 2, 1 (1895)
2. F. H. Olmstead H. Hamlin, Eng. News. Rec., 44, 317 (1900)
3. W. M. Barr, R. E. Buchanan, Iowa State Coll. Eng. Exper. St. Bull (1912), 26
4. C. A. H. Wolzogen - Kühr, Proc. Kon. Acad. Wetlensch. Amsterdam 25, 288 (1922); Water Gas. 7, 277 (1923)
5. L. Elion, Zbl. Bakt. 63, 58 (1924)
6. C. M. Wichers, Vom Wasser (1933), 117
7. I. Wiegand, Vom Wasser (1935), 142
8. G. Nachtigall, H. Schröder, Vom Wasser, (1935), 197
9. T. H. Rogers, Chem. Ind. Rev. 59, 34 (1940)
10. L. H. Haase, Korr. Metallsch. 16, 155 (1940).

Automatyzacja procesu destylacji frakcjonowanej w laboratorium

V. ELEKTRONOWY REGULATOR SZYBKOSCI DESTYLACJI DLA KOLUMN LABORATORYJNYCH

M. Buła, J. Majewski i A. Semkowicz

II Katedra Chemii Organicznej Politechniki Wrocławskiej

621. 38. 004. 14 : 66. 048. 3

Opracowano elektronowe urządzenia dla automatycznej regulacji szybkości destylacji dla kolumn laboratoryjnych. Wykorzystano w tym celu własności dielektryczne destylowanych cieczy. Jako czujnik zastosowano odpowiednio wykształcony kondensator elektryczny umieszczony w głowicy destylacyjnej. Aparat jest przystosowany do kontroli procesu destylacji frakcjonowanej cieczy dielektrycznych w szczególności węglowodorów terpenowych. Działanie układu nie zależy od szybkości destylacji, dokładność pracy przyrządu wynosi ok. 5%.

Разработано электронное оборудование автоматического регулирования скорости дистилляции лабораторных колонн. Для этой цели использованы диэлектрические свойства дистиллированных жидкостей. В качестве индикатора применяется электрический конденсатор соответственной конструкции, установленный в дистилляционной головке. Аппарат приспособлен к контролю процесса фракционированной дистилляции диэлектрических жидкостей, в частности терпеновых углеводородов. Действие установки не зависит от скорости дистилляции, точность измерения ок. 5%.

An electronic device for automatic control of distillation speed in laboratory columns based on dielectric properties of distilled liquids has been designed. An electric condenser of special design placed in the distillation head has been applied as an indicator. The device is adapted to control the process of fractional distillation of dielectric liquids, especially terpenes. The operation of the device is independent of the speed of distillation and its exactness is ca 5%.

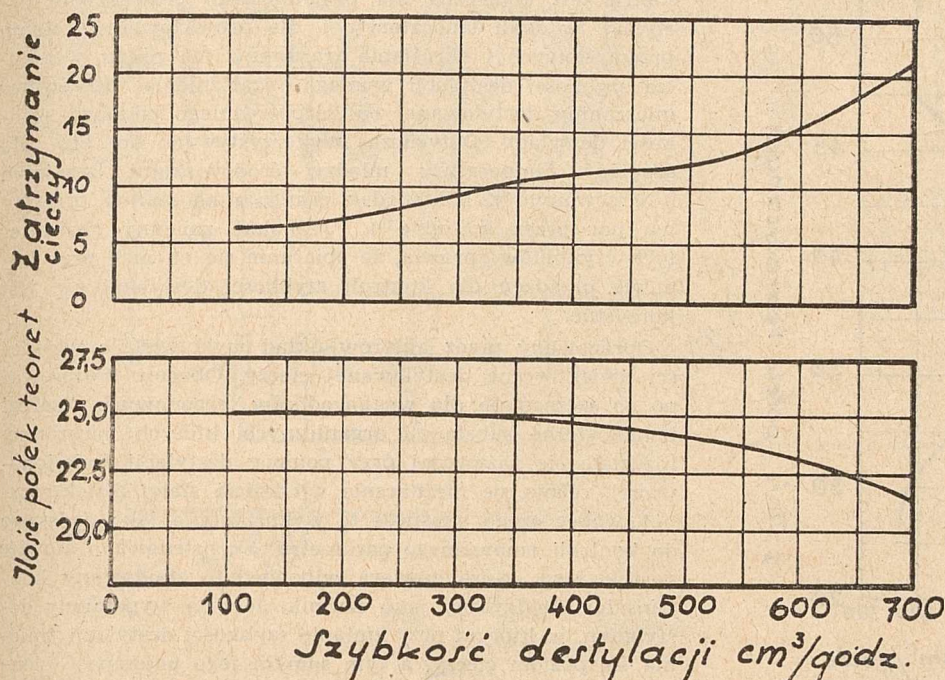
Na podstawie licznych prac doświadczalnych^{1, 2, 3, 4} stwierdzono, że szybkość przepływu par przez kolumnę destylacyjną jest bardzo ważnym parametrem procesu destylacji. Zwiększenie szybkości destylacji powoduje większy spadek ciśnienia i zwiększenie się ilości cieczy i par w ko-

lumninie, czyli tzw. „zatrzymanie cieczy“ (hold-up). Najważniejszym jednak następstwem jest zmiana zdolności rozdzielczej kolumny wyrażona ilością pólek teoretycznych lub wysokością równoważną półce teoretycznej. Wpływ ten zależy od rodzaju kolumny i wypełnienia. Zwiększenie szyb-

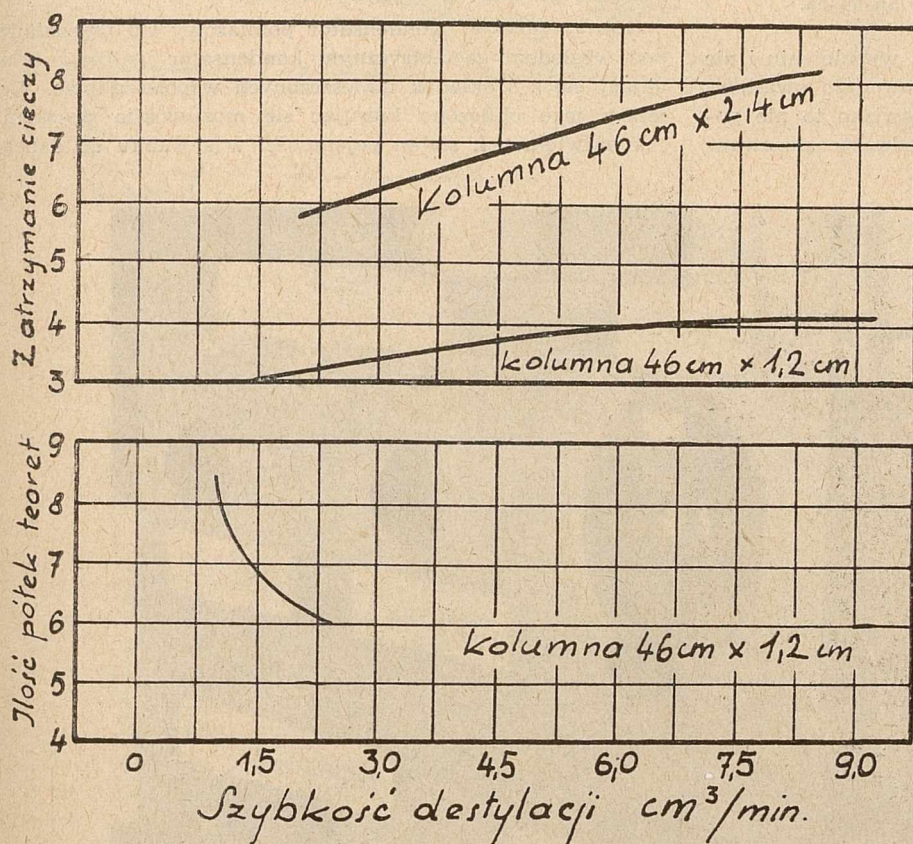
kości destylacji powoduje zazwyczaj spadek zdolności rozdzielczej, skutkiem czego otrzymuje się mniej czysty destylat. Co do wielkości wpływu tego parametru można zorientować się z danych cytowanych w literaturze.

zmian przytoczyć można kolumnę z wypełnieniem Lecky-Ewella.

Na rys. 1 przedstawiono zależności zatrzymania i zdolności rozdzielczej kolumny (wyrażonej ilością pól teoretycznych) od szybkości destylacji.



Rys. 1. Charakterystyka wypełnienia Lecky-Ewell'a



Rys. 2. Charakterystyka kolumny Vigreux

W przypadku kolumny pustej określonych rozmiarów⁵⁾ stwierdzono, że trzykrotne zwiększenie szybkości przepływu par spowodowało około sześciokrotne zmniejszenie zdolności rozdzielczej. W kolumnie z wypełnieniem wpływ ten jest mniejszy⁶⁾. Jako przykład stosunkowo małych

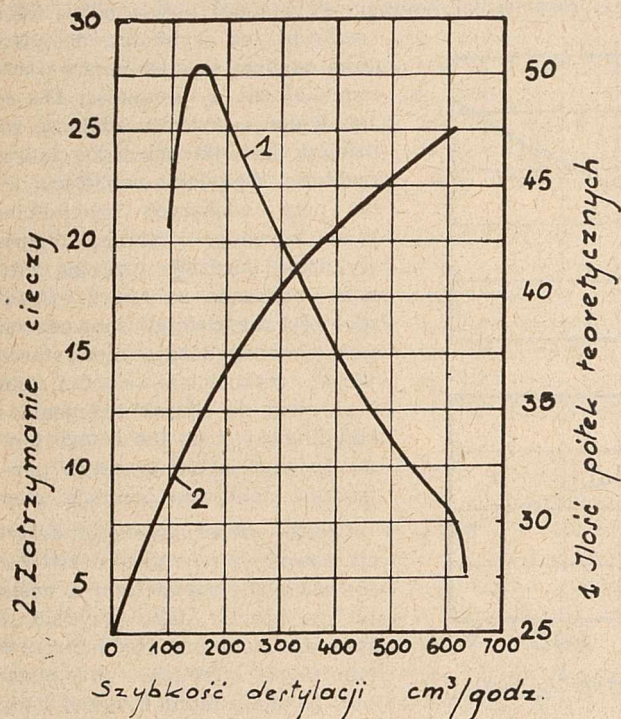
/godz ma przebieg bardzo stromy (prawie pionowy) i przekroczenie jej choćby o 10% powoduje gwałtowny spadek zdolności rozdzielczej kolumny do takiego stopnia, że staje się ona praktycznie nieprzydatna dla precyzyjnego rozdzielania. Przekroczenie określonej szybkości zwanej szybkością kry-

tycznych) od szybkości destylacji. Dane odnoszą się do kolumny o średnicy 1,91 cm i wysokości 43,2 cm. Jak widać z wykresu zdolność rozdzielcza jest dla pewnego zakresu szybkości destylacji wielkością stałą, przy większych szybkościach spada łagodnie. Kolumny Vigreux wykazują bardziej wyraźną zależność pokazaną na rys. 2. Spadek zdolności rozdzielczej spowodowany jest prawdopodobnie niewystarczającym zetknięciem się faz ciekłej i parowej na skutek tworzenia się kanałików i strug lub z tego powodu, że zbyt szybki przepływ par utrudnia efektywną wymianę ciepła.

Często wzrost szybkości destylacji powoduje początkowo zwiększenie zdolności rozdzielczej a następnie jej spadek. Jako przykład służyć może kolumna Stedmana⁷⁾ z wypełnieniem. Istnieje przypuszczenie, że maksimum krzywej odpowiada szybkości, przy której orosienie zwilża całkowicie wypełnienie kolumny. Charakterystykę wypełnienia o średnicy 19,0 mm w kolumnie o wysokości 61 cm podaje wykres na rys. 3. Na osi odciętych podano ilość cieczy spływającej w kolumnie ku dołowi jako orosienie przy nieskończonym stosunku orosienia, tzn. przy zawróceniu całkowitej ilości wykoplonych par do kolumny bez odbierania destylatu. Ilość ta jest bezpośrednią miarą szybkości destylacji. W granicach 100–200 cm^3/godz leży maksimum krzywej odpowiadającej optymalnej zdolności rozdzielczej dla omawianego wypełnienia. Doprowadzając zatem do kolbki destylacyjnej taką ilość ciepła, aby odparować ok. 160 cm^3 cieczy w ciągu 1 godz, otrzymuje się najlepszy rozdział mieszaniny cieczy frakcjonowanej na wypełnieniu Stedmana o danej charakterystyce.

Zwiększenie średnicy kolumny (z tym samym wypełnieniem) silnie wpływa na zwięźlenie zakresu optymalnych warunków efektywnego rozdzielania destylowanych mieszanin. W przypadku kolumny o średnicy 25 mm krzywa zależności w granicach szybkości do ok. 160 cm^3/godz

tyczną (której wielkość zależy od własności substancji destylowanej oraz rodzaju wypełnienia kolumny), powoduje tzw. „zachłystywanie” (flooding) kolumny⁸⁾. Na skutek tego



Rys. 3. Charakterystyka wypełnienia Stedmana.

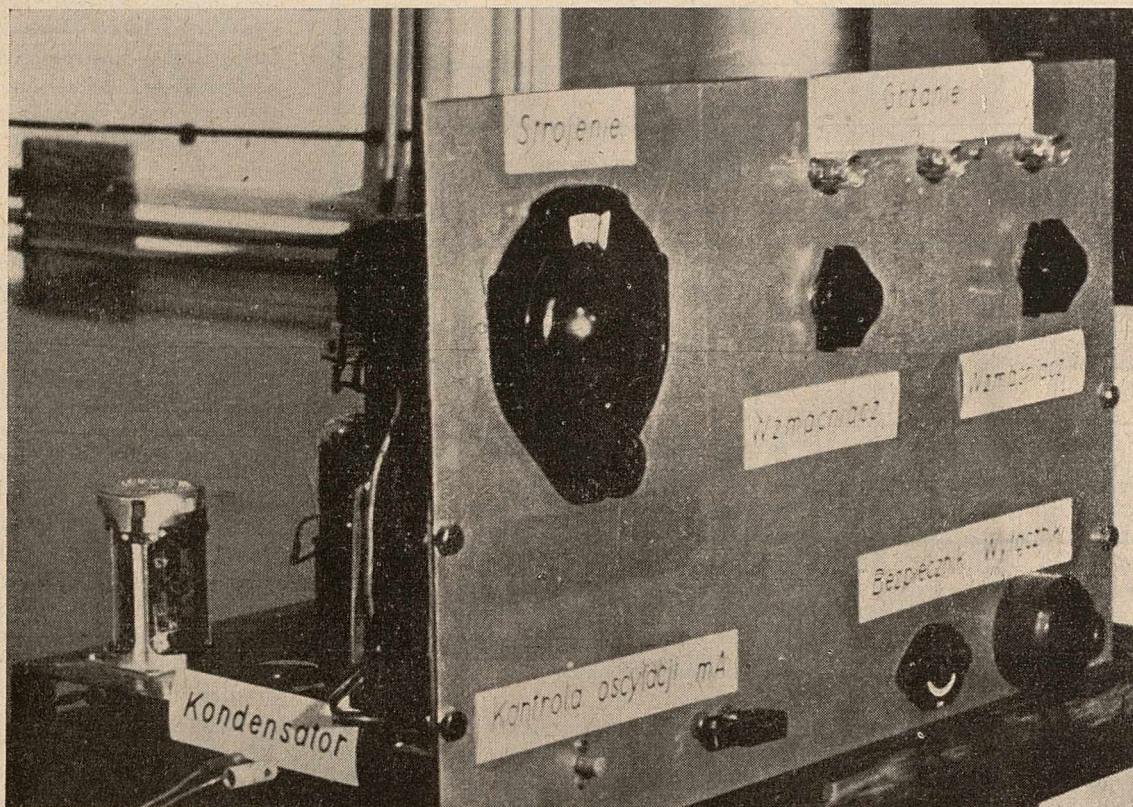
duża ilość orosienia zostaje zawieszona na wypełnieniu i nie spływa do kociołka destylacyjnego, co powoduje gwałtowny wzrost ciśnienia wzdłuż kolumny. Zjawisko to nie powinno zachodzić w procesie destylacji, jednakże stosowane

jest często na początku destylacji dla zwilżenia wypełnienia. Dla wywołania powyższego zjawiska urządzenia są w kolumnie odpowiednie urządzenia (9).

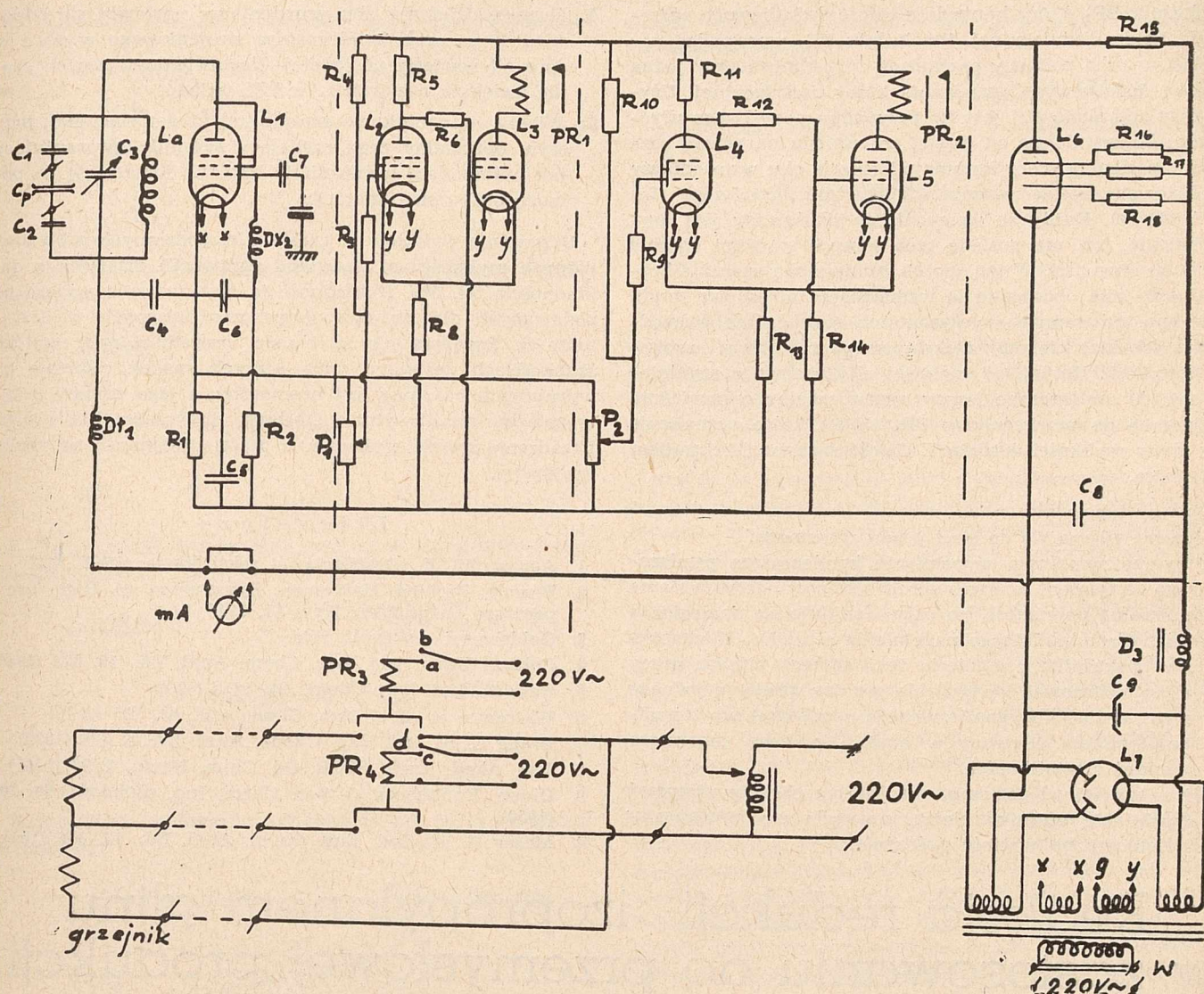
Z powyższego wynika, że znajomość omawianego parametru jest konieczna dla prawidłowego prowadzenia destylacji w skali laboratoryjnej, dla projektowania kolumn przemysłowych i określania warunków ich pracy. Regulacja szybkości destylacji wymaga uzależnienia ogrzewania mieszaniny destylowanej od bezpośredniego pomiaru szybkości destylacji. Dotychczas wykorzystywano do tego celu gradient temperatury między środowiskami grzejnym i ogrzewanym⁹⁾, lub spadek ciśnienia na skutek przepływu par przez kolumnę¹⁰⁾. Jednakże zmienny charakter tych czynników sprawia, że opieranie się na nich przy budowie urządzeń dla kontroli szybkości destylacji nie jest korzystne.

Opracowany przez autorów układ wykorzystuje własności dielektryczne destylowanej cieczy. Obecnie dostosowano go szczególnie dla węglowodorów terpenowych. Szeregi homologiczne substancji organicznych, których mieszaniny rozdziela się zazwyczaj przy pomocy destylacji frakcjonowanej, różnią się nieznacznie wielkością stałej dielektrycznej, wobec czego własność tę wykorzystano jako podstawę do kontroli omawianego parametru. Skonstruowano głowicę destylacyjną, która zawiera odpowiednio zbudowany kondensator elektryczny jako czujnik. Jest on wypełniony destylatem, w którym przy zmianie szybkości destylacji zmienia się poziom cieczy, a tym samym jego pojemność elektryczna. Poprzez urządzenie elektroniczne reguluje on intensywność grzania kolby destylacyjnej.

Opis urządzenia: Kondensator pomiarowy Cp przedstawia pod względem geometrycznym kondensator walcowy składający się z 3 okładek umieszczonych współśrodkowo. Wymiary jego obliczono kierując się możliwością uzyskania jak największych zmian pojemności w stosunku do danego



Rys. 5. Widok płyty czołowej elektronowego regulatora szybkości destylacji.



Rys. 4. Schemat blokowy elektronowego regulatora szybkości destylacji

C_1, C_2 — kondensator 500pF/1500V
 C_3 — kondensator zmienny 100pF
 C_4, C_5 — kondensator 1F/750 V
 C_6 — kondensator elektro- lit. 50 F

C_7 — kondensator 200pF/1500V
 C_8, C_9 — kondensator 4F/750V
 $D1_1, D1_2$ — dławik wys. częst.
 $D1_3$ — dławik nisk. częst.
 C_p — kondensator pomiarowy
 K — kryształ kwarcu — $f = 353 \text{ kc/s}$
 L_a — cewka anodowa

L_1 — lamp LS50
 $L_2 - L_5$ = lampy 6 3
 L_6 — lampa STV 280/380
 L_7 — lamp 5U4
 P_1, P_2 — potencjometr 20k Ω
 PR_1, PR_2 — przełącznik, prąd roboczy ok. 20mA

PR_3, PR_4 — przełącznik silnoprowodowy
 R_1, R_{18} — opory 1,2 k Ω 0,5 M Ω
 W — wyłącznik dwubiegun
 T_r — transformator sieciowy: 220V/2X500V/0,2A; 12,6V/1A; 6,3V/5A.

wypełnienia, przy czym ograniczeniem wzajemnej odległości okładek były zjawiska kapilarne. Kondensator jako czujnik podłączony jest do obwodu rezonansowego generatora wysokiej częstotliwości. Kondensatory C_1 i C_2 oddzielają czujnik od wysokiego napięcia prądu stałego. Czujnik włączony jest równolegle do obwodu anodowego generatora. Wybrano taki układ generatora, aby minimum zmian pojemności czujnika powodowało maksimum zmian warunków pracy generatora. Generator stabilizowany jest przez kryształ kwarcu umieszczony w obwodzie siatka-katoda. Przez zastosowanie cewki anodowej o dużej indukcyjności i wysokiej jakości uzyskano maksimum czułości reakcji układu na małe zmiany pojemności czujnika. Kondensator strojeniowy może równocześnie służyć do kompensacji pojemności, wprowadzonej przez wypełnienie czujnika, co pozwala na regulację szybkości destylacji przy dowolnym napięciu kondensatora pomiarowego. Dla uzyskania optymalnych warunków pracy generatora obrano jako lam-

pe generującą LS50 o stosunkowo dużym nachyleniu charakterystyki. Ujemne napięcie siatkowe otrzymuje się automatycznie ze spadku napięcia na oporze katodowym R_1 , przez co uzyskuje się większą stabilność układu.

Wraz ze zmianą szybkości destylacji zmieniać się będzie spadek napięcia na oporze katodowym R_1 , który wykorzystuje się do sterowania 2 wzmacniaczy nieliniowych prądu stałego. Napięcie sterujące zbierane jest potencjometrycznie z 2 potencjometrów podłączonych równolegle do oporu katodowego R_1 i podawane na pierwszą siatkę lamp L_2 i L_4 . Przy pomocy potencjometrów P_1 i P_2 można ustawiać właściwy punkt pracy obu wzmacniaczy. Zakresy punktów pracy obu wzmacniaczy są tak dobrane, że wzrost szybkości destylacji od nominalnej wartości steruje jeden ze wzmacniaczy uruchamiający przełącznik PR_1 , drugi zaś wzmacniacz wraz z przełącznikiem PR_2 sterowany jest analogicznie przez spadek nominalnej wartości szybkości destylacji. Przełącznik PR_1 uruchamia z kolei silnoprowodowy

przełącznik PR_4 , który kontroluje całość dodatkowego ogrzewania kolby destylacyjnej. Przełącznik PR_2 wprowadza natomiast w ruch podobny przełącznik PR_3 kontrolujący jedną z części dodatkowego ogrzewania kolby destylacyjnej. Użycie regulacji skokowej jest (w przypadku powyższego urządzenia) korzystniejsze od ciągłej ze względu na pewną bezwładność cieplną pracy kolumny. Napięcia obu wzmacniaczy stabilizowane są za pomocą stabilizatora neonowego (L_6) STV 280/380. Każdy ze wzmacniaczy zbudowany jest asymetrycznie, tzn. nie posiada tych samych wartości oporów w swoim obwodzie. W ten sposób zmniejszono znacznie bezwładność, jaką obdarzone są wzmacniacze nieliniowe prądu stałego, a tym samym zwiększono ich czułość. Rys. 4 przedstawia schemat blokowy elektronowego regulatora szybkości destylacji. Na tablicy czołowej elektronowego regulatora (rys. 5) umieszczono lampy sygnalizacyjne odpowiednio podłączone do przełączników PR_1 i PR_2 , które sygnalizują trzy stany szybkości destylacji. Całość zasilana jest prądem zmiennym.

Opis postępowania:

- 1) Aparat włącza się do sieci prądu zmiennego.
- 2) Przy maksymalnym wypełnieniu kondensatora pomiarowego destylatem, kondensator strojeniowy nastawia się na minimalną pojemność, po czym znajduje się analogiczny punkt dla minimalnego napełnienia czujnika. W charakterze wskaźnika osiągnięcia tego samego punktu pracy można zastosować nastawienie granicy działania jednego ze wzmacniaczy (sygnalizowanego neonówką) lub też miłamperomierz włączony w obwód anodowy generatora wysokiej częstotliwości.
- 3) W zależności od poziomu, na którym chcemy utrzymać wypełnienie czujnika cieczą, nastawia się kondensator strojeniowy na wartość pośrednią.

- 4) Granice działania obu wzmacniaczy nastawia się odpowiednio na skali kondensatora strojeniowego w dół i w górę od wartości pośredniej. Nastawienie węższych granic zwiększa oczywiście czułość układu.
- 5) Włącza się dodatkowe grzanie kolbki destylacyjnej, przy czym optymalny prąd zasilający grzejnik (gwarantujący jak najmniejszą bezwładność układu) dobiera się za pomocą autotransformatora.

Urządzenie wykazało w czasie wielogodzinnych prób przy różnych szybkościach destylacji sprawność działania z dokładnością ok. 5%. Dokładność ta jest znacznie wyższa od podawanych dla układów dotychczas opisanych w literaturze¹⁰⁾. Zaznacza się to przede wszystkim przy małych szybkościach destylacji, przy których spadek ciśnienia na wypełnieniu kolumny jest nieznaczny, a jego zmiany praktycznie są nieuchwytnie. Obsługa przyrządu jest prosta. Urządzenie zostało wykonane z części dostępnych na rynku krajowym.

L i t e r a t u r a

1. Aerow, M. E., Destilacja — rektifikacja (1949), 222
2. Brandt, Perkins, Halverson, Symposium on High Temperature Distillation, Nov. 11, 1946, 51
3. Goldsberry, Askevold, ibid
4. Collins, Lantz, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 673 (1946)
5. Rose A., Ind. Eng. Chem., 28, 1210 (1936)
6. Whitmore et al., J. Am. Chem. soc., 62, 795 (1940)
7. Bragg L. B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 283 (1939)
8. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Od. Chim. Nauk., 1, 97 (1941)
9. Dixon, Ronnebeck, J. Soc. Chem. Ind. (London), 69, 202 (1950)
10. Morey G. H., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13, 356 (1941).

Reakcja redukcji izopropylanem glinu w zastosowaniu do przemysłowej produkcji chloromycetyny

J. Smoleński

Zakład Technologiczny Instytutu Farmaceutycznego w Warszawie

542. 942 7 : 615. 778

Podano schematyczny opis metody wytwarzania chloromycetyny. Opisano sposób prowadzenia reakcji redukcji za pomocą izopropylanu glinu w zastosowaniu do produkcji chloromycetyny. Opracowana metoda zwiększa wydajność reakcji Meerweina-Ponndorfa oraz ułatwia operacje produkcyjne związane z prowadzeniem procesu.

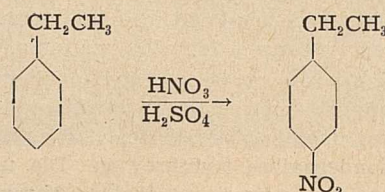
Дан схематический обзор производственного метода получения хлоромидетина. Описана реакция восстановления изопропилатом алюминия и ее применение в производстве хлоромидетина. Разработанный метод увеличивает эффективность реакции Мервейна - Пондорфа и упрощает производственные операции связанные с ходом процесса.

A short description of the method of chloromycetin production has been given. The way of carrying out the reaction of reduction using aluminium isopropylate applied to chloromycetin production has been described. The method increases the yield of Meerwein-Ponndorf reaction and facilitates carrying out the process.

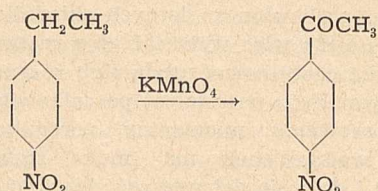
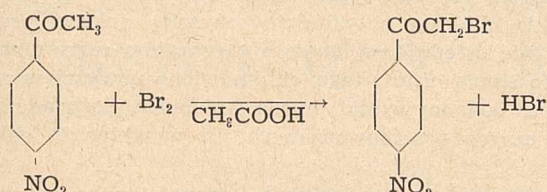
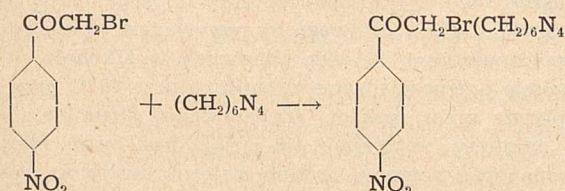
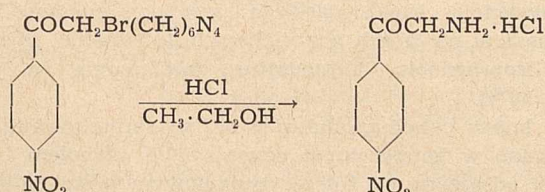
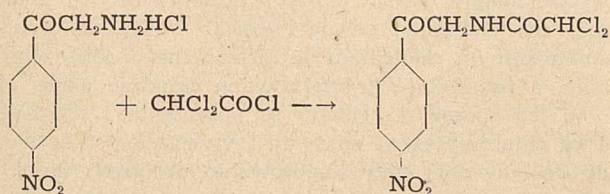
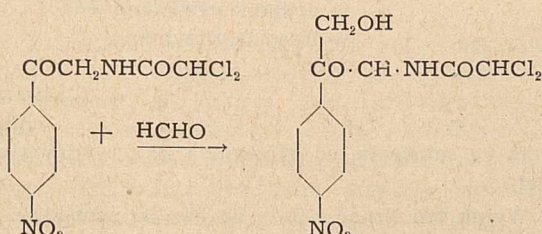
Ostatnio uruchomiono w kraju produkcję chloromycetyny (d, 1-treo-1-nitrofenilo-2-dwuchloroacetyloamido-1, 3-propandiolu) oraz trzech, dotąd nie produkowanych a niezbędnych do jej wytwarzania surowców: p-introetylobenzenu, chlorku kwasu dwuchlorooctowego oraz bezwodnego i wolnego od acetonu alkoholu izopropylowego.

Chloromycetynę otrzymuje się wg podanego niżej schematu:

1. Nitrowanie etylobenzenu na mieszaninę mono-nitroetylobenzenów, z której na drodze rektyfikacji próżniowej wydobywa się p-nitroetylobenzen:

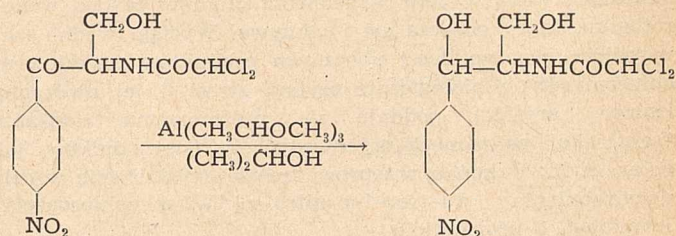


2. Utlenianie p-nitroetylobenzenu do p-nitroacetofenonu:

3. Bromowanie p-nitroacetofenonu na p-nitro- α -bromoacetofenon:4. Przyłączenie (addycyjne) urotropiny do p-nitro- α -bromoacetofenonu:5. Hydroliza „adduktu” na chlorowodorek p-nitro- α aminoacetofenonu:6. Dwuchloroacetylowanie powyższej aminy na: α -dwuchloroacetyloamido-p-nitroacetofenon:7. Hydroksymetylowanie ostatniego związku na α -dwuchloroacetyloamido- β -hydroksy-p-nitropropiofenon:

8. Redukcja izopropylanem glinu produktu reakcji siódmej na d 1-treo-1-p-nitrofenylo-2-dwuchloroacetyloamido-1,3-propandiol (chloromycetyne) oraz wyodrębnienie z mieszaniny surowych produktów reakcji czystej farmakopiealnej chloromycetyny:

szaniny surowych produktów reakcji czystej farmakopiealnej chloromycetyny:



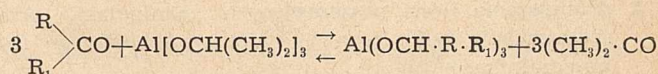
Laboratoryjną metodę syntezy chloromycetyny wg powyższego szkicu opracował, w oparciu o pracę Šorma, Guta, Suchyego i Reichla (1), J. Wolf w Instytucie Farmaceutycznym; technologiczne opracowanie tematu oraz zaprojektowanie i uruchomienie produkcji przemysłowej przeprowadził Zakład Technologiczny tegoż Instytutu.

Realizacja przemysłowa dość skomplikowanego ośmioetapowego wytwarzania chloromycetyny miała etapy technologiczne trudne. Z nich najbardziej uciążliwe było prowadzenie ostatniego stadium: redukcji izopropylanem glinu wg Meerweina-Ponndorfa.

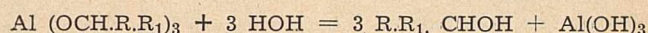
Ponieważ metody redukcji alkoholami (zwłaszcza glinu i magnezu) zyskują w chemii przemysłowej coraz szersze zastosowanie, a reakcja w skali większej niż laboratoryjna nie zawsze biegnie gładko, opisano poniżej jeden ze skuteczniejszych sposobów jej prowadzenia. Przepis dotyczy chloromycetyny, jednak prawdopodobnie da się zastosować z powodzeniem i do innych preparatów.

Redukcja izopropylanem glinu w ogólnie powyżej naszkicowanej metodzie wytwarzania chloromycetyny polega na zamianie grupy ketonowej $-\text{CO}$ występującej w α -dwuchloroacetyloamido- β -hydroksy-p-nitropropiofenonie na drugorzędową grupę alkoholową $-\text{CHOH}$ dla 1-treo-1-p-nitrofenylo-2-dwuchloroacetyloamido-1,3-propandiolu; przy tym teoretycznie jeden mol ketonu ulega redukcji, gdy równocześnie jeden mol alkoholu izopropylowego utlenia się do acetonu.

Oznaczmy w naszym substracie rodnik $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ przez R , a rodnik $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{NHCOCHCl}_2$ przez R_1 , to schemat reakcji da się przedstawić w sposób następujący:



Hydroliza powyższego związku glinu znajdującego się w mieszaninie poreakcyjnej daje chloromycetyne:



Reakcja redukcji jest odwracalna i normalny jej bieg (wg znanych powszechnie zasad) wymaga bezwodnego środowiska, znacznego nadmiaru izopropylanu oraz możliwie szybkiego usuwania z pola reakcji acetonu w miarę jego wydzielania się (2).

Stosuje się więc zwykle, jak podaje odnośna literatura, roztwór izopropylanu glinu w alkoholu izopropylowym, który po wprowadzeniu doń substratu utrzymuje się przez kilkanaście godzin w temperaturze wrzenia aż do zaniku reakcji na wydzielający się aceton. Ostatni poprzez specjalną kolumnę odprowadzany jest (częściowo z parami izopropanolu) do wykrapłającej go chłodnicy i odbieralnika. U wylotu chłodnicy bada się systematycznie skropliny na zawartość acetonu, np. za pomocą roztworu 2,4-dwunitrofenylohydrazyny. Kolumna ma za zadanie przepuszczanie acetonu a zwracanie destylującego z nim alkoholu izopropylowego.

Po stwierdzeniu końca reakcji poddaje się mieszaninę poreakcyjną (po zateżeniu pod zmniejszonym ciśnieniem) hydrolizie wodą w celu wydzielania glinu w postaci wodorotlenku, który odsącza się i odmywa. Wyciągi wodne (zawierające znaczne ilości ubocznych produktów reakcji oraz chloromycetynę biologicznie czynną „treo” i jej nieczynny izomer „erytro”) poddaje się próżniowemu zateżaniu i ekstrakcji za pomocą organicznych rozpuszczalników, jak octan etylu; w końcu przeprowadza się krystalizację w celu wyodrębnienia d l-treo-1-p-nitrofenylo-2-dwuchloroacetyloamido-1, 3-propandiolu.

Szereg przeprowadzonych doświadczeń laboratoryjnych przekonał nas, że takie postępowanie pozwala na otrzymanie pewnych ilości chloromycetyny; wszystkie jednak manipulacje były długotrwałe i w technicznym wykonaniu uciążliwe, a osiągane wydajności w odniesieniu do produktu wyjściowego nie przekraczały 25%. Ta strata olbrzymia, gdyż wynosząca 75% cennego już bardzo półproduktu, wynikała z konieczności stosowania aż kilku kolejnych krystalizacji preparatu z wody w celu jego oczyszczenia. Pociągało to za sobą wielokrotnie ogrzewanie roztworów chloromycetyny do wrzenia, a produkt ten nie znosi dłuższego gotowania ze względu na możliwość hydrolizy.

W procesie tak prowadzonej redukcji wytwarza się ubocznie znaczne ilości ciemnobrazowych lepkich żywic. Związki te o nieznanym i zmiennym składzie utrudniają wybitnie sączenie roztworów oraz tworzą z wodą emulsję przeszkadzającą krystalizacji.

Jeśli weźmiemy dalej pod uwagę proces hydrolizy, w którym powstaje źle sącący się wodorotlenek glinu adsorbujący na swej bardzo rozwiniętej powierzchni znaczną ilość chloromycetyny, to zrozumiałe jest, że całość metody opartej na zasadach podanych przez Ponndorfa trzeba było tak zmodyfikować, aby składające się na nią manipulacje były możliwe do przeprowadzenia w fabrycznych warunkach pracy.

Należało więc badania prowadzić w następujących kierunkach:

1. znalezienia takiego sposobu prowadzenia redukcji aby ilość ubocznie wytwarzanych żywic doprowadzić do minimum,
2. zmniejszenia ilości poszczególnych manipulacji przez zastosowania tylko jednego najodpowiedniejszego rozpuszczalnika,
3. odszukania warunków, przy zachowaniu których wodorotlenek glinu można łatwo odsączyć od macierzystego roztworu.

W wyniku doświadczeń laboratoryjnych na dużą skalę i półtechnicznych przeprowadzonych przez Instytut Farmaceutyczny w Warszawie zauważono, że:

- a) W reakcji redukcji izopropylanem glinu powstaje niewiele produktów żywicznych, jeśli użyje się nadmiaru alkoholu, obniży temperaturę reakcji i zastosuje gaz obojętny lub nieznaczne podciśnienie do ułatwienia usuwania acetonu z pola reakcji.
- b) Rozcieńczone wodą alkohole, jak metylowy, etylowy lub izopropylowy nadają się doskonale do hydrolizy związków glinu, ekstrakcji i przemywania osadów, gdyż znacznie lepiej od wody rozpuszczają chloromycetynę, a gorzej od czystego alkoholu roztwarzają żywice i uboczne zanieczyszczenia.

Wyciągi wodno-alkoholowe łatwo można zateżać w niewysokich temperaturach pod zmniejszonym ciśnieniem; po odpędzeniu lotniejszego składnika pozostaje woda, z której preparat dobrze krystalizuje.

c) Sączenie i odmywanie wodorotlenku glinu nie stwarza trudności, jeśli wytworzy się wodorotlenek przez hydrolizę stałego pozbawionego lotnych składników związku glinu; nie należy więc wytrącać go z roztworu soli glinowych, lecz ekstrahować wodą (lub rozpuszczalnikiem zawierającym H_2O) pozostałość po całkowitym próżniowym odparowaniu mieszaniny poredukcyjnej. Tak powstały wodorotlenek ma mało rozwiniętą powierzchnię i daje się dekantować, odsączać, przemywać oraz ekstrahować przez czas wystarczająco długi.

Trzy te spostrzeżenia naprowadziły nas na drogę, na której w technicznie prostych operacjach otrzymuje się wydajnie bardzo czystą, biologicznie aktywną chloromycetynę. Badania kliniczne potwierdziły wysoką jakość preparatu, który nie ustępuje najlepszym preparatom zagranicznym.

Jako zilustrowanie tego, co omówiono powyżej w ogólnym zarysie, podano wyniki trzech kolejnych doświadczeń półtechnicznych przeprowadzonych już w wytwórni chloromycetyny.

Do emaliowanego reaktora, zaopatrzonego w mieszadło oraz kolumnienkę rektyfikacyjną do oddzielania acetonu od alkoholu izopropylowego, wprowadzano 5 kg substratu (α -dwuchloroacetyloamido- β -hydroksy-p-nitroacetofenonu) rozpuszczonego w izopropanolu oraz izopropanolowy roztwór izopropylanu glinu surowego otrzymywanego w znany sposób przez rozpuszczenie wiórek glinowych w alkoholu.

Reakcję przeprowadzano w temperaturze $65^\circ C$ przy stałym przepływie przez reaktor niewielkiego strumienia azotu; gazy odlotowe, składające się z N_2 oraz par mieszaniny izopropanolu i acetonu, badano stale okresowo na zawartość CH_3COCH_3 . Ujemna reakcja na aceton oznaczała koniec redukcji.

Z kolei odpędzano pod zmniejszonym ciśnieniem w możliwie niskiej temperaturze alkohol aż pozostałość osiągała konsystencję bardzo gęstego syropu; „susząco” ją dalej w suszarni na tacach aluminiowych do zupełnej utraty resztek izopropanolu. Temperatura nie mogła tu przekroczyć $50^\circ C$.

W końcu całość produktu z tac po sproszkowaniu hydrolizowano w temperaturze wrzenia 70% etanolem i natychmiast odsączano na filtrze ciśnieniowym przez płótno posypane węglem aktywowanym. Osad na filtrze przemywano dalej kilkakrotnie małymi ilościami gorącego 70% alkoholu etylowego. Połączone razem przesącze, zawierające całą wytworzoną w czasie redukcji chloromycetynę, poddawano (po rozcieńczeniu pewną ilością wody) zateżeniu pod zmniejszonym ciśnieniem aż do zupełnego odpędzenia alkoholu, a pozostałość krystalizowano chłodząc wodą.

W ten sposób otrzymano po odsączeniu i wysuszeniu ca 4 kg chloromycetyny surowej. Ponowna krystalizacja z wody destylowanej przy zastosowaniu drobnych ilości węgla odbarwiającego dawała chloromycetynę farmakopealnie czystą o temperaturze topnienia $152-153^\circ$.

W doświadczeniu pierwszym otrzymano	2,65 kg.
w drugim otrzymano	2,45 „
w trzecim otrzymano	2,50 „

Razem: 7,60 kg chloromycetyny

z 15 kg substratu, co odpowiada 50% wydajności teoretycznej.

Wynik ten uznać należy za bardzo pomyślny, jeśli zwróci się uwagę na fakt istnienia dwóch odmian chloromycetyny; reakcja redukcji dostarcza obu odmian, jednak „erytro” jako biologicznie bezwartościową pozostawia się w ługach pokrystalicznych.

Na zakończenie, chcąc uzupełnić dane charakteryzujące polską metodę przemysłowego wytwarzania chloromycetyny, dodać należy, że efekt podniesienia wydajności na ostatnim etapie produkcji (zgłoszony przez Instytut Farmaceutyczny do patentu w Urzędzie Patentowym R.P.) pozwala otrzymać 1 kg chloromycetyny z 7 kg p-nitroetylobenzenu lub z niespełna 14 kg etylobenzenu.

Zarówno dodatni wynik jak prostota manipulacji i aparatury opisanej powyżej metody wytwarzania chloromycetyny

przewyższyły w znacznym stopniu nasze zamierzenia początkowe.

Literatura

1. T. Šorm, J. Gut, M. Suchy, D. Reichl, Col. Trav. Chim. Tchécosl.
2. T. Bersin, Ver. Deut. Chem. „Neuere Meth. d. präp. Chemie“ 1, Berlin 1943.

Badania własności Ligninitu-kationitu otrzymanego z ługów pocelulozowych

661.183.3:676.11.082.1

Z. Kin

Ligninity — kationity otrzymano na skalę laboratoryjną i ćwierćtechniczną z pocelulozowych ługów siarczynowych. Zbadano cztery różne typy Ligninitów metodą dynamiczną stosując wymianę $\text{KtNa} \rightleftharpoons \text{KtCa}$. W wyniku doświadczeń stwierdzono wielofunkcyjność kationitu (grupy $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$). Całkowita zdolność wymienna kationitu (Z_c) przy obsadzaniu grup $-\text{SO}_3\text{H}$ i $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ wynosi 1,7—1,8 mval/g, przy obsadzaniu grup $-\text{SO}_3\text{H}$ i $-\text{COOH}$ 1,9—2,1 mval/g.

Лигниниты — катиониты получены в лабораторном и малом техническом масштабе из отработанных целлюлозных сульфитных щелочей. Исследованы 4 разных типа лигнинитов динамическим методом, применяя обмен $\text{KtNa} \rightleftharpoons \text{KtCa}$. На основании исследований обнаружен многофункциональный характер катионита (группы $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$). Полная обменная способность катионита при введении групп $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ равняется 1,7 — 1,8 экв./г., при введении групп $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{COOH}$ она равняется 1,9 — 2,1 экв./г.

Cation exchangers called „Ligninit“ have been obtained on the laboratory and pilot plant scale from spent sulphite lye of cellulose industry. Four different types of „Ligninit“ have been investigated using the dynamic method and the exchange $\text{KtNa} \rightleftharpoons \text{KtCa}$. As a result of experiments the multifunctional character of cation exchangers (groups $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) has been established. By introducing the groups $-\text{SO}_3\text{H}$ and $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ the total exchange capacity (Z_c) amounts to 1,7—1,8 mval/g. By introducing the groups $-\text{SO}_3\text{H}$ and $-\text{COOH}$ the value of 1,9—2,1 mval/g was obtained.

Zagadnienie wymienniaczy jonowych ze względu na ich własności jonowymienne stało się w ostatnich latach bardzo aktualne. Znane są wymienniacze jonowe pochodzenia naturalnego i sztucznego, zarówno nieorganiczne jak i organiczne. Przedstawicielami wymienniaczy naturalnych nieorganicznych są zeolity, glaukonity (glinokrzemiany sodu i potasu), sztucznych — permutyty otrzymywane przez stapianie kwarców z sodą, glinokrzemianu sodowego z krzemianem sodu itp. Z organicznych naturalnych znane są niektóre torfy, względnie młodsze węgle kamienne wymieniające kationy. Organiczne syntetyczne organolity (1) są produktami polikondensacji formaldehydu z mocznikiem, fenolami, aminami aromatycznymi i alifatycznymi, względnie są produktami polimeryzacji związków sulfonowych.

Spośród kationitów ostatnio zasługują na uwagę tzw. „Sulfowęgle“, które otrzymuje się przez sulfonowanie dymiącym kwasem siarkowym rozdrobnionego węgla „Sulfowęgle“ zawierają grupy $-\text{SO}_3\text{H}$, w wyniku reakcji utleniania powstają grupy karboksylowe $-\text{COOH}$ i fenolowe $-\text{OH}$. Organolity stosowane do wymiany jonowej posiadają następujące grupy funkcyjne: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$. Do grupy organolitów — wymienniaczy kationowych należy także zaliczyć kationit — Ligninit otrzymywany ostatnio z ługów pocelulozowych siarczynowych przez autora (2). Ługi po-

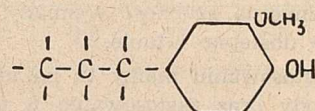
siarczynowe są odpadkiem przy fabrykach celulozy i posiadają następujący skład (wg danych jednej z fabryk):

Tabela 1

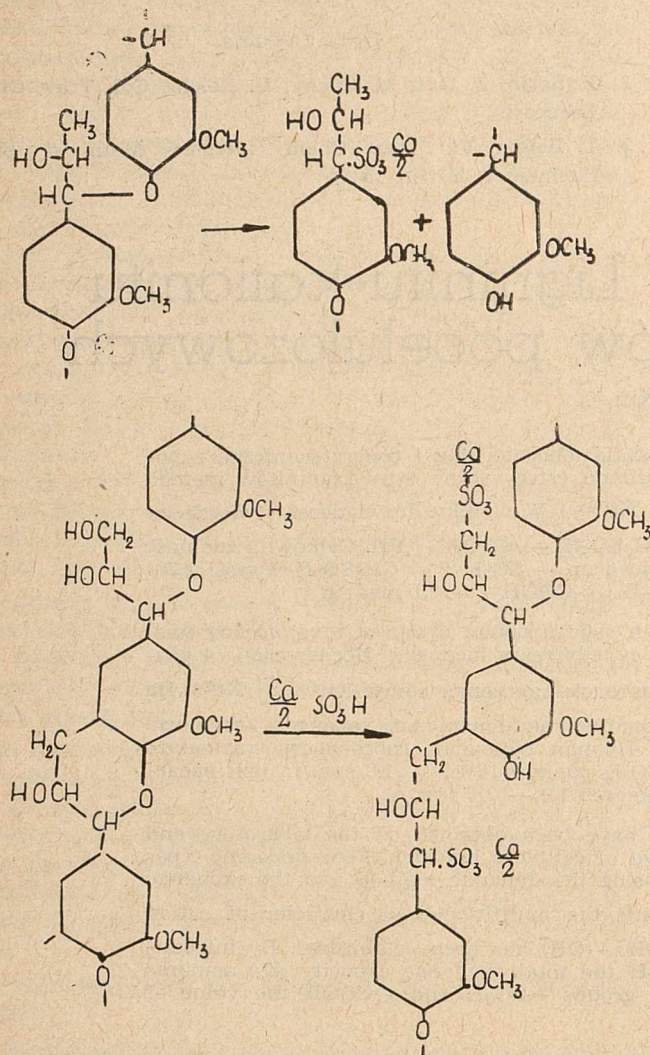
Sucha substan. g/l	Popiół g/l	Kwasy lotne g/l	CaO g/l	Siarka ogólna g/l	Siarka w grup. $-\text{SO}_3\text{H}$ g/l	Lignina g/l	Pentozy g/l
106,2	17,7	5,5	9,6	12,0	4,3	62,5	9,5

Tablica 1 podaje skład ługu pocelulozowego pofermentacyjnego (wywaru). Główną masę suchej substancji ługów pofermentacyjnych siarczynowych stanowią cukry niefermentujące, lignosulfonian wapniowy i związki mineralne (przeważnie sole wapniowe CaSO_4 i CaSO_3).

Pochodna ligniny tzw. kwas lignosulfonowy nie jest uważany za związek o ściśle określonym składzie. Mówi się raczej o kwasach lignosulfonowych, których ciężar cząsteczkowy wynosi od 3000—10000. W ługu zatem mamy do czynienia z mieszaniną kwasów lignosulfonowych zawierających mniej lub więcej jednostek ligniny: (3).



Jednostki te są mniej lub więcej sulfonowane jak podaje N. J. Nikitin i R. Borisek (4, 5).



Kwasy lignosulfonowe, a zwłaszcza ich sole są rozpuszczalne w wodzie. Pod wpływem katalizatorów (As, Se, H_2SO_4 , MgCl_2 itp) kwasy lignosulfonowe ulegają polikondensacji. Kondensują także z aldehydem mrówkowym (9). W wyniku kondensacji otrzymuje się produkty o budowie mocno rozgałęzionej, co przejawia się w ich ograniczonej rozpuszczalności, która polega tylko na pęcznieniu. W uruchomionej produkcji laboratoryjnej czwartej technicznej w pewnej fabryce w Polsce otrzymuje się Ligninity — kationity z ługów pocelulozowych. Zdolność wymienna otrzymanych kationitów wynosi od 10,—2,0 mval/g zależnie od sposobu prowadzonej polikondensacji. Chemizm reakcji jest mało znany, aczkolwiek zostało analitycznie stwierdzone, że w czasie kondensacji może zachodzić częściowa demineralizacja grup $-\text{SO}_3\text{H}$; odczepiają się one od części organicznej i tworzą siarczyny, co w efekcie obniża zdolność wymienną kationitu (10, 21). Jonity stosowane w przemyśle powinny odpowiadać pewnym wymaganiom (6, 7, 8), a mianowicie:

- 1) Posiadać odpowiednią wytrzymałość mechaniczną,
- 2) Odnaczać się dużą zdolnością wymienną,
- 3) Posiadać znaczną szybkość wymiany,
- 4) Być łatwo dostępne i tanie,

Mówiąc o zastosowaniu mamy tu na uwadze głównie zmiękczenie wody oraz zastosowanie w przemyśle spo-

żywczym (cukrownictwo, soki itp.) Ważną cechą jonitów jest ich selektywność oraz zdolność pęcznienia, które to cechy odgrywają również zasadniczą rolę w przemysłowym zastosowaniu jonitów.

Najważniejszą własnością jonitów jest ich zdolność do wymiany jonów. Określamy ją liczbowo jako „zdolność wymienna” czyli ilość miligramo-równoważników (mval) jonów, która jest wymieniona przez jeden gram złoża jonitowego, a więc w jednostkach mval/g.

Zdolność wymienna może być wyznaczona różnymi metodami:

- 1) Metoda dynamiczna polega na filtrowaniu badanego roztworu przez złożę jonitu umieszczone w kolumnie i następne badanie wycieku. Z chwilą zupełnego wyczerpania się (w ustalonych warunkach doświadczalnych) złoża jonitu, stężenie jonu we wcieku równe stężeniu jonu w odcieku. (11, 12).
- 2) Metoda statyczna polega na traktowaniu pewnej ilości jonitu roztworem soli o małym stężeniu. Najczęściej stosuje się wytrząsanie we flaszkach z doszlifowanym korkiem. Z różnicy stężeń przed i po traktowaniu oblicza się ilość wymiennego jonu, która stanowi zdolność wymiany w danych warunkach. Przy wymiennicach wodorowych można oznaczyć wydzielony kwas, który stechiometrycznie odpowiada ilości wymienianego kationu (13).
- 3) Metoda termochemiczna stosowana dla jonitów w formie wodorowej polega na pomiarze efektu cieplnego przy zobojętnianiu grup kwasowych silnymi alkali (14).
- 4) Metoda potencjometryczna polega na miareczkowaniu potencjometrycznym jonitów wodorowych (15, 16).

Jonity znajdują wielkie zastosowanie w przemyśle (17, 18, 19) jednak najdonioślejszą rolę odgrywają w zmiękczeniu wody. Do badania zdolności wymiennej otrzymanych Ligninitów zastosowano metodę dynamiczną.

Do oznaczania zdolności wymiennej Ligninitów zastosowano metodę W. Nowakowskiego (20). Metoda została częściowo zmodyfikowana. Zamiast wersenianu dwusodowego stosowano alkoholowy roztwór mydła nastawiony na wodę gipsową.

Ligninity zawierają następujące grupy funkcyjne zdolne do wymiany kationowej: $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$.

Grupy $-\text{SO}_3\text{H}$ (czy też $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$) określano przy pomocy wymiany jonowej $\text{KtNa} \rightarrow \text{KtCa}$, przy czym stosowano sól mocnego kwasu (NaCl). Przy traktowaniu złoża jonitowego octanem sodowym udział w wymianie biorą grupy $-\text{SO}_3\text{H}$ i COOH , a więc w wymienniczu można określić ilość grup karboksylowych $-\text{COOH}$. Grupy OH biorą udział w wymianie przy pH zbliżonym do 10, a więc należy użyć $\text{Ba}(\text{OH})_2$ lub innej zasady; w tym przypadku w wymianie uczestniczą wszystkie grupy funkcyjne.

Część doświadczalna

Do badania stosowano Ligninity-kationity otrzymane przez autora z ługów siarczynowych pocelulozowych. Zależnie od warunków przeprowadzanej kondensacji kwasów lignosulfonowych otrzymano Ligninity o większej lub mniejszej zdolności wymiennej.

W krótkim ujęciu synteza Ligninitów (2,22) przeprowadzona przez autora przedstawia się w sposób następujący:

Ligninit L: Do ługu pocelulozowego pofermentacyjnego (wywaru) o stęż. 15°Bé dodaje się stężonego kwasu siarkowego. Wytrącone skondensowane kwasy lignosulfonowe suszy się przez 24 godziny w temp. 120°C, otrzymuje się twardą, porowatą masę o barwie czarnej. Otrzymany produkt poddaje się dokładnemu myciu wodą destylowaną aż do klarownego, bezbarwnego przesączu i zaniku jonów SO^{4-}_4 .

Ligninit Lf10: Wywar o gęstości 27°Be zadaje się kwasem solnym i formaldehydem. Kondensację przeprowadza się w temp. 90°—100°C w ciągu 8 godzin. W wyniku kondensacji kwasów lignosulfonowych z aldehydem mrówkowym otrzymuje się galaretowaty żel o barwie brązowo-czarnej. Utworzony żel w postaci bloku myje się wodą destylowaną przez 24 h i suszy na powietrzu. Suchy produkt poddaje się utwardzaniu za pomocą urotropiny; preparat myje się wodą i suszy na wolnym powietrzu.

Ligninit Lf15/d₂: kondensację I tego Ligninitu przeprowadzono jak przy Lf10. Kondensację II czyli utwardzanie przeprowadzano z furfurolem i HCl w temp. 145°C. Otrzymuje się preparat twardy, który myje się dokładnie wodą i suszy na powietrzu.

Ligninit Lf14/IIIe: Wywar o gęstości 27°Bé zadaje się kwasem siarkowym o stęż. 750 g/l (otrzymany z roztworu kwasu odpadkowego z Cottrell'a zawierającego arsen). Kondensację przeprowadza się z formaldehydem w temp. 200°C w okresie 8—10 godzin. Otrzymuje się żel podobny jak przy Ligninitach Lf10 i Lf15/d₂. Kwas siarkowy trzeba odmyć od otrzymanego preparatu. Otrzymany produkt utwardzano przez 20 godzin w temp. 115°C. Po utwardzeniu kationit myje się wodą i suszy na powietrzu.

Otrzymane cztery typy kationitów-Ligninitów poddano badaniu określając zdolność wymienną (Z_c).

Określenie zdolności wymiennej (Z_c).

1. Obsadzanie grup $-\text{SO}_3\text{H}$ ($-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$) za pomocą roztworu NaCl

Do kolumny-biurety wprowadza się 5 g pow. suchego Ligninitu (rozdrobienie 0,1 do 0,7 mm), przemywa się

dokładnie wodą destylowaną (około 1 litra), następnie przepuszcza się przez złożę jonitowe 10% roztwór soli kuchennej w ilości 200 ml w ciągu 2 godzin. Następnie kationit wymywa się dokładnie wodą destylowaną aż do zaniku jonów Cl w wycieku. Przez kolumnę przepuszcza się wodę gipsową z przeciętną szybkością 0,8 ml/min/g. Jeden litr wody gipsowej zawierał 326 mg CaO . Wyciek z kolumnienki odbierano w oddzielnych frakcjach po 25 ml. W każdej frakcji określano zawartość CaO za pomocą roztworu mydła, przez oznaczenie twardości. 1 ml roztworu mydła odpowiadał 1°N twardości (100 ml wody gipsowej — 32,6°N równe jest 32,6 mg CaO , co odpowiada 32,6 ml roztworu mydła). Doświadczenie przeprowadzano tak długo, aż w wycieku stwierdzono zawartość CaO odpowiadającą wciekowi. Całkowitą ilość wycieku otrzymano przez podsumowanie wszystkich frakcji. W całości wycieku obliczono zawartość mg CaO (y). Od ilości mg CaO we wprowadzonej wodzie gipsowej (x) odjęto y i otrzymano $(x-y)$ mg CaO = ilości jonów. Ca zatrzymanej przez złożę Ligninitu. Z_c , tj. zdolność wymienną całkowitą, wyliczono ze wzoru:

$$Z_c = \frac{x-y}{a \cdot 28} = mval/g$$

a = odważka bezwzględnie suchego jonitu

Suchy produkt otrzymywano przez suszenie w 70° w suszarce w ciągu 5+1 godzin (15, 16).

Celem sprawdzenia wyników oznaczono z kolei zdolność wymienną z procesu regeneracji roztworem NaCl. Po przemyciu filtrowano przez kolumnę 200 ml 10% solanki, wyciek zbierano w kolbie miarowej na 500 ml, płukano wodą destylowaną, dopełniano do kreski i oznaczano CaO metodą wagową, lub miareczkową. Z wyniku w zwykły sposób wyliczano zdolność wymienną.

Według wyżej podanego sposobu badano Lignity:
L, Lf10, Lf15/d₂, Lf14/IIIe. Wyniki ujęto w tabelach
2, 3, 4, 5.

Tabela 2.

Na Ca

Ligninit L. Wymiana Kt → Kt

[illegible]

Tablela 3.

Ligninit Lf 10. Wymiana $\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$

[illegible]

Tabela 4.
Ligninit Lf 14/IIIe. Wymiana $\overset{\text{Na}}{\text{Kt}} \rightarrow \overset{\text{Ca}}{\text{Kt}}$

Nr próby	1—16	17	18	19	20	21	22	23	Razem
Ilość ml wycieku	400	25	25	25	25	25	25	25	575
mg CaO we frakcji wycieku	0	0,5	2,0	3,0	5,0	6,5	7,5	8,15	32,65
mg CaO we wcieku									187,15

Tabela 5.
Ligninit Lf 15/d₂. Wymiana $\overset{\text{Na}}{\text{Kt}} \rightarrow \overset{\text{Ca}}{\text{Kt}}$

Nr próby	1—24	25	26	27	28	29	30	31	Razem
Ilość ml wycieku	600	25	25	25	25	25	25	25	775
mg CaO we frakcji wycieku	0	0,5	1,5	2,5	4,5	5,7	7,5	8,15	30,35
mg CaO we wcieku									252,0

Na podstawie danych zawartych w tabelach 2, 3, 4, 5, sporządzono tabelę zbiorczą 6.

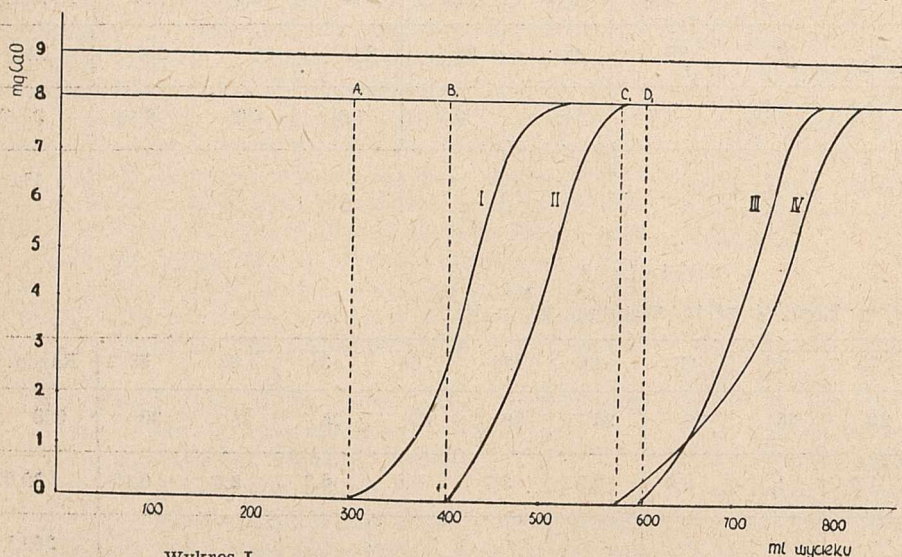
Tabela 6.
Zestawienie zdolności wymiennej (Zc) Ligninitów (silne grupy: — SO₃H i — CH₂SO₃H)

	Stopień wysuszenia %	a	x	y	mg CaO		Zdolność wymienna w mval/g (Zc)	
					x — y	Zregen. za pom. NaCl	Wymiana $\overset{\text{Na}}{\text{Kt}} \rightarrow \overset{\text{Ca}}{\text{Kt}}$	Wymiana $\overset{\text{Ca}}{\text{Kt}} \rightarrow \overset{\text{Na}}{\text{Kt}}$
Ligninit L	89,24	4,46	171,00	39,65	131,35	135,42	1,051	1,085
Ligninit Lf 10	86,35	4,32	269,10	39,10	230,00	237,74	1,901	1,963
Ligninit Lf 14/IIIe	88,84	4,44	187,15	32,65	154,50	160,00	1,245	1,286
Ligninit Lf 15/d ₂	88,17	4,45	252,00	30,35	221,65	227,12	1,775	1,822

Doświadczenia te przedstawiono na wykresie I, w którym na osi odciętych odłożono ilość ml wycieku, na osi rzędnych zaś ilość mg CaO.

gdzie a — masa kationitu bezwzględnie suchego

x — mg CaO we wcieku
y — mg CaO w wycieku



Krzywe zanieczyszczenia wody gipsowej przez Ligninity (obsadzone zap. roztworu NaCl)

Objaśnienie wykresu (Wymiana $\overset{\text{Na}}{\text{Kt}} \rightarrow \overset{\text{Ca}}{\text{Kt}}$)

I Krzywa wymiany Ligninitu L

II Krzywa wymiany Ligninitu Lf 14/IIIe

III Krzywa wymiany Ligninitu Lf 15/d₂

IV Krzywa wymiany Ligninitu Lf 10

Wykres I.

Proste AA₁, BB₁, CC₁, DD₁, wskazują nam na obszar grup karboksylowych działano na kationit w formie pojemności wymiennej roboczej Ligninitów. Prędkości wypływu przy wszystkich pomiarach 0,8 ml/min/g.

2. Obsadzenie grup —SO₃H (—CH₂SO₃H) i —COOH za pomocą roztworu CH₃COONa.

Chlorki metali są wymieniane przede wszystkim przez silne grupy funkcyjne kationitu jak —SO₃H, —CH₂SO₃H. Grupy —COOH jako grupy słabe biorą udział w wymianie z solami słabych kwasów. Chcąc zbadać obecność

dorowej 2 n roztworem octanu sodowego. W przypadku działania octanu sodowego, jak wspomniano wyżej, udział w reakcji biorą grupy —SO₃H, —CH₂SO₃H i grupy COOH.

Badanie przeprowadzono w identyczny sposób jak przy działaniu roztworem chlorku sodowego. Badaniu poddano te same kationity: Ligninit L, Ligninit Lf 10, Ligninit Lf 14/IIIe i Ligninit Lf 15/d₂.

Wyniki zestawiono w tabelach 7, 8, 9, 10.

Tabela 7.
Ligninit L. Wymiana $\overset{\text{Na}}{\text{Kt}} \rightarrow \overset{\text{Ca}}{\text{Kt}}$

Nr próby	1—13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	Razem
Ilość ml wycieku	325	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	650
mg CaO w wycieku	0	0,4	0,8	1,2	1,6	1,9	2,4	3,5	4,2	5,4	6,2	7,0	7,8	8,15	50,55
g CaO we wcieku															212,0

Tabela 8.
Ligninit Lf 10. Wymiana $\overset{\text{Na}}{\text{Kt}} \rightarrow \overset{\text{Ca}}{\text{Kt}}$

Nr próby	11—24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	Razem
Ilość ml wycieku	600	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	950
mg CaO w wycieku	0	0,5	1,0	1,3	1,9	2,0	2,7	3,3	4,1	5,0	6,0	6,7	7,2	7,9	8,15	57,75
mg CaO we wcieku																309,50

Tabela 9.
Ligninit Lf 14/IIIe Wymiana $\overset{\text{Na}}{\text{Kt}} \rightarrow \overset{\text{Ca}}{\text{Kt}}$

Nr próby	1—18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	Razem
Ilość ml wycieku	450	25	25	25	25	25	25	25	25	25	675
mg CaO w wycieku	0	0,2	1,0	1,4	2,0	2,7	4,7	6,3	7,6	8,15	36,10
mg CaO we wcieku											220,0

Tabela 10.
Ligninit Lf 15/d₂. Wymiana $\overset{\text{Na}}{\text{Kt}} \rightarrow \overset{\text{Ca}}{\text{Kt}}$

Nr próby	1—25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	Razem
Ilość ml wycieku	625	25	25	25	25	25	25	25	25	25	850
mg CaO w wycieku	0	0,5	1,0	1,4	2,7	3,6	5,2	7,0	7,8	8,15	37,35
mg CaO we wcieku											276,2

Na podstawie danych zawartych w tabelach 7, 8, 9, 10 sporządzono tabelę 11.

Tabela 11.

Zestawienie zdolności wymiennej (Zc) Ligninitów (grupy — SO₃H i — COOH)

Kationit	Wartość rubryk	Stopień wysuszenia %	a	x	y	mg CaO		Zdolność wymienna w mval/g (Zc)	
						x — y	Zregen. za pom. CH ₃ COONa	Wymiana Na Kt → Ca Kt	Wymiana Ca Kt → Na Kt
Ligninit L		89,24	4,46	212,00	50,55	161,45	164,00	1,291	1,312
Ligninit Lf. 10		86,35	4,32	309,50	57,75	251,75	256,20	2,070	2,130
Ligninit Lf 14/IIIe		88,84	4,44	220,00	36,10	183,90	186,20	1,476	1,496
Ligninit Lf 15/d ₂		89,17	4,45	276,20	37,35	238,85	240,00	1,916	1,928

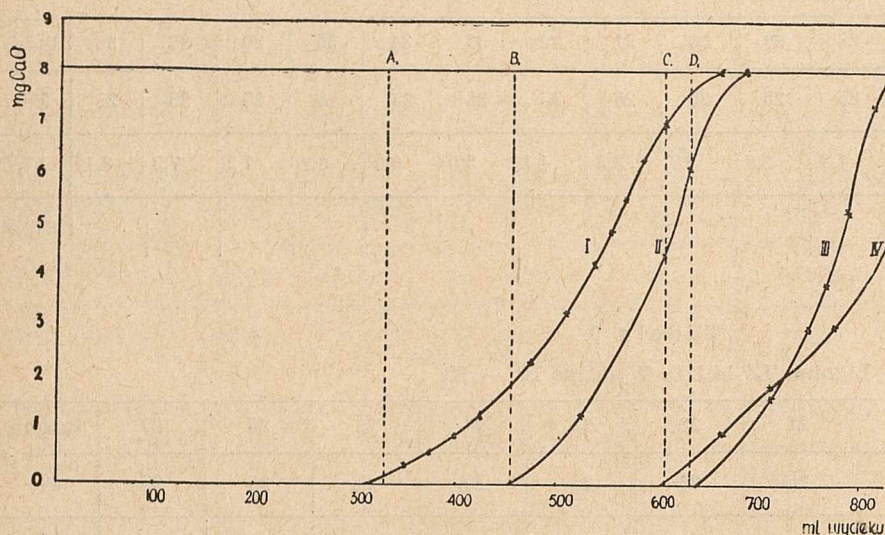
Doświadczenie ujęte graficznie ilustruje wykres II.

Proste AA₁, BB₁, CC₁, DD₁, ograniczają pola zdolności wymiennej roboczej (Zc) badanych kationitów.

Wnioski

Uzyskane wyniki oraz obserwacje pozwalają przypuszczać, że Ligninity powinny znaleźć przemysłowe zastosowanie. Zdolność wymienna Ligninitów jest stosunkowo wysoka i wynosi od 1,7 do 2 mval/g. Jak widać z tablic 6 i 11 całkowite zdolności wymiennej przy stosowaniu octanu sodowego jest większa — dowodzi to obecności grup karboksylowych — COOH.

- Szorygina I. I., Wysokomolek. Sojedin. **3**, 18, (1945)
- Nikitin N. I., Chimija dreviesiny, Moskwa 1951.
- Borisek R., Chemicke Zvesti **4**, 401 (1950)
- Basiński A., Wiadomości Chem. **5**, 135 (1951)
- Nachod F. C., Ion Exchange, Theory and Application, New York 1949.
- Riabczikow D. T., Trentiewa F. A., Usp. Chimii **19**, 220, (1950)
- Borisek R., Slavik J., Chemicke Zvesti, **1**, (1947)
- Kin Z., Pr. Gł. Inst. Przem. Spoż. i Roln. Nr 4 (1952) w druku.
- Prochorow F. G., Kozniejew M. G., Izwestia W. T. **16**, 6 (1947)



Wykres II Krzywe zmękczenia wody gipsowej przy użyciu Ligninitów wprowadzonych przez roztwór — CH₃COONa

Objaśnienie wykresu. Wymiana Kt^{Na} → Kt^{Ca}
 I — krzywe wymiany Ligninitu L
 II — krzywa wymiany Ligninitu Lf 14/IIIe
 III — krzywa wymiany Ligninitu Lf 15/d₂
 IV — krzywa wymiany Ligninitu Lf 10

Grupy te istnieją prawdopodobnie już w surowcu wyjściowym, to jest kwasie lignosulfonowym zawartym w ługach pocelulozowych siarczynowych (wywarze). Stwierdzono także obecność grup fenolowych — OH. Całkowita dokumentacja tych badań ukaże się w pracach Instytutu Celulozowo-Papierniczego.

Ługi pocelulozowe są produktem odpadkowym, a więc baza surowcowa jest tania, surowce pomocnicze są produkowane w kraju i jak wykazała produkcja ćwierci techniczna Ligninity będą najtańszymi kationitami.

Literatura

- Błaszowska Z. i Tatur H., Przem. Chem. (30) **7**, 491 (1951)
- Kin Z., Otrzymywanie kationitów z kwasów lignosulfonowych (praca w przyg. do druku)
- Kunin R., Analytical Chem. **21**, 87 (1949)
- Jurkiewicz J. i Zieliński H., Pr. Gł. I. G. Kom. **94** (1951)
- Lisicki Z., Przem. Chem. (29) **6**, 44 (1950)
- Błaszowska Z. Szperl A. G., Przem. Chem. (30) **7**, 169 (1951)
- Błaszowska Z. Kucharski J., Przem. Chem. (30) **7**, 41 (1951)
- Świętosławski W., Przem. Chem. (29) **6**, 41 (1950)
- Świętosławski W., Metody rozdzielania i oczyszczania substancji. Warszawa 1951.
- Ciz K., Liśty cukr. **4**, 81 (1951)
- Nowakowski W., Przem. Chem. (31) **6**, 300 (1952)
- Patent P. 35657.
- Zgłoszenie patentowe P. 73463.

Żywice lakiernicze typu superbekacyt

S. Rubin i J. Fejgin

667.721:679.562

Omówiono syntezę, własności i zastosowanie 100% żywicy lakierniczej fenolformaldehydowej typu superbekacyt opartej na p-alkilofenolu oraz metody otrzymywania p-izobutylofenolu z pierwszorzędowego alkoholu izobutyłowego. Zanalizowano możliwości produkcji żywicy tego typu w kraju.

Рассмотрены синтез, свойства и применение 100% лакокрасочной фенолформальдегидовой смолы superbekaцитного типа на основании п-алкилфенола. Поданы методы получения п-изобутилфенола из первичного изобутилового спирта. Изложены местные возможности производства смол этого рода.

The synthesis, the properties and the application of 100% phenolformaldehyde varnish of superbecacite type based on p-alkylphenol as well as the methods of obtaining p-isobutylphenol from monohydric isobutyl alcohol have been discussed. The possibility of manufacturing in Poland resins of this type has been analysed.

Superbekacyt jest żywicą lakierniczą otrzymywaną przez kondensację alkilofenolu z formaliną. Potrzeba produkcji żywicy tego typu wynika z wymagań stawianych przez przemysł lakierniczy w związku z koniecznością rozszerzenia asortymentu wysokogatunkowych lakierów.

Superbekacyt stosowany sam lub w mieszaninie z innymi żywicami dzięki swoim własnościom i licznym zastosowaniom w przemyśle lakierniczym wzbudził duże zainteresowanie już w okresie przedwojennym, co znalazło wyraz w licznych patentach ogłoszonych w ZSRR, Niemczech, Francji, Austrii i USA.

Najlepsze gatunki żywicy tego typu były używane również w Polsce w niedużych jednak ilościach jako produkt importowany i dosyć kosztowny.

Badania przeprowadzone w Instytucie Tworzyw Sztucznych w Warszawie potwierdziły dane z literatury, wykazując wysoką jakość superbekacytu.

Lakiery uzyskane na podstawie tej żywicy z dodatkiem odpowiedniej ilości olejów schnących przy starannej metodzie fabrykacji wykazują doskonałą przyczepność do podłoża, odporność na działanie czynników chemicznych, fizycznych i atmosferycznych oraz bardzo dobrą elastyczność (1). Własności swoje powłoki lakiernicze zawdzięczają w dużej mierze zachodzącej w czasie gotowania żywicy z olejami schnącymi w wysokiej temperaturze między tymi składnikami reakcji chemicznej z utworzeniem związków wielkocząsteczkowych. (2)

Otrzymywanie superbekacytu

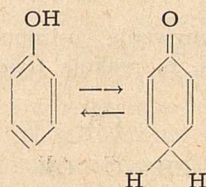
Proces produkcji żywicy składa się z 2 zasadniczych etapów:

Alkilowanie fenolu.

Kondensacja alkilofenolu z formaldehydem.

A. Alkilowanie fenolu. Zablokowanie w fenolu pozycji para bądź też jednej z pozycji orto grupą alkilową o kilku węglach, nie reagującą z formaldehydem, powoduje przekształcenie fenolu w związek dwufunkcyjny. Związek ten daje więc w rezultacie kondensacji z aldehydem mrówkowym substancję o budowie łańcuchowej. Jeżeli grupa blokująca jest rozgałęziona, to otrzymany produkt kondensacji staje się rozpuszczalny w olejach. Jest to oczywiście cecha nader istotna dla żywic lakierniczych. Superbekacyty oparte są w zasadzie na para-alkilofenolach, ponieważ stwierdzono (3), że lakiery otrzymane z żywicy na ich podstawie wykazują większą odporność na działanie czynników chemicznych od błon lakierniczych pochodzących z żywicy opartych na fenolu z podstawnikiem w pozycji orto. Oprócz tego blokowanie

pozycji para usuwa możliwość powstania układu chinonowego. Utworzenie się tego układu wg równania:



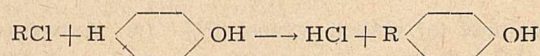
prowadzi w następstwie do zmiany barwy powłoki lakierniczej. Zjawisko to występuje powszechnie w przypadku stosowania lakierów bezolejowych sporządzonych na podstawie produktów kondensacji niepodstawionego fenolu z formaldehydem.

Istnieje również możliwość syntezy meta podstawionych fenoli. Związki te mają jednak tendencję do tworzenia żywic nierozpuszczalnych (jako substancje trójfunkcyjne), co ogranicza ich zakres stosowalności.

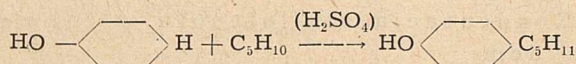
Wśród produktów alkilowania najczęściej spotykane są butylo-, amylo-, heptylo- i benzylofenole (4). Dodać należy, że alkilofenole dają na ogół lepiej rozpuszczalne w olejach żywice niż arylofenole. Natomiast na podstawie arylofenoli otrzymuje się żywice jaśniejsze, lakiery na ich podstawie schną szybciej i dają twardsze powłoki.

Istnieje dużo metod otrzymywania p-alkilofenoli. Oto kilka z nich (5):

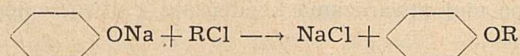
1. Ogrzewanie fenolu z chlorkiem alkilu w obecności bezwodnego $AlCl_3$ (reakcja Friedla — Kraftsa):



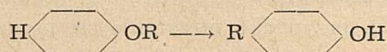
2. Reakcja między fenolem i nienasyconym węglowodorem w obecności kwasu siarkowego, przebiegająca np. dla p-izoamylofenolu wg schematu:



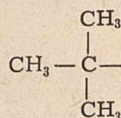
3. Ogrzewanie fenolanu sodu z chlorkiem alkilu w obecności ługu:



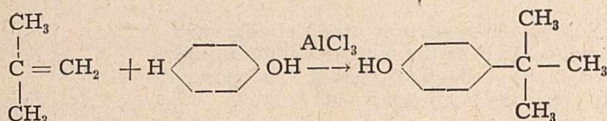
Dalsze ogrzewanie w temperaturze 200° prowadzi do przegrupowania rodnika i wodoru para:



Jednym z najczęściej stosowanych alkilofenoli jest p-izobutylofenol z trzeciorzędnym rodnikiem

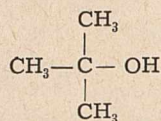


W 1939 r. w ZSRR była opisana metoda otrzymywania tego związku przez działanie izobutylenem na fenol w obecności AlCl_3 :



Proces ten zachodzi w ciągu 6—8 godzin w temperaturze 80°C z wydajnością 80% (w stosunku do ilości teoretycznej).

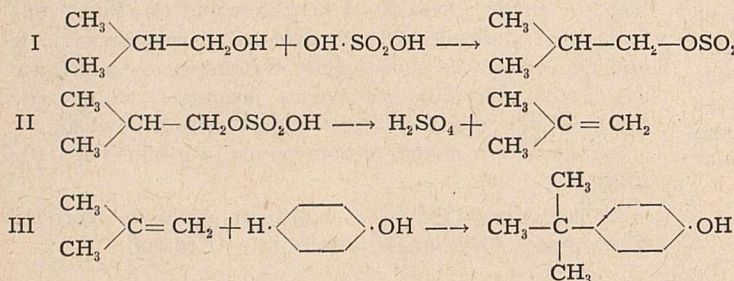
Inny sposób otrzymywania p-izobutylofenolu podany przez Błagonrawowa, to reakcja trzeciorzędnego alkoholu izobutylowego



z fenolem, katalizowana przez ZnCl_2 i H_2SO_4

Badania przeprowadzone w Instytucie Tworzyw Sztucznych potwierdziły dane uzyskane z literatury, dotyczące otrzymania tego samego produktu wychodząc z pierwszorzędowego, a nie trzeciorzędowego alkoholu izobutylowego przy stosowaniu w charakterze katalizatorów ZnCl_2 i H_2SO_4 (6).

Biorąc pod uwagę obecność kwasu siarkowego, należy przypuszczać, że w tym ostatnim przypadku proces biegnie wg schematu:

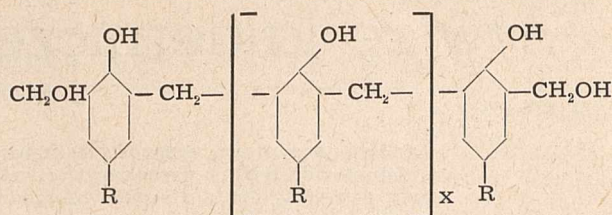


Wydajność tej reakcji wynosi 67% (w stosunku do teoretycznej ilości produktu). Otrzymany p-izobutylofenol jest białą substancją krystalizującą w postaci igieł o temperaturze topnienia $93\text{--}95^\circ\text{C}$.

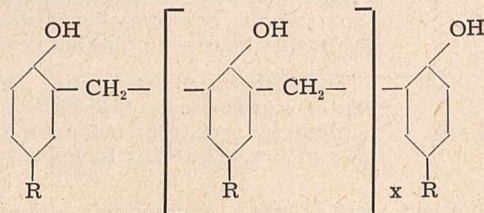
B. Kondensacja alkilofenolu z formaldehydem

Proces ten jest w zasadzie procesem dwustopniowym, ponieważ składa się z właściwej kondensacji i następującego po niej utwardzania kondensatu z utworzeniem żywicy.

Kondensację alkilofenolu z CH_2O można prowadzić bądź w środowisku alkalicznym z przewagą aldehydu, bądź też w środowisku kwaśnym z przewagą fenolu. W pierwszym przypadku otrzymuje się produkt kondensacji z grupami metylolowymi na końcach łańcucha



W przypadku zaś kondensacji kwaśnej kondensat pozabawiony jest końcowych grup $-\text{CH}_2\text{OH}$ (3):



Istnieje jednak pogląd, że i po kondensacji kwaśnej kondensat posiada grupy metylolowe (7).

Różnice między tymi dwoma typami żywic występują zupełnie wyraźnie w czasie ogrzewania ich z olejami schnącymi przy wyrobie lakieru, o czym będzie jeszcze mowa niżej.

Przy kondensacji alkalicznej stosunek molowy CH_2O do alkilofenolu waha się w granicach od 1:1 do 2,5:1. Wzajemny stosunek molowy reagentów odbija się następnie na własnościach otrzymanej żywicy: przy mniejszej zawartości aldehydu otrzymuje się na ogół produkty ciemniejsze o niższej temperaturze mięknięcia, lepiej rozpuszczalne w olejach schnących od żywic o większej zawartości CH_2O . Ilość katalizatora nie odgrywa decydującej roli w przebiegu reakcji, najlepsze wyniki osiąga się jakoby przy stosowaniu 1% katalizatora (w stosunku do alkilofenolu). W każdym jednak razie należy dodać tyle katalizatora alkalicznego (najczęściej roztworu NaOH), aby uzyskać całkowite rozpuszczenie alkilofenolu.

Przy kondensacji kwaśnej stosuje się 0,8 mola formaldehydu na 1 mol alkilofenolu. Najlepsze wyniki osiąga się stosując w charakterze katalizatora kwas szczawiowy. Ponieważ kwas szczawiowy jest jednak zbyt słaby stosuje się w początkowym stadium reakcji HCl , który następnie zostaje wymyty i zastąpiony przez $(\text{COOH})_2$. Para podstawione fenole reagują z CH_2O z różną szybkością, zależnie od rodzaju podstawnika. Tak np. reakcja butylofenolu i p-amylofenolu z formaldehydem przebiega znacznie szybciej od kondensacji p-fenylfenolu.

Ogólnie fenole podstawione przez rodnik o budowie łańcuchowej charakteryzują się większą szybkością kondensacji od fenoli o podstawniku pierścieniowym przy tym, im krótszy jest łańcuch podstawnika — tym większa szybkość kondensacji.

Końcowe pH kondensatu ma duży wpływ na przebieg utwardzenia po kondensacji i na jakość otrzymywanej żywicy, co ilustruje tabela 1 (8).

Tabela 1

pH	Przebieg utwardzania	Barwa żywicy
> 7	długi czas utwardzania	ciemna
6—7	"	jasna
5—6	optymalne warunki	b. jasna
< 5	gwałtowne, silne pienienie kondensatu	ciemna

Jak wynika z powyższej tabeli, po ukończeniu kondensacji pH kondensatu należy doprowadzić do 5–6. W przypadku stosowania katalizatorów alkalicznych konieczne jest zatem ich zobojętnienie. Po zobojętnieniu należy zwrócić baczna uwagę na dokładne wypłukanie utworzonych soli za pomocą gorącej wody. Stosowanie gorącej wody zwiększa rozpuszczalność soli i zmniejsza lepkość kondensatu, co z kolei ułatwia dokładniejsze usunięcie zanieczyszczeń.

Pozostawienie w kondensacie drobnych nawet ilości soli odbija się ujemnie na własnościach otrzymywanego lakieru.

Do zobojętnienia alkalicznego katalizatora najlepiej nadaje się kwas octowy ze względu na dobrą rozpuszczalność octanu sodu i odpowiednie pH utworzonego buforu ($\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$).

Przepłukany kondensat o odpowiednim pH poddaje się następnie próżniowemu utwardzaniu. W zależności od pH środowiska, w którym zachodziła kondensacja, proces utwardzania prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 120–130°C (w przypadku kondensacji alkalicznej), bądź w temperaturze wyższej — 190°–200°C (po kondensacji kwaśnej).

W czasie odwadniania istnieje niebezpieczeństwo ściemnienia produktu pod wpływem utleniającego działania powietrza. Dla uniknięcia tego zjawiska można prowadzić utwardzanie w atmosferze gazu obojętnego (CO_2 , N_2), albo też dodać do odwadnianego kondensatu nieco kwasu szczawiowego, który rozkładając się do CO działa redukująco i zapobiega ściemnianiu (8).

Przy produkcji żywicy należy oprócz tego zwrócić uwagę na to, aby części aparatury stykające się z reagentami nie były wykonane z żelaza, które daje zabarwione kompleksy z alkilofenolami.

Gotowa żywica jest klarownym produktem o kolorze od jasno do ciemnobrązowego, o temperaturze mięknięcia 65–85°C; średni ciężar cząsteczkowy nie przekracza na ogół 1000 (7).

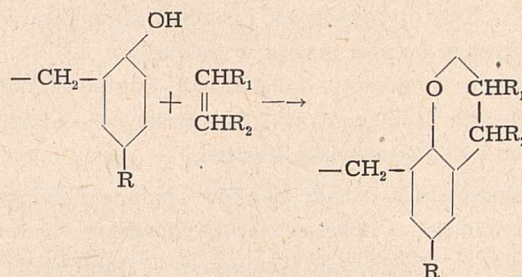
Oprócz nazwy superbekacyt często spotykany jest w literaturze dla określenia omawianego typu żywicy termin: rozpuszczalna w olejach żywica fenolowo-formaldehydowa bądź też 100% czysta żywica fenolowa.

Reakcja superbekacytu z olejami schnącymi

Lakiery na podstawie superbekacytu otrzymuje się ogrzewając żywice z olejem schnącym do temperatury 220°–240°C. W czasie tego ogrzewania ma miejsce charakterystyczne pienienie się roztworu żywicy w oleju. Dla wytłumaczenia tego zjawiska należy zdać sobie sprawę z dwóch różnych procesów chemicznych zachodzących między żywicą i olejem w czasie rozpuszczania w podwyższonej temperaturze. Jednym z tych procesów jest kondensacja mieszana obu tych składników, drugim natomiast — dalsza kondensacja samej żywicy; pierwsza reakcja zachodzi zarówno w przypadku superbekacytu kondensowanego w środowisku alkalicznym, jak i w środowisku kwaśnym, podczas gdy druga jest charakterystyczna jedynie dla żywicy kondensowanej alkalicznie.

Jak wiadomo, oleje schnące zawierają wyższe kwasy tłuszczowe o wiązaniach nienasyconych. Otóż kondensacja mieszana żywicy z takim olejem zachodzi właśnie kosz-

tem tych wiązań z utworzeniem pierścienia chromanowego. Reakcję tę można wyrazić równaniem:



Występujące w tym połączeniu reszty kwasów tłuszczowych R_1 i R_2 odgrywają rolę plastifikatorów nadając błonie lakierniczej cenne własności (9).

Szybkość kondensacji mieszanej wzrasta wraz ze wzrostem ilości podwójnych sprzężonych wiązań w kwasach tłuszczowych wchodzących w skład oleju. Najlepsze gatunki lakieru otrzymuje się z tego powodu na podstawie oleju tungowego, który zawiera kwas oleostearynowy $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ o 3 sprzężonych podwójnych wiązaniach. Stwierdzono również, że na szybkość omawianego procesu wpływa stopień nienasycenia podstawnika w fenolu — im większa jest ilość podwójnych wiązań w podstawniku, tym szybciej zachodzi kondensacja mieszana (3).

Krumbhaar, który przyjmuje istnienie grup $-\text{CH}_2\text{OH}$ również i w żywicach kondensowanych w środowisku kwaśnym, podaje (7), że w przypadku tych żywicy reakcja z olejem polega nie na utworzeniu układów chromanowych lecz na estyfikacji kwasów tłuszczowych grupami metylolowymi.

Dla żywicy kondensowanych alkalicznie, jak już zostało wspomniane wyżej, obok kondensacji mieszanej zachodzi również proces dalszej kondensacji samej żywicy kosztem grup metylolowych. Woda wydzielana w czasie tej reakcji jest właśnie jedną z zasadniczych przyczyn zjawiska pienienia olejowego roztworu żywicy. Dalsza kondensacja prowadzi do utworzenia jednostek o dłuższych niż poprzednio łańcuchach, co z kolei znacznie zwiększa lepkość roztworu. Powiększona lepkość powoduje często nieprzyjemne zjawisko żelatynizacji roztworu. Zjawisko to może mieć miejsce przy ogrzewaniu niewielkiej nawet ilości superbekacytu w oleju o dużej gęstości. Aby uniknąć żelatynizacji, ustala się w zależności od gęstości oleju jego wagowy stosunek do żywicy. W tabeli 2 podane są tzw. graniczne ilości oleju tzn. jego minimalne ilości zabezpieczające przed żelatynizacją (10).

Tabela 2

Rodzaj oleju	Ilość części oleju na 1 część superbekacytu
lniany surowy	1—1,25
tungowy surowy	1,5—1,75
lniany lekko zagęszczony	4
lniany b. zagęszczony	10

Ogrzewanie żywicy z olejem prowadzi się w ciągu 30–40 minut. Następnie po spadku temperatury do 120–140°C do uzyskanego gęstego roztworu o konsystencji syropu dodaje się rozpuszczalnik. Ilość rozpuszczalnika zależna jest od wymaganej od lakieru lepkości. Otrzymany lakier jest lakierem piecowym, tzn. wymaga przy utwardzaniu temperatury 175–200°C.

Własności błony lakierniczej są w znacznym stopniu funkcją warunków, w jakich przeprowadzona została kondensacja żywicy.

Dużą rolę odgrywa tutaj pH środowiska kondensacji oraz wzajemny stosunek molowy substancji reagujących (7). Tak np. odporność powłoki na przebarwienie pod wpływem światła maleje w kolejności:

Alkaliczne środowisko kondensacji, stosunek molowy formaldehyd: alkilofenol = 1:1 — środowisko alkaliczne, stosunek 2:1 — środowisko kwaśne.

Odporność na działanie alkaliów maleje natomiast w innej kolejności, a mianowicie: środowisko kwaśne — stosunek 1:1; środowisko alkaliczne — stosunek 2:1.

Zastosowanie superbekacytu

Skala zastosowania lakierów opartych na superbekacycie jest bardzo szeroka: (11). Jednym z najpoważniejszych odbiorców tego gatunku lakierów jest przemysł konserwowy, który stosuje go do pokrywania blachy cynowanej używanej następnie do wyrobu puszek konserwowych (ZSRR, Bułgaria, USA, Francja). Nadaje się on zwłaszcza do tzw. średnio-agresywnych gatunków konserw (12).

Duże znaczenie posiada też zagadnienie pokrywania lakierem czarnej blachy uprzednio bondaryzowanej, co wiąże się z kwestią oszczędności importowej cyny. Lakier superbekacytowe wykazują dużą przyczepność do tego rodzaju blachy.

Inna dziedzina, w której dzięki swojej odporności na działanie wody lakier superbekacytowe znalazły szerokie zastosowanie — to wyrób lakierów okrętowych (USA).

Dalej, lakier te z dodatkiem odpowiedniego pigmentu można stosować w charakterze emalii ochronnych do trolejbusów i tramwajów (ZSRR), a także jako powłoki antykorozyjnej do pokrywania części metalowych aparatury fabrycznej.

Bardzo często superbekacyt stosuje się do wyrobu lakierów w mieszance z innymi żywicami, jak np. albertole, żywice epoksy (13): w takich przypadkach nadaje on powłoce dużą elastyczność i przyczepność, podczas gdy pozostałe składniki mieszanki zwiększają twardość błony.

Superbekacyt odgrywa tu więc w pewnym stopniu rolę plastifikatora. Jest on też stosowany w mieszance z nitrocelulozą, a także do wyrobu polityry na drzewo.

Zastosowanie superbekacytu nie ogranicza się jednak do przemysłu lakierniczego. Badania przeprowadzone ostatnio w Instytucie Tworzyw Sztucznych potwierdziły dane literatury radzieckiej, że nadaje się on doskonale jako jeden ze składników do wyrobu kleju łączącego gumę z metalem.

Niewątpliwie w toku dalszej pracy nad superbekacytem rozszerzą się możliwości jego zastosowania.

Zagadnienie produkcji superbekacytu

W ITS otrzymano w aparaturze półtechnicznej jeden z typów superbekacytu, a mianowicie superbekacyt 1001 (produkt kondensacji trzeciorzędowego p-izobutylofenolu z formaliną). Zasadnicze surowce, niezbędne przy produkcji tej żywicy, jak fenol techniczny, formalina oraz pierwszorzędowy alkohol izobutyłowy wyrabiane są w kraju.

L i t e r a t u r a

1. I. Delorme, Toude, *l'Industrie de mat. plastiques*, Paris 1938.
2. A. Tichomirow, A. Drinberg, A. Snedze, *Tiechnologia lakokrasoczných pokrytíj*, Leningrad 1951.
3. A. Schmidt, Ch. Marlies, *Principles of high polymer theory and practice*, New York 1948.
4. J. Scheiber, *Chemie u. Technologie der künstlichen Harzen*, Stuttgart 1943.
5. A. Drinberg, *Tiechnologia plenkoobrazujuszczých wieszczestw*, Moskwa 1948.
6. K. Ellis, *Chimia sintieticzeskich smoł*, Moskwa 1938.
7. W. Krumbhaar, *Coating and ink resins*, London 1947.
8. R. Shreve, B. Golding, *Ind. Eng. Chem.* **43**, 134 (1951).
9. S. Porejko, S. Chudzyński, *Zarys chemii i technologii tworzyw sztucznych*, Warszawa 1951.
10. H. Hönel, *Super-Beckacite*, Wien 1939.
11. B. Kisielow, *Olify i laki*, Moskwa 1940.
12. R. Lefaux, *Peint, Pigm. Vern.* **25**, 55 (1949).
13. M. Martin, *Peint. Pigm. Vern.* **28**, 300 (1952).

W dniach 3 i 4 maja odbyła się w Warszawie w gmachu NOT Konferencja pt. „Nowe tworzywa w aparaturze chemicznej” zorganizowana przez Ministerstwo Przemysłu Chemicznego i Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce.

Słowo wstępne na Konferencji wygłosił min. Eugeniusz Szyr, po czym wystuchano szeregu referatów, w których omówione zostały różne tworzywa naturalne, syntetyczne i ich zastosowanie w budowie aparatury chemicznej z uwzględnieniem oszczędnej gospodarki metalami. Zebrane na bardzo estetycznie urządzonej wystawie eksponaty przysłane z terenu, liczne tabele i wykresy ilustrowały treść wygłoszanych odczytów.

Ze względu na ważność zagadnienia jeden z najbliższych numerów naszego pisma poświęcony będzie szczegółowemu omówieniu przebiegu Konferencji.

Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu

II. Miareczkowe oznaczanie kadmu przez wytrącenie w postaci żelazocyjanku

A. Basiński i H. Lamańska

546.48.04:545.24

Opracowano metodę miareczkowego oznaczania jonów kadmu przez wytrącenie ich z roztworu obojętnego w postaci $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ odmierzoną nadmiar żelazocyjanku litu i przez odmiareczkowanie tego nadmiaru mianowanym roztworem nadmanganianu potasowego. Stwierdzono, że metoda jest dokładna i nadaje się do praktycznego wykorzystania. Opisaną metodę nie można stosować w obecności kationów tworzących trudno rozpuszczalne żelazocyjanki jak cynk, ołów, miedź, jak również w obecności soli potasowych i amonowych. Analizę należy prowadzić w roztworze obojętnym i w nieobecności substancji utleniających.

Разработан титриметрический метод определения ионов кадмия осаждением их из нейтрального раствора как $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ отмеренным избытком железосинеродистого лития и титриметрическим определением этого избытка титрованным раствором перманганата калия. Установлено, что метод точен и пригоден для практического использования. Описанный метод неприменим в присутствии катионов образующих труднорастворимые железосинеродистые соли (как цинк, свинец, медь), равно как в присутствии калийных и аммониевых солей. Анализ необходимо производить в нейтральном растворе и в отсутствии окислительных веществ.

A method of quantitative determining cadmium ions by precipitation from neutral solutions with a determined excess of lithium ferrocyanide standard solution and by titration of this excess with potassium permanganate has been described. The method is exact and fit for practical use. It cannot be applied in presence of cations (as zinc, lead, copper) which form sparingly soluble ferrocyanides as well as in presence of potassium and ammonium salts. The determination should be carried out in neutral solutions and in absence of oxidizing compounds.

I. Część teoretyczna

Jony kadmu tworzą z żelazocyjankiem litu trudno rozpuszczalny żelazocyjanek kadmowy $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ o stałym składzie chemicznym.¹⁾ Wobec tego nasuwa się możliwość miareczkowego oznaczania kadmu przez wytrącenie go ściśle odmierzoną objętością mianowanego żelazocyjanku litu (w nadmiarze) i przez następne odmiareczkowanie tego nadmiaru mianowanym nadmanganianem potasowym^{1,2)}. Ścisłe opracowanie tej metody stanowi treść pracy niniejszej.

Tablica I

Wyniki miareczkowego oznaczania kadmu

Nr	Objętość roztworu CdSO_4 ml	Objętość 0,1 m roztworu $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$			Obliczone stężenie roztworu CdSO_4 mol/litr	Błąd analizy %
		dodano ml	nadmiar ml	przereagowało ml		
1	5	20,76	17,92	2,84	0,1136	+0,89
2	10	20,76	15,13	5,63	0,1126	0,00
3	15	20,76	12,31	8,45	0,1127	+0,09
4	20	20,76	9,50	11,26	0,1126	0,00
5	25	20,76	6,70	14,06	0,1125	-0,09
6	30	20,76	3,88	16,88	0,1125	-0,09
7	35	20,76	1,08	19,68	0,1125	-0,09
8	30	31,14	14,26	16,88	0,1125	-0,09
9	35	31,14	11,44	19,70	0,1126	0,00
10	40	31,14	8,62	22,52	0,1126	0,00
11	45	31,14	5,83	25,31	0,1125	-0,09
12	50	31,14	3,01	28,13	0,1125	-0,09
13	55	41,52	10,62	30,90	0,1124	-0,18
14	60	41,52	7,78	33,74	0,1125	-0,09
15	65	41,52	4,99	36,53	0,1124	-0,18
16	10	6,23	0,61	5,62	0,1124	-0,18
17	10	8,30	2,69	5,61	0,1122	-0,36
18	10	10,38	4,75	5,63	0,1126	0,00
19	10	12,45	6,81	5,64	0,1128	+0,18
20	10	14,53	8,91	5,62	0,1124	-0,18
21	10	16,61	10,94	5,67	0,1134	+0,71
22	10	18,68	13,02	5,66	0,1132	+0,53
23	10	20,76	15,10	5,66	0,1132	+0,53
24	10	22,83	17,21	5,62	0,1124	-0,18

II. Część doświadczalna

Metodyka pracy. Do obojętnego roztworu CdSO_4 dodawano w nadmiarze ściśle odmierzoną objętość 0,10379 m $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ przygotowanego w sposób opisany w poprzednim komunikacie²⁾ oraz 3 ml 1 m $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ w celu skoagulowania koloidalnego osadu. Mieszaninę rozcieńczano w kolbie miarowej do 200 ml wodą destylowaną, przelewano do suchych butli i wytrząsano w ciągu 30–60 minut na wytrząsarce elektrycznej. Po upływie 10–15 godzin osad sedimentował całkowicie. Wówczas pobierano pipetą 100 ml klarownego roztworu i oznaczano w nim nadmiar żelazocyjanku litu przez zmiareczkowanie mianowanym nadmanganianem potasowym. Zamiast pozostawiać osad do sedimentacji na kilkanaście godzin, możemy go odwirować i oznaczyć nadmiar żelazocyjanku litu w określonej objętości centrifugatu. W ten sposób skraca się znacznie czas trwania analizy.

Tablica II

Zawartość kadmu w 10 ml roztworu podstawowego oznaczona miareczkowo (bez ogrzewania)

Nr	Objętość roztworu CdSO_4 ml	Objętość 0,01509 m roztworu $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$			Znaleziona ilość kadmu g	Błąd analizy %
		dodano ml	nadmiar ml	przereagowało ml		
1	10	35,3	0,55	34,75	0,1179	+0,09
2	10	40,0	5,26	34,74	0,1178	0,00
3	10	45,0	10,29	34,71	0,1177	-0,09
4	10	50,0	15,22	34,78	0,1180	+0,17
5	10	55,0	20,24	34,76	0,1179	+0,09
6	10	60,0	25,18	34,82	0,1181	+0,25
7	10	65,0	30,20	34,80	0,1181	+0,25
8	10	70,0	35,10	34,90	0,1184	+0,51
9	10	75,0	40,08	34,92	0,1185	+0,59
10	10	80,0	45,13	34,87	0,1182	+0,34

W tablicy I, zestawiono wyniki miareczkowego oznaczania kadmu w różnych stężeniach i przy różnym nadmiarze żelazocyjanku litu. Do analizy brano ściśle odmierzone objętości tego samego roztworu podstawowego CdSO_4 i na zasadzie analiz oznaczano jego stężenie. W ostatniej kolumnie pionowej tablicy podano odchylenie między stężeniem roztworu kadmu obliczonym na podstawie wyników danej

analizy a wartością średnią uzyskaną na podstawie wszystkich analiz zawartych w tablicy (0,1126). Jak widzimy różnica między stężeniem roztworu CdSO_4 oznaczonym w poszczególnych pomiarach a wartością średnią nie przekracza kilku dziesiątych %, najczęściej zaś jest znacznie mniejsza.

Aby sprawdzić dokładność opracowanej przez nas metody oznaczano zawartość kadmu w 10 ml roztworu podstawowego równolegle za pomocą następujących metod: 1) miareczkowo w opisany sposób, 2) elektrolitycznie, 3) wagowo jako CdSO_4 . W tablicy II. przedstawiono wyniki oznaczeń metodą miareczkową przy różnych nadmiarach strącającego odczynnika.

W ostatniej kolumnie pionowej podano różnicę procentową między wartością znalezioną miareczkowo i wartością otrzymaną na podstawie elektrolizy i analizy wagowej. (Elektroliza i analiza wagowa dawały wartości bardzo bliskie²⁾, tak że brano wartość średnią). Jak widzimy odchylenia są nieznaczne, jednak wzrastają nieco ze wzrostem nadmiaru żelazocyjanku litu. Stąd wynika, że aby uzyskać dokładne wyniki należy wytrącać jony kadmu niedużym nadmiarem żelazocyjanku litu.

Tablica III

Zawartość kadmu w 10 ml roztworu podstawowego oznaczona miareczkowo (bez ogrzewania)

Nr	Objętość roztworu CdSO_4 ml	Objętość 0,01509 m roztworu $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$			Znaleziona ilość kadmu g	Błąd analizy %
		dodano ml	nadmiar ml	przereagowało ml		
1	10	40	5,26	34,74	0,1178	0,00
2	10	40	5,28	34,72	0,1177	-0,09
3	10	42	7,24	34,76	0,1179	+0,09
4	10	42	7,30	34,70	0,1177	-0,09
5	10	44	9,26	34,74	0,1178	0,00
6	10	44	9,24	34,76	0,1179	+0,09
7	10	46	11,30	34,70	0,1177	-0,09
8	10	46	11,26	34,74	0,1178	0,00
9	10	48	13,28	34,72	0,1178	0,00
10	10	48	13,27	34,73	0,1178	0,00
11	10	50	15,22	34,78	0,1180	+0,17
12	10	50	15,25	34,75	0,1179	+0,09

W tablicy III. podano wyniki oznaczeń zawartości kadmu w 10 ml tego samego roztworu podstawowego, przeprowadzonych przy zastosowaniu nieznacznego nadmiaru żelazocyjanku litu. Wyniki analiz są bardzo dobre, gdyż błąd oznaczenia w stosunku do oznaczenia przez elektrolizę nie przekracza 0,1%.

Przeprowadzaliśmy również próby oznaczania kadmu na gorąco.

Do roztworu kadmu rozcieńczonego do 100 ml dodawano 5 ml 1 m $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i ogrzewano roztwór do wrzenia. Następnie strącano jony kadmu odmierzoną ściśle nadmiar żelazocyjanku litu. Roztwór przesączano przez tygiel z dnem porowatym, przesącz przelewano do kolby miarowej na 200 ml, dopełniano wodą do kreski i oznaczano w nim nadmiar dodanego żelazocyjanku litu miareczkując 0,02576 m KMnO_4 .

Z tablicy IV. widzimy, że wyniki otrzymane na gorąco przy nieznacznym nadmiarze żelazocyjanku litu są nieco za małe, przy większym zaś nadmiarze są bardzo dobre. Pod tym względem stosunki są odwrócone w porównaniu z miareczkowaniem na zimno.

Tablica IV

Zawartość kadmu w 10 ml roztworu podstawowego oznaczona miareczkowo na gorąco

Nr	Objętość roztworu CdSO_4 ml	Objętość 0,01509 m roztworu $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$			Znaleziona ilość kadmu g	Błąd analizy %
		dodano ml	nadmiar ml	przereagowało ml		
1	10	40	5,48	34,52	0,1171	-0,59
2	10	42	7,44	34,56	0,1173	-0,42
3	10	60	25,40	34,60	0,1174	-0,34
4	10	60	25,32	34,68	0,1176	-0,17
5	10	60	25,26	34,74	0,1178	0,00
6	10	75	30,30	34,70	0,1179	+0,09
7	10	75	30,26	34,74	0,1178	0,00
8	10	80	35,26	34,74	0,1178	0,00
9	10	80	35,24	34,76	0,1179	+0,09

Porównując wyniki analiz zestawione w tablicach III i IV stwierdzamy, że oznaczenia możemy prowadzić zarówno na zimno, jak i na gorąco. Przy zachowaniu odpowiednich warunków pracy wyniki są w obu przypadkach jednakowo dobre. Należy jednak zaznaczyć, że opracowana metoda nie może być zastosowana w obecności kationów tworzących trudno rozpuszczalne związki z anionem żelazocyjankowym (jak cynk, miedź, ołów), jak również w obecności soli potasowych i amonowych, które tworzą z żelazocyjankiem kadmowym połączenia trudno rozpuszczalne o zmiennym składzie. Poza tym analizę należy prowadzić w roztworze obojętnym i w nieobecności substancji utleniających.

Literatura

1. I. W. Tananajew, A. S. Kozłow, *Ż. anal. Chmii*, **6**, 149 (1951).
2. T. Basiński, S. Jakubowski, *Przem. Chem.*, (33)9, 190 (1953).

Pracownicy nauki! Rozwijajcie twórczo piękne tradycje nauki polskiej — tradycje Kopernika, Modrzejewskiego, Lelewela, Curie-Skłodowskiej! Wzbogacajcie naszą naukę nowymi odkryciami i wynalazkami! Umacniajcie więź nauki z realizacją naszych planów gospodarczych!

Oznaczanie bezwodnika ftalowego w surowym bezwodniku ftalowym

M. Struszyński, Z. Bellen i N. Bellen

Zakład Analityczny Instytutu Chemii Ogólnej

547.584.04:543.852

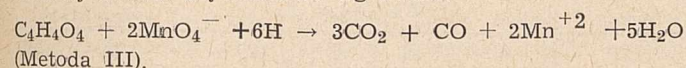
Opracowano metodę pozwalającą oznaczać bezwodnik ftalowy w obecności zanieczyszczeń takich, jak kwas maleinowy, benzoesowy, substancji nie strącających się pod wpływem alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego oraz wobec związków rozpuszczających się w alkoholu lub mieszaninie alkohol-eter. Metoda jest dokładniejsza i ogólniejsza od metod opisanych w literaturze i nadaje się do oznaczeń seryjnych.

Разработан метод определения фталевого ангидрида в присутствии загрязнений: малеиновой и бензойной кислоты, веществ не осаждающихся действием спиртового раствора едкого кали и соединений растворяющихся в спирте или в смеси спирта и эфира. Метод этот является более точным и общим по сравнению к методам описанным в литературе и пригоден к серийным определениям.

A method of determining phthalic anhydride in presence of such impurities as maleic and benzoic acid and substances which do not precipitate with alcoholic potassium hydroxide and in presence of compounds soluble in alcohol and alcohol-ether mixtures has been worked out. The exactness of the method is higher and its versatility greater than these of any other method described so far and the method can be applied for serial determinations.

Surowy bezwodnik ftalowy otrzymany przez katalityczne utlenianie naftalenu zawiera następujące zanieczyszczenia: naftochinony, bezwodnik maleinowy i kwas benzoesowy. Do oznaczania bezwodnika ftalowego w surowym bezwodniku ftalowym stosowano metodę polegającą na przesublimowaniu próbek i odmiareczkowaniu ługiem części sublimujących. W polskiej modyfikacji tej metody opracowanej przez A. Zielińskiego¹⁰⁾ wprowadzono przed sublimacją kondensację α -naftochinonu za pomocą chlorku cynowego. Metoda ta wymaga specjalnej aparatury i nie podaje sposobu oddzielenia bezwodnika ftalowego od innych również kwaśnych i sublimujących składników (Metoda I). Bezwodnik ftalowy zawarty w żywicach alkidowych i olejach zmodyfikowanych oznaczał Kappelmeier¹¹⁾ przez wytworzenie z bezwodnikiem ftalowym i alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego związku $C_8H_4O_4K_2 \cdot C_2H_5OH$ oznaczanego wagowo. Metoda ta jest stosunkowo prosta i dokładna, nie była jednak stosowana do oznaczania bezwodnika ftalowego w surowym bezwodniku ftalowym. (Metoda II).

J. J. Joffe¹⁴⁾ przytacza oksydymetryczną metodę oznaczania mieszaniny kwasu maleinowego i ftalowego w takich warunkach, w których kwas ftalowy nie utlenia się, a maleinowy utlenia się ilościowo wg wzoru:



Postanowiono zatem do oznaczania bezwodnika ftalowego w surowym bezwodniku ftalowym zastosować metodę Kappelmeiera i metodę oksydymetryczną, ta ostatnia bowiem omawia oznaczanie bezwodnika maleinowego stanowiącego jedno z najważniejszych zanieczyszczeń.

Część doświadczalna

Wszystkie oznaczania przeprowadzono na chemicznie czystym, dwukrotnie przesublimowanym bezwodniku ftalowym.

Sprawdzenie metody Kappelmeiera

Ok. 0,2 g bezwodnika ftalowego zadawano 25 ml, 0,5 n alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego i ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 15 minut. Po ostudzeniu zobjętniano badany roztwór kwasem olejowym wobec

fenoloftaleiny i sączono przez szklany sączek G4. Osad prze-mywano mieszaniną alkohol — eter (1:1), suszono w ciągu 2 godzin w próżni nad stężonym kwasem siarkowym i ważono.

W 4 próbkach znaleziono średnio 97,54% bezwodnika ftalowego, przy czym różnice między poszczególnymi próbkami były rzędu 1% błędu względnego.

Sprawdzenie metody oksydymetrycznej

Do 25 ml. badanego roztworu o stężeniu kwasu maleinowego ok. 0,01 mola dodawano 0,5 ml stężonego kwasu siarkowego i 20 ml, 0,1 n roztworu nadmanganianu potasowego. Po upływie 2—3 minut dodawano do kolby 0,5 g jodu potasowego i wydzielający się nadmiar jodu odmiareczkowano 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego. Przy końcu miareczkowania dodawano roztworu skrobi. Otrzymane wyniki podane są w tabeli 1.

Tabela 1

	Odwaga w g	Rozcieńczo- no do ml	Do ozna- czenia ml	W przeli- czeniu na odważkę znalezio- no g	Δ g	Δ %
Bezwodnik ftalowy	2,0270	500	25	2,0356	0,0080	0,39
Kwas maleinowy	0,3292			0,3278	—0,0014	—0,42
Bezwodnik ftalowy	2,4260	500	25	2,4240	—0,0020	—0,08
Kwas maleinowy	0			0		
Bezwodnik ftalowy	2,4260	500	25	2,4050	—0,0210	—0,86
Kwas maleinowy	0,0420			nie ozna- czano		
Bezwodnik ftalowy	2,4260	500	25	2,4060	—0,0200	—0,82
Kwas maleinowy	0,0840			nie ozna- czano		

Stwierdzono, że metoda wyżej opisana nadaje się do oznaczania kwasu maleinowego wobec małych i dużych ilości bezwodnika ftalowego.

Następnie opracowano parametry w metodzie Kappelmeiera. Przebieg postępowania był zasadniczo taki sam jak przy sprawdzaniu tej metody. W każdej serii oznaczeń zmieniano po jednym z rozpatrywanych czynników. Osadu związku $C_8H_4O_4K_2 \cdot C_2H_5OH$ nie suszono pod próżnią, lecz rozkładano w suszarce w temp. $160^\circ C$ na ftalan potasu. Prace prowadzono równolegle w 2 kierunkach:

- działano na próbkę alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego,
- działano na próbkę alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego odwodnionym przez ogrzewanie z tlenkiem wapniowym.

Miedzy innymi stwierdzono, że w przypadku stosowania alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego (na skutek obecności w nim wody) pewna część osadu $C_8H_4O_4K_2 \cdot C_2H_5OH$ ulega rozpuczeniu. Jeżeli zaś po ostudzeniu zhydrolizowanej próbki dodawano do roztworu 15 ml. eteru, otrzymywano taki sam wynik oznaczania jak przy użyciu odwodnionego roztworu wodorotlenku potasowego.

Zobojętnianie próbki kwasem olejowym przy zastosowaniu odwodnionego roztworu wodorotlenku nie zmieniło wyniku analizy.

Wpływ zanieczyszczeń

- Naftochinony pod wpływem alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego nie ulegają strąceniu.
- Kwas benzoesowy pod wpływem alkoholowego odwodnionego roztworu wodorotlenku potasowego strąca się w znacznym procencie.

Odważka kwasu benzoesowego w g.	Osad w g.
0,2164	0,1138
0,1467	0,1905

W wypadku stosowania alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego z samym kwasem benzoesowym osad nie strącał się.

Wykonano szereg analiz bezwodnika ftalowego z dodatkiem około 10% kwasu benzoesowego. Uzyskano zgodne wyniki, średnio 99,6% bezwodnika ftalowego w przeliczeniu na sam bezwodnik ftalowy. Stwierdzono zatem, że przy użyciu do oznaczania alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego kwas benzoesowy nie przeszkadza.

- Kwas maleinowy:

Przy zastosowaniu obu rodzajów roztworów wodorotlenku potasowego kwas maleinowy ulega strącaniu.

Dla alkoholowego roztworu KOH przy dodaniu 10% kwasu maleinowego otrzymano wyniki 100–102%. Przy użyciu alkoholowego odwodnionego roztworu wodorotlenku potasowego — 101–102% w przeliczeniu na odważkę bezwodnika ftalowego.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono więc że:

Metoda II nie daje możliwości oddzielenia ilościowego kwasu maleinowego. Równolegle zaś stosowanie met. II i III nie daje dobrych wyników, ponieważ kwas maleinowy pod wpływem alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego nie strąca się ilościowo. Nie można zatem od wyniku otrzymanego za pomocą met. II odejmować poprawki na kwas maleinowy otrzymanej w innej odwadze za pomocą metody III.

Kondensaty zawierają poza kwasem maleinowym inne, łatwo utleniające się zanieczyszczenia, głównie naftochinony, których oznaczenia metodą III nie obejmują.

Opracowano modyfikację opisanych metod. Zasada jej polega na tym, że próbkę zadaje się alkoholowym roztwo-

rem wodorotlenku potasowego. Odsąca się wydzielony osad i rozkłada się go na ftalan potasu oznaczany wagowo. Naftochinony i kwas benzoesowy pozostają w roztworze. Zawarty w osadzie kwas maleinowy oznacza się wg metody III i do wyników wprowadza się odpowiednią poprawkę.

Sposób wykonywania oznaczenia

0,18–0,25 g próbki rozpuszcza się w 10 ml. alkoholu rektifikowanego, zadaje się 25 ml. ok. 0,5 n alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego i ogrzewa w ciągu 15 minut w temp. $70\text{--}75^\circ C$ na łaźni wodnej. W ciągu następnych 20 minut studzi się roztwór do temperatury pokojowej. Po upływie tego czasu dodaje się do niego 15 ml eteru. Po 10 minutach zobojętnia się roztwór kwasem olejowym wobec fenoloftaleiny i sączy przez szklany sączek G3 lub G4. Osad przemywa się 5 razy po 5 ml mieszaniny alkohol-eter (1:1) i suszy w suszarce w 160° w ciągu 2 godzin.

Po ostudzeniu w eksykatorze otrzymany ftalan potasowy waży się i rozpuszcza w wodzie (zawartość sączka wypłukuje się wodą do kolby ssawkowej). Otrzymany roztwór przenosi się ilościowo do kolbki z doszlifowanym korkiem. Dodaje się 1 ml stężonego kwasu siarkowego i 20 ml. 0,1 n roztworu nadmanganianu potasowego. Po upływie 3 minut dodaje się 0,5 g jodku potasowego. Wydzielany jod miareczkuje się 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego. Pod koniec miareczkowania dodaje się roztworu skrobi.

Jeżeli próbka nie rozpuszcza się w alkoholu, pobiera się większą odważkę, w której po rozpuszczeniu i odsączeniu oznacza się wagowo części nierozpuszczalne w alkoholu. Bezwodnik ftalowy oznacza się z części przesącza zawierającej go w ilości 0,18 do 0,25 g. Zawartość bezwodnika ftalowego (X%) w próbce oblicza się wg wzoru:

$$X = \frac{61,13 G \cdot 1,175 (V_k \cdot N_k - V_t \cdot N_t)}{Q} \%$$

w którym:

Q — odważka próbki

G — ciężar osadu

Nk — normalność roztworu $KMnO_4$

Nt — normalność roztworu $Na_2S_2O_3$

Vk — objętość roztworu $KMnO_4$

Vt — objętość roztworu $Na_2S_2O_3$.

Podany sposób wykonania oznaczenia sprawdzono na znanych mieszaninach bezwodników ftalowego i maleinowego. Otrzymane wyniki podane są w tabeli 2.

Tabela 2.

	A	B	C	D	E	F	G
	odważka w g	Ilość osadu w g	W przeliczeniu na bezw. ftalowy wzięty do analizy	Δ poprawka na sól potasową	Ilość 0,1084 n Na_2SO_3 w ml	$G - \Delta$	% bezw. ftalowy w przeliczeniu na odważkę
bezw. ftal. bezw. mal.	0,2978 0,02211	0,4848	99,5	0,0036	16,6	0,4812	98,8
bezw. ftal. bezw. mal.	0,2230 0,02211	0,3622	99,3	0,0020	17,4	0,3602	98,7
bezw. ftal. bezw. mal.	0,1963 0	0,3180	99,38	0,0016	17,45	0,3164	98,8
bezw. ftal. bezw. mal.	0,1963 0,02211	0,3194	99,46	0,0028	16,68	0,3136	98,6

Literatura:

1. M. C. Boswell, J. Ind. Eng. Chem., **10**, 596, (1918)
2. M. C. Boswell, J. Americ. Chem. Soc., **29**, 230, (1923)
3. H. F. Levis, J. Ind. Eng. Chem., **10**, 425, (1918)
4. A. O. Nelson and C. Senseman, J. Ind. Eng. Chem., **14**, 956, (1922)
5. C. Conover, J. Ind. Eng. Chem., **14**, 120, (1922)
6. C. R. Dovns and C. G. Stupp, J. Ind. Eng. Chem., **10**, 596, (1918)
7. E. Sensemann and O. A. Nelson, J. Ind. Eng. Chem., **15**, 521, (1923)
8. A. Jaeger, Trade J. Chem. Eng., **86**, 141, (1930)
9. Kurt Täufel und C. Wagner, Z. anal. Chemie **63**, 16, (1925)
10. D. Milton Smith und W.M.D. Eryand, J. Americ. Chem. Soc., **58**, 2452, (1936)
11. C. R. A. Kappelmeier, Farben Ztg., **40**, 1141, (1935)
12. A. Ruff und A. Krynicki, Farben Ztg., **41** 161, (1936)
13. A. I. Goldberg, Ind. Eng. Chem. **16**, 198, (1944)
14. J. J. Ioffe, Zawod. Łab., **10**, 1252, (1950)
15. M. Struszyński, Analiza ilościowa i techniczna t. I, PWT, Warszawa, 1952.
16. A. Zieliński, Przegl. Chem., **5**, 225, (1947).

Chemiczna przeróbka torfu

S. Rosiński

662, 731

Na podstawie chemicznej literatury radzieckiej i polskich prac w tej dziedzinie omówiono zasadnicze metody chemicznej przeróbki torfu: wytłewanie i zgazowanie. Scharakteryzowano typy pieców stosowanych w procesie wytłewania ze specjalnym uwzględnieniem nie wprowadzonego jeszcze do przemysłu polskiego pieca W. Świątosławskiego.

На основании советской химической литературы и польских трудов в этой области рассмотрены основные методы химической переработки торфа: переработка в низких температурах и газификация. Дана характеристика разного рода печей употребляемых в процессе низкотемпературной переработки торфа со специальным учетом польской печи В. Свентославского дотеперь еще неприменяемой в промышленности.

On the basis of USSR chemical literature and Polish research principal methods of chemical treatment of peat, as the low temperature process and the gasification have been discussed. Characteristics of some types of ovens used in the low temperature carbonisation process have been given taking into account the oven designed by W. Świątosławski, until now not yet introduced into Polish industry.

Racjonalne wykorzystanie naturalnych paliw stałych na drodze ich chemicznej przeróbki jest ciągle przedmiotem wielu prac badawczych na całej kuli ziemskiej. Śledząc literaturę fachową można zauważyć, że postępy w tej dziedzinie dotyczą przede wszystkim węgla kamiennego i brunatnego. Jeśli chodzi natomiast o torf, to bogatą literaturę posiada jedynie Związek Radziecki. Wykorzystanie torfu jako surowca chemicznego w skali wielkoprzemysłowej ma miejsce wyłącznie w ZSRR. W innych krajach przemysł torfowy jest słabo lub wcale nie rozwinięty.

Jak wiemy Polska posiada b. duże złoża torfowe, które stanowią poważną pozycję w ogólnym bilansie zasobów paliw stałych. Nie możemy jednak jeszcze mówić o wykorzystaniu tych zasobów w większej mierze, tym bardziej że do chemicznej przeróbki nie wykorzystujemy na razie w ogóle torfu. Jest rzeczą oczywistą, że w pierwszej fazie odbudowy i rozbudowy przemysłu przeróbki paliw stałych na pierwszym miejscu należało postawić przeróbkę węgla kamiennego. Tempo odbudowy i rozbudowy tego przemysłu jest ogólnie znane. Chemiczna przeróbka drewna jest w ciągłym rozwoju. Wykorzystanie węgla brunatnego jako surowca do chemicznej przeróbki jest planowane na dużą skalę. Budowa wielkich zakładów jest w stadium daleko posuniętego projektowania i już w okresie planu 6-letniego uruchomione zostaną zakłady przeróbki węgla brunatnego. Jedynie torf nie mógł być dotychczas w pełni wykorzystany, co jest zrozumiałe, jeśli weźmie się pod uwagę z jednej strony ogromne inwestycje w innych pilniejszych i ważniejszych dla gospodarki narodowej gałęziach przemysłu, a z drugiej — trudności, jakie nastęrcza wybór właściwych metod chemicznej przeróbki różnych rodzajów torfu. Z tych względów pierwsza dotychczasowa faza prac nad zagadnieniem chemicznej przeróbki torfu sprowadza się do naukowych badań, do których predestynowany jest Główny Instytut Torfowy. Z własnych doświadczeń wiemy jednak, że najlep-

sze i najszybsze rezultaty uzyskuje się przy ścisłej współpracy nauki i przemysłu. Brak odnośnej gałęzi przemysłu jest z reguły czynnikiem hamującym prace badawcze i często powoduje zbyt teoretyczny kierunek tych prac. W przemyśle rodzą się problemy, przemysł stanowi niejako bazę operacyjną dla placówek badawczych, stwarza warunki umożliwiające sprawdzenie rezultatów badań laboratoryjnych w skali technicznej itd. Wydaje się przeto konieczne utworzenie załączka bazy przemysłowej, który byłby podstawą wyjściową do prac badawczych i powstania zasadniczej koncepcji. Wybudowanie kilku jednostek przemysłowych lub półtechnicznych mogłoby w znacznym stopniu przyspieszyć decyzję co do rozwoju przemysłu chemicznej przeróbki torfu. Powstaje pytanie, jakie to powinny być jednostki. Jakie metody wchodzić w rachubę? Wiemy, że w skali wielkoprzemysłowej zyskały sobie obywatelstwo w ZSRR dwa zasadnicze kierunki przeróbki torfu: wytłewanie i zgazowanie, przy czym w ostatnich latach położony jest szczególny nacisk na proces zgazowania. Zdaje się nie ulegać wątpliwości, że są to główne metody racjonalnego wykorzystania torfu w dużych ilościach do przeróbki chemicznej. Pozostaje wybór metod stosowanych w procesie wytłewania i zgazowania. Celem niniejszego artykułu jest krótki opis niektórych zasadniczych metod przeróbki torfu i kierunków rozwojowych, aby dać pewien materiał do dyskusji, z której może wyłonić się koncepcja przynajmniej w ogólnym zarysie. Materiał do artykułu został zaczerpnięty z literatury radzieckiej (1, 2, 3). Poza tym uwzględniono polską metodę przeróbki torfu w piecu szybowym systemu W. Świątosławskiego. Wyniki doświadczeń przeprowadzonych w piecu szybowym przez autora artykułu pod kierunkiem W. Świątosławskiego w latach 1937—38 pozwalają przypuszczać, że piec ten może odegrać poważną rolę w przemyśle chemicznej przeróbki torfu.

Zasadnicze znaczenie w przemyśle torfowym w ogóle, a więc w przemyśle zarówno wytłewania jak i zgazowania

ma, jak wiadomo, proces suszenia torfu. Ponieważ jednak suszenie torfu stanowi odrębny problem, który wymagałby obszernego omówienia, przeto nie będzie ono uwzględnione w niniejszym artykule.

1. Wytłewanie torfu

Wydajność produktów wytłewania

W różnych rodzajach torfu o różnym stopniu rozkładu inny jest skład ilościowy i charakter poszczególnych składników. Dlatego też wydajność i jakość poszczególnych produktów nie są stałe a zależą od rodzaju wytłewanego torfu. Torfy nizinne dają np. większą wydajność półkoks niż torfy wyżynne. Przyczyna leży tu głównie w większej zawartości popiołu w torfach nizinnych. Przy przeliczeniu wydajności na substancję bezpopiołową różnice te zacierają się. Dla torfów wyżynnych wydajność półkoks w odniesieniu do substancji bezpopiołowej waha się na ogół w granicach 38,4—40,2%, a dla torfów nizinnych od 39,8 do 40,5%.

Jeśli chodzi o wydajność smoły, to torfy nizinne ustępują nieco torfom wyżynnym również głównie z powodu różnic w zawartości popiołu w torfach.

W przeliczeniu na substancję bezpopiołową wydajności smoły wahają się na ogół w tych samych granicach, a mianowicie dla torfu nizinnego 16,3—21,3%, a dla wyżynnego 17,9—20,8%. Wydajność wody rozkładowej jest mniejsza dla torfów nizinnych. Nie można tu szukać przyczyny w większej zawartości popiołu, gdyż w przeliczeniu na substancję bezpopiołową uzyskuje się również mniej wody z torfów nizinnych. I tak na ogół torfy nizinne dają 16,5—17,3% wody rozkładowej, a wyżynne 17,5—21,6%. Przyczyna leżeć może w większym zazwyczaj stopniu rozkładu torfu nizinnego.

Zasadniczy wpływ na wydajność produktów wytłewania ma stopień rozkładu torfu, co wynika z tablicy 1.

Tablica 1.

Wydajność produktów w % w stosunku do torfu bezwodnego	Stopień rozkładu torfu w %		
	15	45	50
Półkoks	38,80	42,40	42,40
Smoła	7,35	10,23	16,22
Woda reakcyjna	28,85	25,15	19,11

Istotne znaczenie ma również wielkość kawałków torfu poddanego destylacji, szczególnie jeśli chodzi o wydajność smoły. Próby wytłewania w temperaturze 530°C przeprowadzone z torfem o stopniu rozkładu 15% przy zmiennych wymiarach odgazowywanych kawałków dały wyniki następujące:

Tablica 2

Wymiary kawał- ków torfu w mm	Wydajność w % na torf bezwodny			
	półkoks	smoła	woda re- akcyjna	Gaz i straty
60 × 60 × 65	42,00	15,41	22,34	20,25
40 × 40 × 40	42,14	16,93	21,37	19,56
20 × 20 × 20	43,60	17,70	19,85	18,85
10 × 10 × 10	42,60	20,04	16,28	19,71
m i a ł	41,22	18,50	20,34	18,62

Ponadto na wydajność produktów wytłewania ma wpływ szereg innych czynników, jak sposób przeróbki mechanicznej, zawartość wilgoci, temperatura, szybkość odgazowania,

metoda wytłewania itd. Dlatego też wydajności produktów wahają się w b. szerokich granicach. Przy wytłewaniu do temperatury 550°C (w przeliczeniu na materiał torfowy bez wody i popiołu) otrzymuje się praktycznie w instalacjach przemysłowych:

Półkoks	30 — 48%
Smoły	8 — 25%
Wody pogazowej	17 — 26%
Gazu	15 — 30%

Techniczne metody wytłewania torfu

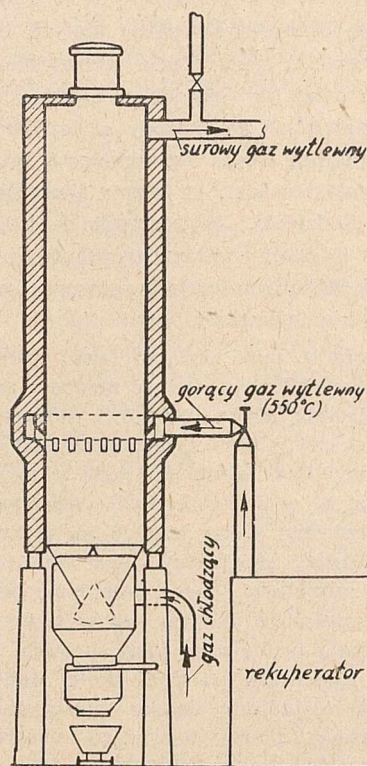
Pierwsze próby wytłewania torfu prowadzone były w mierzach. Metoda ta nie ma dziś praktycznego znaczenia, gdyż całkowita ilość smoły zostaje stracona, a ponadto otrzymuje się półkoks nierównomiernie odgazowany i zawierający dużą ilość niedopału. Pewne ulepszenie pierwotnego systemu stanowi piec Moriaka, w którym jednak również traci się całkowicie smołę i uzyskuje półkoks nierównomiernie odgazowany. Ze starszych typów pieców chałupniczych można wymienić piec Szwarca, w którym uzyskuje się część smoły.

Piece do wytłewania z uzyskiwaniem produktów ubocznych

A. Piece z bezpośrednim (bezpośrednim) ogrzewaniem

1. Piec Pintscha

Piec Pintscha przedstawiony jest na rys. 1.



Rys. 1

Rekuuperator składa się z dwóch pionowych szybów, każdy o przekroju 1,8×1,8 m i o wysokości 9,12 m. Dookoła pieca na wysokości 2,1 m od dołu znajduje się kanał, który służy do doprowadzania do szybów gorącego gazu, jako nośnika ciepła dla procesu odgazowania. Kanał ten łączy się z szybami przez 44 otwory o wymiarach 40×360 mm. Dolna i górna część szybu, gdzie panuje niższa temperatura, zbudowana jest z cegły czerwonej. Środkowa część — strefa najwyższych temperatur — zbudowana jest z szamoty. Całość otoczona jest żelaznym płaszczem. Ładowanie torfu odbywa się przez zamknięcie górne porcjami po 150—190 kg torfu. Półkoks wyładowuje się przez dolne urządzenie do wyładowywania porcjami po 200—220 kg. Jest to więc piec o ruchu półciągłym. Przy wsadzie dobowym 18 t ładuje się porcje torfu co 10—12 minut, a wyładowuje partię półkoks co 40—50 minut. Odprowadzenie gazów destylacyjnych zmieszanych z gazami ogrzewającymi znajduje się u góry pieca. Po kondensacji gaz dzieli się na 3 części: pierwsza część gazu zimnego zawracana jest do dolnej części szybu celem ochłodzenia pół-

koku, druga spalana jest dla ogrzewania rekuperatora, a pozostała, która odgrywa rolę nośnika ciepła, ogrzewana jest w rekuperatorze do temp. 550°C i wprowadzana do szybu na wysokości, jak podano, 2,1 m od dołu. Dla rozruchu pieca potrzebny jest dodatkowy generator. Ponadto, gdy wylewa się torf niedostatecznie wysuszony (pow. 25% wilgotności), ilość gazu uzyskanego z destylacji nie wystarcza do procesu, konieczny jest wówczas również gaz dodatkowy z generatora.

Wydajność dobową pieca zależna jest od wilgotności stosowanego torfu, jak to podaje tablica 3.

Tablica 3.

Wilgotność torfu w %	Ilość półkoku wyprodukowanego w t/dobę
29,5	21,8
35,6	17,5
38,8	13,1
44,0	8,2
48,8	4,9

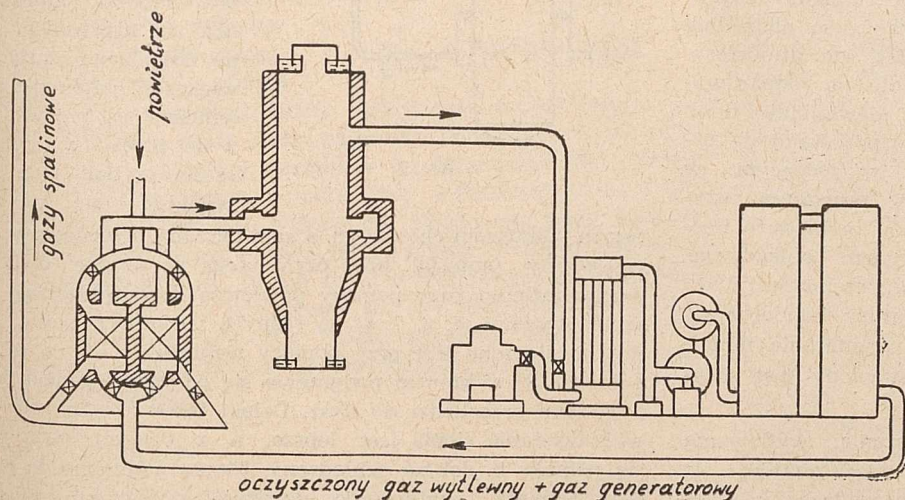
Wydajność produktów wylewania w zależności od temperatury i ilości torfu przerobionego w ciągu doby (a więc od szybkości przesuwania się materiału w szybie) podaje tablica 4.

Tablica 4.

	I	II	III	IV
Temperatura nośnika ciepła °C	506	543	673	667
Przerób dobowy torfu ton	72,9	43,4	70,6	53,7
Wilgotność torfu %	23,2	21,8	20,2	19,6
Wydajności liczone na torf bezwodny:				
Półkoks %	39,2	40,5	36,2	35,2
smoła %	8,3	10,9	10,7	8,07
gaz Nm ³ /t	281	260	351	384
Ilość części lotnych w półkoksie bezwodnym	12,96	10,84	7,66	6,18

2. Piec Hammersa

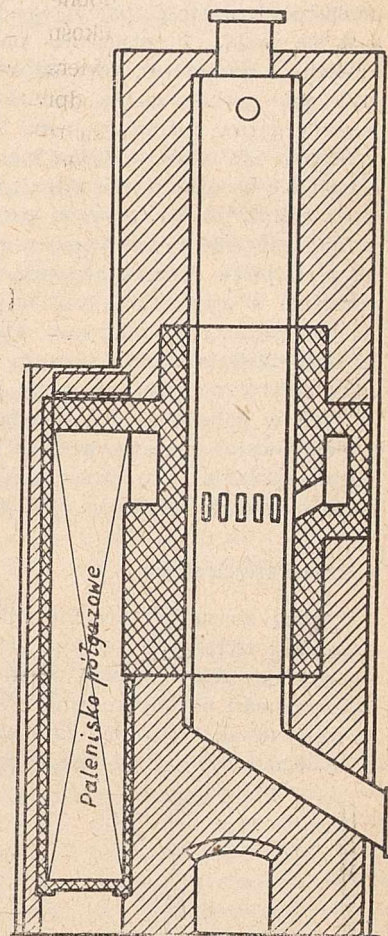
Piec ten pracuje na podobnej zasadzie co piec Pintscha. Różni się od niego pod względem konstrukcji i sposobu ogrzewania nośnika ciepła. Piec Hammersa przedstawiony jest na rys. 2.



Rys. 2.

Jest to pionowy piec cylindryczny o wymiarach szybu: średnica 2,6–3 m, wysokość ok. 8 m. Piec ten jest zaopatrzony w kanał pierścieniowy w odległości 3 m od dołu dla wprowadzenia nośnika ciepła. Nośnik ciepła podgrzewany jest nie w rekuperatorze, jak to ma miejsce w piecu Pintscha, a w regeneratorze uwidocznionym na rysunku.

Ładowanie torfu odbywa się na górze pieca przez urządzenie z zamknięciem wodnym. Na dole szyp kończy się jak gdyby dwiema kieszeniami również z zamknięciem wodnym dla lepszego uszczelnienia. Półkoks wyladowywany jest w dolnej części szybu. Gaz odprowadza się przewodem z górnej części szybu do urządzeń kondensacyjnych. Ponieważ gaz otrzymany w procesie destylacji nie wystarcza do ogrzewania nośnika ciepła, przeto do gazu obiegowego (mieszanina gazu destylacyjnego i nośnika ciepła), dodaje się gazu generatorowego z osobnego generatora. Gaz generatorowy dodawany jest do gazu obiegowego przed urządzeniami do kondensacji. Dla ochłodzenia półkoku stosuje się parę, którą wprowadza się w dolnej części pieca. Końcowe chłodzenie przeprowadza się przy



Rys. 3.

pomocy wody po wyladowaniu półkoku. Przerób dobowy pieca wynosi ok. 31 ton torfu. Wydajność półkoku 32,2% w stosunku do torfu o zawartości 20% wilgoci. Ilość części lotnych w półkoksie 7,5%. Rozchód torfu w dodatkowym generatorze wynosi 10–11% ilości torfu użytego do wylewania.

3. Piec Instorfu (Instytut Torfowy w ZSRR)

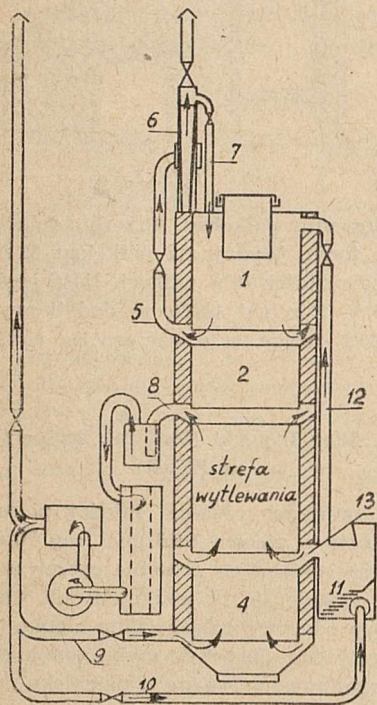
Zasadnicza różnica między piecem Instorfu a piecem Pintscha czy Hammersa polega na sposobie ogrzewania. Nie stosuje się tu podgrzewania gazu, który odgrywa rolę nośnika ciepła, ale wprowadza wprost do szybu gorące gazy spalinowe uzyskane w palenisku półgazowym wbudowanym do pieca, jak to jest widoczne na rys. 3.

Piec Instorfu jest to pionowy szyp o przekroju kwadratowym 1,2×1,2 m i o wysokości roboczej 6,5 m. W odległości 3,5 m od wierzchołka szybu znajduje się kanał pierścieniowy o 20 szczelinach (50×200 mm każda), przez które prze-

chodzą gazy spalinowe z paleniska półgazowego do wnętrza szybu. Ładowanie podobne jak w poprzednich systemach. Dno zakończone jest ukośnym kanałem do wyładowywania, który zamyka się i otwiera przy pomocy specjalnych drzwi. Z górnej części szybu odprowadza się gazy destylacyjne do kondensacji. Gazy te są rozcieńczone gazami spalinowymi, przez co ich wartość opałowa spada. Półkoksz wyładowywany gasi się wodą. Prowadzenie pieca jest prostsze niż pieca Pintscha i Hammersa, gdyż odpadają tu urządzenia do podgrzewania nośnika ciepła. Jednakże sposób ogrzewania przy pomocy gazów spalinowych ma tę ujemną stronę, że rozcieńczają one gazy destylacyjne, które skutkiem tego nie nadają się do ogrzewania pieca i muszą być zużyte gdzie indziej. Obniża to ekonomiczną gospodarkę zakładu, upraszcza jednak znacznie prowadzenie procesu. Przy podanych wymiarach pieca dobową zdolność produkcyjną wynosi 0,85 t półkoku w wypadku stosowania torfu o dużej zawartości wilgoci (40%). Przy mniejszej wilgotności torfu dobową wydajność pieca znacznie wzrasta. Wydajność półkoku wynosi 41% w stosunku do torfu suchego. Zawartość części lotnych w półkoku 13%. Rozchód torfu o wilgotności 40% na ogrzewanie pieca wynosi 50% ilości torfu wytłewanego. Ciepło spalania gazu otrzymanego w procesie przy użyciu torfu o zawartości wilgoci 40% wynosi 1200 kcal/Nm³.

4. Piec trójstrefowy

Ujemną stroną pieców Pintscha i Hammersa jest to, że suszenie i wylęwanie odbywa się w nich przy pomocy gazu obiegowego. Niepotrzebnie przeto zużywa się gaz o wyższej kaloryczności na odparowanie wody z torfu, skoro można to samo uzyskać stosując gazy spalinowe. Ponadto skutkiem b. dużego zużycia ciepła na odparowanie wody ilości gazu



Rys. 4

szere. Trójstrefowy piec Steinerta przedstawiony jest schematycznie na rys. 4.

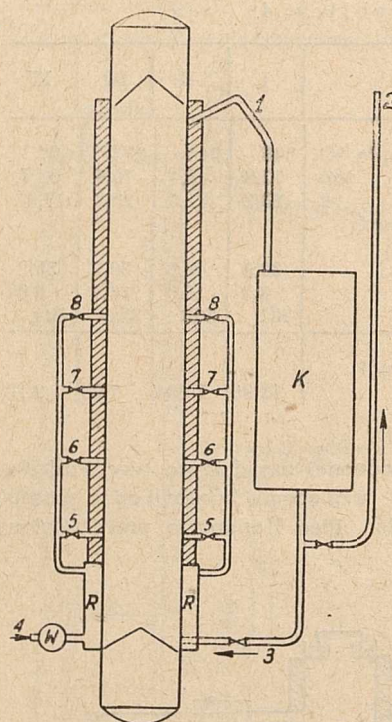
Piec podzielony jest na 3 strefy: suszenia, wylęwania i chłodzenia półkoku. W górnej części pieca znajduje się strefa suszenia 1, do której od góry doprowadzany jest gorący gaz spalinowy. Mieszanina gazu i wydzielonej pary

obiegowego, odgrywającego rolę nośnika ciepła, muszą być duże, co wymaga z kolei budowania dużych rozmiarów aparatury kondensacyjnej dla produktów ubocznych. W piecach trójstrefowych Steinerta i Klimowa suszenie odbywa się przy pomocy gazów spalinowych w oddzielnej strefie, a gazy i pary uchodzące ze strefy suszenia odprowadzane są oddzielnie wprost do atmosfery. Jedynie na odparowanie niewielkiej ilości wody pozostałej w torfie wychodzącym ze strefy suszenia zużywa się b. nieduże ilości gazu obiegowego, dzięki czemu wymiary aparatury kondensacyjnej są znacznie mniej-

wodnej odchodzi dolnym kanałem 5 do przewodu 6, skąd część zawracana jest z powrotem do strefy suszenia przewodem 7 dla obniżenia temperatury gazów spalinowych, a część wypuszczana w powietrze. Pod strefą suszenia znajduje się strefa neutralna 2, której zadaniem jest uniemożliwienie mieszania się gazów ze stref suszenia i wylęwania. Pod strefą neutralną jest strefa wylęwania a dalej chłodzenia półkoku. Zasada ich działania jest taka jak w piecu Pintscha. Gaz obiegowy łącznie z produktami suchej destylacji uchodzi przewodem 8 do kondensacji. Po oczyszczeniu rozdziela się on na dwie części. Część idzie przewodem 9 dla ochłodzenia półkoku, a część przewodem 10 do paleniska 11. Część gazów spalinowych z paleniska idzie przewodem 12 do strefy suszenia, a pozostałość przez kanał 13 prowadzona jest do strefy wylęwania. Piec Klimowa oparty jest na tej samej zasadzie co piec Steinerta. Zasadniczą różnicą jest to, że piec Klimowa zaopatrzony jest w specjalną komorę do mieszania spalin i gazów uchodzących ze strefy suszenia. W piecu Steinerta mieszanie to odbywa się w samej strefie suszenia.

5. Piec Świętosławskiego

Specjalny typ pieca z ogrzewaniem bezprzeponowym stanowi piec systemu Świętosławskiego. Nie jest on wprawdzie jeszcze wprowadzony w przemysł, niemniej doświadczenia



Rys. 5.

w skali półtechnicznej nad wylęwaniem i koksovaniem torfu wskazują na b. duże jego zalety. Rys. 5 przedstawia schematycznie piec systemu Świętosławskiego. Jest to pionowy szkielet o przekroju prostokątnym 1,3x0,5 m i wysokości ok. 8 m. Ładowanie torfu odbywa się u góry przez zamknięcie dzwonowe, wyładowywanie półkoku — u dołu. Gazy uchodzą przewodem 1 i po przejściu przez aparaturę kondensacyjną K dzielone są na dwa strumienie. Część gazu tzw. nadmiar odprowadza się przewodem 2 do dowolnego zużycia, większość natomiast zawracana jest przewodem 3 do pieca w dolnej części szybu. Gaz ten stykając się z gorącym półkoksem chłodzi go, a sam ogrzany przechodzi przez wylęwany materiał, przy czym ulega po drodze częściowemu spalaniu przy pomocy powietrza doprowadzanego do szybu dyszami (5, 6, 7, 8) na różnych poziomach pieca. Powietrze tłoczone jest przy pomocy wentylatora W do rekuperatora R, w którym podgrzewa się od gorącego półkoku i ogrzane przechodzi do dysz. Dzięki temu z jednej strony wykorzystanie ciepła jest lepsze, a z drugiej otrzymuje się półkoksz b. dobrze ochłodzony. Ciepło potrzebne do procesu suszenia i wylęwania uzyskuje się przez spalanie w samym szybie części gazu obiegowego oraz niewielkiej

ilości torfu. Zalety pieca Świętosławskiego są następujące: tania konstrukcja, prosta obsługa, b. dobre wykorzystanie ciepła, duży przerób, duża elastyczność w prowadzeniu pieca i możliwość zmiany warunków wylewania w szerokich granicach, dobra wydajność smoły, dobrze ochłodzony półkoks. Wsad dobowy pieca o podanych wymiarach przy wysokości roboczej szyby ok. 6 m wynosi ok. 12—15 ton. Wady: powstawanie dużych ilości gazu, co wymaga dużych urządzeń kondensacyjnych.

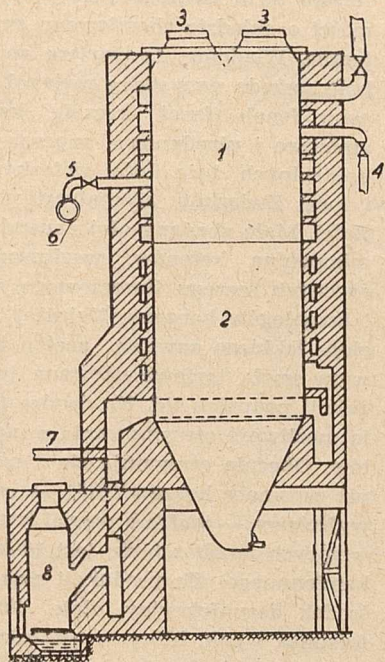
6. Piec Lurgi

Do wylewania torfu może być stosowany również piec Lurgi. Opis tego pieca zostaje pominięty, gdyż budowa jego jest kilkakrotnie opisana w naszej literaturze fachowej (4, 5, 6).

B. Piece z ogrzewaniem pośrednim (przeponowym)

1. Piec Wielandta

Piec Wielandta przedstawiony jest na rys. 6. Jest to piec retortowy. Wymiary retorty są następujące: wysokość ok. 8 m, długość 3 m, szerokość 0,42 m. Retorta składa się z dwóch części. Część górna (1), w której panują niższe temperatury, zbudowana jest z żelaza lanego. Dolna część (2) wykonana jest z szamoty jako strefa temperatur najwyższych. Pod częścią szamotową znajduje się zwężający się bunkier z żelaza lanego, gdzie półkoks chłodzi się. W części górnej znajdują się otwory (3) do ładowania torfu zamknięte szczelnymi pokrywami. Wyładowywanie odbywa się przez zamknięcie dolne. Gazy destylacyjne odprowadza się u góry w dwóch miejscach (4, 5), po czym łączy we wspólnym przewodzie 6, skąd idą do kondensacji. Po oddzieleniu smoły i wody pogazowej gaz wraprzewodem 7 do spalania w celu ogrzewania retort. Spaliny przechodzą przez kanały otaczające retorty i oddają



Rys. 6 Piec Wielandta

swoje ciepło poprzez ściany materiałowi wylewanemu. Do uruchamiania pieca służy palenisko półgazowe. 8. Po uruchomieniu wystarczy normalnie do ogrzewania gaz własny otrzymany w destylacji torfu. Przy wylewaniu torfu o zawartości poniżej 25% wilgoci gaz własny nie tylko wystarcza, ale jest nawet pewien jego nadmiar. Przerób dobowy 1 retorty wynosi ok. 10 ton torfu o wilgotności 30%. Wydajność półkoku do 32%, smoły ok. 3%. Zawartość części lotnych w półkoksie 4—6%. Niska zawartość części lotnych oraz mała wydajność smoły świadczą o wysokiej temperaturze wylewania.

2. Piec Cyglera

Jest to piec podobny do pieca Wielandta, z tą różnicą że składa się z dwóch retort szamotowych we wspólnym obmu-

rowaniu. Wysokość każdej retorty wynosi 8 m, długość 3 m i szerokość 0,82 m. Przerób dobowy torfu o zawartości 25% wody wynosi 20 ton. Wadą pieca jest otrzymywanie półkoku nierównomiernie odgazowanego, co tłumaczy się z jednej strony dużą szerokością retorty, a z drugiej nierównomiernym ogrzewaniem. Smolę otrzymuje się w znacznie mniejszych ilościach niż z pieców bez przeponowanych na skutek przegrzewania par smoły i częściowego ich krakowania.

Piece komorowe

Dla uzyskiwania z torfu koksu o małej zawartości części lotnych, a więc potrzebnego specjalnie dla celów metalurgicznych, stosowano również takie piece komorowe, jakie stosuje się do koksowania węgla kamiennego. Piece te nie przyjęły się jednak w przemyśle i zostały uznane za nieprzydatne do koksowania torfu z następujących względów:

1. Ładowanie wilgotnego torfu do silnie rozgrzanej komory powoduje z jednej strony szybkie niszczenie się materiału szamotowego, a z drugiej — otrzymywanie koksu torfowego w b. małych kawałkach.

2. B. duże kurczenie się torfu w czasie ogrzewania nie pozwala na dostateczne wykorzystanie pojemności komory. Piece komorowe, jak wiadomo, pracują okresowo. Po skoksowaniu torfu w komorze załadowanej do pełna wyładowuje się przeciętnie ilość koksu wypełniającą załadowanie ok. 1/4 pojemności komory.

Ogólna charakterystyka pieców z ogrzewaniem bezprzeponowym i przeponowym

Przy ogrzewaniu bezprzeponowym gorący gaz odgrywający rolę nośnika ciepła przechodzi równomiernie przez całą warstwę półkoksowanego torfu, dzięki czemu następuje dobra wymiana ciepła i uzyskuje się torf równomiernie odgazowany. Przy ogrzewaniu zewnętrznym rozgrzane ścianki komory czy retorty przekazują swe ciepło znajdującym się przy nich kawałkom torfu, a te z kolei ogrzewają dalsze kawałki torfu. Złe przewodnictwo cieplne torfu nie pozwala na utrzymanie jednakowej temperatury ładunku. Przy ścianach retorty panuje więc temperatura znacznie wyższa niż wewnątrz retorty. Dlatego też otrzymuje się półkoks nierównomiernie odgazowany, tym bardziej nierównomiernie, im szersza jest retorta. Przy bardzo wąskich retortach mankament ten jest w znacznej mierze usunięty, nigdy jednakże nie zachodzi tak równomierne odgazowanie, jakie ma miejsce przy ogrzewaniu systemem bezprzeponowym. Różnice w metodach ogrzewania są także powodem zarówno różnych wydajności jak i różnej jakości otrzymywanej smoły. Przy stykaniu się par smoły z gorącymi ścianami pieca i z rozżarzoną warstwą półkoku następuje częściowy jej rozkład termiczny z czym wiąże się spadek wydajności. Charakter smoły również ulega przy tym zmianie, otrzymuje się smolę o większej zawartości związków aromatycznych. Przy przeponowym systemie ogrzewania objętość gazu wewnątrz retorty jest niewielka, dłużej pozostaje on w piecu, pary smoły są wolno odprowadzane, co sprzyja ich rozkładowi. Ponadto ma tu miejsce nie tylko dłuższy czas zetknięcia się par smoły z gorącym półkoksem i gorącymi ścianami pieca aniżeli w metodzie bezprzeponowej ale również wyższa jest temperatura ścian, co sprzyja również procesowi termicznego rozkładu smoły. Przy ogrzewaniu bezprzeponowym objętość gazów jest duża, a więc i duża ich szybkość w piecu, co jest powodem szybkiego odprowadzania par

smoły i uniknięcia ich termicznego rozkładu. Różnica wydajności smoły przy tych dwóch metodach ogrzewania wynosi średnio 4—5%.

Własności i zastosowanie produktów wytłewania.

1. Półkoks

W procesie wytłewania otrzymuje się 30—48% półkoks. Odnacza się on dużą porowatością i b. dużą reaktywnością. Ciężar właściwy pozorny wynosi ok. 0,6. Zasadniczą wadą półkoks z torfu jest jego mała wytrzymałość mechaniczna. Wytrzymałość ta zależy nie tylko od temperatury wytłewania, ale przede wszystkim od zawartości wody w torfie wyjściowym, od szybkości ogrzewania, od rodzaju torfu i jego przygotowania. Nieodzownym warunkiem otrzymania dostatecznie wytrzymałego półkoks jest mała wilgotność torfu użytego do wytłewania. Najlepsze wyniki uzyskuje się przy wilgotności nie większej niż 20%, choć z torfu o zawartości do 30% wody można jeszcze otrzymać dość wytrzymały półkoks. Stosowanie torfu o wilgotności ok. 45% daje już ujemne wyniki. Istotną rolę odgrywa również szybkość ogrzewania. W granicach temperatur 300—500° powinna ona na ogół wynosić średnio 70—80°C/godz., a maksimum 100°C/godz. Przy stosowaniu np. tej szybkości ogrzewania dla pewnego gatunku torfu otrzymano półkoks o wytrzymałości na zgniatanie 160—200 kg/cm² podczas gdy przy szybszym ogrzewaniu — zaledwie 120 kg/cm². Ponadto należy podkreślić, że torf wyrzynany daje z reguły słaby półkoks. Znacznie lepsze rezultaty uzyskuje się z torfu formowanego, a w pierwszym rzędzie z brykietów. Półkoks z torfu ma dość duże zastosowanie w przemyśle ze względu na swe pośrednie własności między węglem drzewnym a półkoksem z węgla brunatnego. W początkowej fazie rozwoju przemysłu przeróbki chemicznej torfu sądzono, że znajdzie on szerokie zastosowanie w procesie wielkopiecowym. Ze względu jednak na zbyt małą wytrzymałość mechaniczną nadaje się on jedynie do małych pieców starego typu, a do nowoczesnych wielkich pieców o b. dużym wsadzie jest nieprzydatny. Dość dobre rezultaty uzyskano przy stosowaniu półkoks z torfu w odlewnictwie. Mała zawartość siarki predestynuje go specjalnie do tego celu, jednakże obniża się temperaturę procesu w porównaniu z temperaturą uzyskiwaną na koksie z węgla kamiennego, co stało się powodem ograniczenia zastosowania koks z torfu w odlewnictwie. Ostatnio okazało się, że torf powietrzno-suchy może być z powodzeniem stosowany w odlewnictwie (względnie z jeszcze lepszym powodzeniem gaz generatorowy otrzymany z torfu), nie ma więc powodu wytłewania torfu dla celów odlewniczych. Półkoks torfowy okazał się dobrym paliwem dla kuzni, dobrym materiałem do cementacji stali, b. dobrym surowcem do produkcji węgla aktywnego. Węgiel aktywny z półkoks torfowego odznacza się b. dobrymi własnościami sorpcyjnymi i stosowany jest na szeroką skalę w cukrownictwie zamiast mączki kostnej w procesie rafinacji. W przemyśle szklarskim półkoks z torfu znajduje zastosowanie jako środek redukcyjny. Ponadto jest on stosowany do produkcji karbidu, do produkcji dwusiarczku węgla, do zgazowania w generatorach samochodowych itd.

2. Smoła

Smoła wytłelna z torfu otrzymywana w ilościach 8—25% przedstawia ciemną gęstą masę krzepnącą w temperaturze pokojowej. Temperatura topnienia leży nie niżej niż 35°C.

Gęstość smoły z torfu wyżynnego wynosi 0,94—0,96, a z torfu nizinnego dochodzi do 1,1. Smoły z torfów nizinnych odznaczają się dużą zawartością azotu, nie mniejszą niż 2,8—3,0%, podczas gdy smoły z torfów wyżynnych nie zawierają więcej jak 1,5% azotu, choć w niektórych wypadkach zawartość jego wynosi 2,5—2,7%. Niektóre torfy nizinne dają smołę o małej zawartości C (mniejszej od 70%) i są b. bogate w tlen. Smoła torfowa zawiera mało siarki 0,1—0,14% z torfów wyżynnych, a 0,22—0,24% z torfów nizinnych. Ciepło spalania smoły 7700—9180 Kcal/kg.

Typowy skład smoły przedstawia się następująco:

do 200°	3—7%	Parafina	4—7%
200—270°	11—20%	Pak	12—20%
270—350°	20—40%	Składniki kwaśne	12—18%

Jeśli chodzi o skład chemiczny smoły z torfu, to jest ona materiałem pośrednim między smołą drzewną i prasmołą uzyskiwaną z młodych węgla brunatnych. Im większy jest stopień rozkładu torfu, im więcej zawiera on kwasów huminowych, tym bardziej smoła zeń otrzymana zbliżona jest do smoły z młodych węgla brunatnych. Odwrotnie im mniejszy jest stopień rozkładu torfu, tym smoła bardziej zbliżona jest do smoły z węgla drzewnego. Smoła z silnie rozłożonego torfu zawiera dużo parafiny. Dotychczasowe wiadomości o składzie chemicznym smoły nie są jeszcze dostateczne. Wiadomo, że zawiera ona kwasy tłuszczowe, alkohole, przede wszystkim metanol, aceton i wyższe ketony, estry, fenole (fenol, krezole, ksylenole, gwajakol) zasady aminowe i pirydynowe, znaczne ilości parafiny i w olejach neutralnych duże ilości związków nienasyconych, amoniak i inne. Związków aromatycznych zawiera smoła b. małe ilości. Mało zbadany olej neutralny ze smoły torfowej jest mieszaniną ketonów, węglowodorów nienasyconych i nasyconych szeregu tłuszczowego, węglowodorów cyklicznych i homologów benzenu. Najniżej wrząca frakcja (50—80°C) oleju lekkiego zawiera aceton i heksylen. W stanie surowym smoła torfowa używana jest do impregnacji, do produkcji podpałek itd. Na drodze przeróbki chemicznej istnieje możliwość otrzymywania z niej szeregu cennych produktów. Obecnie otrzymuje się z niej fenole (trzy razy więcej, niż ze smoły koksowniczej — w przeliczeniu na materiał wyjściowy — torf lub węgiel kamienny — wydajność niskowrzących fenoli z torfu jest 10-krotnie większa niż z węgla kamiennego) dla produkcji mas plastycznych, kreolinę albo środek dezynfekcyjny, oleje stosowane jako paliwo do forsunek i pak, który w ostatnich czasach używany jest jako dodatek do wzmocniania piasków formierskich w odlewnictwie, a poza tym może być używany w przemyśle drogowym, do produkcji papy itd. Ze średnich frakcji smoły otrzymuje się surogaty lakierów i łatwo schnące rozpuszczalniki dla lakierów żywicznych i asfaltowych, gdyż te frakcje są b. bogate w węglowodory nienasycone, zdolne do polimeryzacji i oksydacji, jak również w ketony, które dobrze rozpuszczają żywice i asfalteny. Wysoka zawartość żywicy i asfaltenów w wyższych frakcjach pozwala na przeróbkę pozostałości smoły na laki żywiczne w rodzaju asfaltów. Ponadto przy przerobie smoły w większej skali wchodzi w rachubę wydobywanie kwasów, metanolu i acetonu w czystej formie, poza tym ewentualne wydobywanie alkoholów i ketonów jako rozpuszczalników parafiny, lizolu itd. W niektórych dziedzinach przeróbki smoły torfowej napotyka się na trudności ze względu na jej skład. W ogólności można więc powiedzieć, że smoła torfowa nie może być produktem wyjściowym dla otrzymywania lekkich olejów pędnych (benzyn) gdyż zawiera b. dużo związków tlenowych i wę-

głowodorów nienasyconych. Rafinacja tych olejów związana jest z dużymi stratami i stawia pod znakiem zapytania opłacalność ewentualnej produkcji paliw motorowych ze smoły torfowej.

3. Woda pogazowa

Woda pogazowa pochodzi z wilgoci zawartej w torfie oraz z reakcji tlenu z wodorem podczas destylacji i ilość jej zmienia się w szerokich granicach. Średnio można przyjąć jej wydajność jako równą 17–26%. Zawiera ona rozpuszczalne związki azotu, głównie NH_3 (0,3–0,6%), lotne kwasy tłuszczowe (0,8–1,2%) w tym głównie kwas octowy, fenole, niewielkie ilości metanolu (0,2–0,4%) i nieco acetonu. Reszta składników jest mało znana. Woda pogazowa z torfów wyżynnych ma odczyn kwaśny ze względu na dość dużą zawartość kwasu octowego, natomiast z torfów nizinnych ma odczyn alkaliczny z powodu większej zawartości związków azotu. Obecność większej ilości kwasu octowego przyczynia się do silnego działania korodującego na aparaturę. Woda pogazowa nie ma obecnie większego praktycznego zastosowania. Poza wydobyciem z niej niekiedy metanolu i kwasów reszty nie wykorzystuje się ze względu na małą opłacalność.

4. Gaz

Przy wytłewaniu otrzymuje się od 15–30% gazu. Skład jego zależy od temperatury wytłewania, co uwidocznione jest w tablicy 5.

Tablica 5.

Temperatura wytłewania °C	S k ł a d g a z u							Wart. opał.
	CO_2	C_mH_n	CO	H_2	CH_4	C_2H_6	N_2	
250	89,5	0,6	6,9	1,7	1,1	0,1	0,1	475
300	76,5	0,5	5,4	—	—	—	—	—
400	72,2	2,3	16,0	4,6	4,6	—	0,3	1422
500	57,1	3,4	17,3	3,3	8,0	4,5	6,4	2365
730	37,8	2,1	16,3	16,7	19,8	2,8	3,5	3415
800	35,0	2,9	16,7	20,9	18,6	2,2	3,7	3585

Gaz zawiera jak widać znaczne ilości CO_2 i z tej przyczyny ma niską wartość opałową, praktycznie 1700–2300 Kcal/Nm³. Większą jego część zużywa się do ogrzewania pieców, pozostałość spala się pod kotłami.

II. Zgazowanie torfu

Urządzenia techniczne służące do zgazowania są powszechnie znane. W rozdziale niniejszym będzie przeto mowa jedynie o najnowszych kierunkach prac i osiągnięciach w dziedzinie zgazowania torfu, który na tej drodze wykorzystywany jest w racjonalny sposób przede wszystkim w ZSRR. Do roku 1940 w Rosji Radzieckiej zgazowywano rocznie ok. 1 miliona ton torfu, po wojnie liczba ta znacznie wzrosła. W oparciu o gaz ze zgazowania torfu pracuje dziś w ZSRR cały szereg dużych fabryk, przy czym gaz torfowy otrzymywany z torfu w kawałkach zużytkowuje się do ogrzewania pieców przemysłowych, jak piece martenowskie, szklarskie itp. Dane liczbowe, które charakteryzują proces zgazowania torfu, przedstawiają się następująco:

Przerób dobowy jednego gazogeneratora	60—70 ton
Sprawność generatora	350—420 kg/m ² i godz.
Wydajność gazu	1500 Nm ³ /t
Ciepło spalania gazu	1600 Kcal/Nm ³
Wydajność smoły	7 %

Liczby te dotyczą torfu o zawartości 33% wilgoci przed załadowaniem do generatora.

Zużytkowanie torfu do celów energetycznych na drodze zwykłego spalania jest nieracjonalne, gdyż spalają się jednocześnie cenne produkty pochodne. Przeróbka chemiczna pozwala na racjonalne wykorzystanie tego surowca do celów energetyczno-chemicznych. Przy współczesnym stanie techniki termicznej przeróbki torfu zgazowanie wydaje się najbardziej odpowiednim procesem do całkowitego energetyczno-chemicznego wykorzystania torfu. Jeśli chodzi o torf jako paliwo, to zgazowanie jest niewątpliwie uszlachetnieniem tego paliwa. Nieznormalizowany bowiem o bardzo różnej wilgotności torf zamienia się w gaz — paliwo dostatecznie standaryzowane, co stwarza łatwiejsze warunki pracy w kotłowniach i obniża koszty obsługi. Ponadto transport gazu rurociągiem jest tani i prosty w porównaniu z różnymi sposobami transportu torfu. Metoda energetyczno-chemicznego wykorzystania torfu w dużym zakresie wymaga opracowania generatorów o dużej mocy. Nie chodzi jednak tylko o zwiększenie rozmiarów urządzeń ale przede wszystkim o intensyfikację procesu. Jedną z dróg rozwiązania problemu gazogeneratora o dużej mocy jest otrzymywanie gazu w wielkim piecu połączone z równoczesnym utrzymywaniem żeliwa. Dotychczasowe próby przeprowadzone na skalę przemysłową wykazały możliwość wytapiania żeliwa za pomocą torfu, jednak ostatecznego rozwiązania problem ten jeszcze nie znalazł. Dalsze możliwości rozwiązania problemu gazogeneratora o dużej wydajności leżą wg Bogdanowa w zgazowaniu torfu wydobywanego metodą

frezarkową. W praktyce nie znalazł torf frezarkowy dotychczas zastosowania w skali przemysłowej, niemniej istnieją sprawdzone już w skali półtechnicznej dwie metody zgazowania tego rodzaju torfu, a mianowicie metoda „Instorfu“ i „Wnigi“.

Według metody „Instorfu“ torf frezarkowy po dokładnym wysuszeniu miele się na pył, który następnie zgazowuje się w specjalnych generatorach. Proces przebiega b. intensywnie dzięki rozwiniętej powierzchni pyłu. W próbach półtechnicznych sprawność generatora osiągnęła 5000 kg/m² i godzinę, w przeliczeniu na pył torfowy o wilgotności 7%. Wydajność gazu licząc na torf o wilgotności 30% wynosiła 1580 Nm³/t, ciepło spalania gazu — 1415 kcal/Nm³.

W uproszczonej metodzie „Wnigi“ generatory pracują na torfie frezarkowym o wilgotności do 40%. Odpada więc konieczność gruntownego suszenia i mielenia. Zgazowanie przebiega mniej intensywnie ze względu na mniej rozwiniętą powierzchnię paliwa. Dane liczbowe charakteryzujące proces „Wnigi“, który powinien znaleźć zastosowanie przemysłowe, są następujące:

sprawność baterii gazogeneratorów	1040 kg/m ² i godz.
wydajność gazu	1690 Nm ³ /t
ciepło spalania gazu	1350 kcal/Nm ³

Ujemną cechą obu metod jest jak dotychczas nieotrzymywanie smoły. Prowadzone są też nadal badania w kierunku ulepszenia tych metod i uzyskania możliwie jak największej wydajności smoły. Na uwagę zasługują również metody zgazowania torfu przy dostarczaniu ciepła za pośrednictwem tzw. nośnika ciepła. Metody te są stosowane w szeregu procesów chemicznych na skalę techniczną. Podobne metody opracowano dla zgazowania węgla brunatnych, szczególnie celem otrzymywania gazu do syntezy. Bogdanow uważa, że można je z powodzeniem stosować dla zgazowania torfu. Doświadczenia dotychczasowe dały wyniki pozytywne. Otrzymano: wydajność gazu 825 Nm³/t o cieple spalania 2730 kcal/Nm³ przy wydajności smoły 70%. Otrzymany gaz był odpowiedni do syntez. Ponadto wg Bogdanowa istnieje możliwość zgazowania torfu metodą ciągłą przy użyciu mieszaniny pary wodnej i tlenu pod zwykłym lub zwiększonym ciśnieniem, podobnie jak to ma miejsce w odpowiednich metodach zgazowania węgla brunatnego. Przy zgazowaniu torfu tą metodą pod ciśnieniem normalnym otrzymuje się gaz o własnościach zbliżonych do własności gazu stosowanego do syntez. Przy zgazowaniu natomiast pod ciśnieniem można otrzymać gaz miejski, którego wartość opałowa po usunięciu CO₂ wynosi ok. 4300 kcal/Nm³. Korzystną pod względem techniczno-ekonomicznym metodą otrzymywania gazu miejskiego jest wytłewanie torfu w piecach bezprzeponowych połączone ze zgazowaniem półkoks i pirolizą smoły. Półkoks częściowo używa się do ogrzewania pieców, a głównie przerabia się na gaz wodny. Smołę po usunięciu z niej najbardziej cennych składników przerabia się na wysoko kaloryczny gaz. Otrzymaną w wyniku wytłewania, zgazowania półkoks i pirolizy smoły mieszaninę gazów uwalnia się od CO₂ i otrzymuje 505 Nm³/t gazu o cieple spalania 4260 kcal/Nm³. Wobec jednak zapotrzebowania na półkoks schemat procesu może ulec zmianie. Do ogrzewania pieców można używać torfu, a gaz wodny z półkoks można zastąpić gazem półwodnym z torfu. Elementy tego skombinowanego procesu zostały już częściowo sprawdzone w warunkach technicznych. Metoda okazała się całkowicie zadowalająca i może znaleźć zastosowanie praktyczne.

Zasadniczy problem w procesie zgazowania torfu stanowi smoła. Wydajność jej jest znacznie mniejsza niż wydajność

uzyskiwana w procesie wytłewania. W najkorzystniejszych warunkach przy zgazowaniu otrzymuje się do 70% wydajności smoły w stosunku do wydajności uzyskiwanej przy wytłewaniu. Przyczyną tego jest częściowe krakowanie smoły w procesie generatorowym, co wpływa oczywiście i na jej skład. Zależnie od stopnia rozkładu smoła zawiera mniejsze lub większe ilości związków aromatycznych. Mniejsza wydajność smoły przy zgazowaniu jest ujemną stroną tego procesu. Jeśli jednak nie chodzi nam o otrzymanie półkoks, to zgazowanie jako proces energetyczno-chemiczny ma niewątpliwą przewagę nad wytłewaniem. Półkoks jest łatwo samozapalany, co utrudnia jego magazynowanie i transport, podczas gdy całkowite zgazowanie do stałej pozostałości — popiołu i otrzymanie energii cieplnej w postaci gazu upraszcza znacznie gospodarkę zakładu. Powodzenie rozwoju przemysłu zgazowania torfu będzie zależało w znacznej mierze od jakości torfu użytkowanego do zgazowania.

Zasadnicze warunki, jakim powinien odpowiadać torf — to możliwie niska, znormalizowana wilgotność, mała zawartość drobnych sortymentów i mialu w torfie kawałkowatym oraz możliwie wysoka jego wytrzymałość mechaniczna. Specjalne znaczenie dla przemysłu zgazowania ma opanowanie produkcji torfu frezarkowego. Wiadomo bowiem, że przy mniejszej wielkości ziarn (możliwie jednak jednego sortymentu — bez mialu) otrzymuje się większe wydajności smoły, która ma duży wpływ na rentowność procesu.

Literatura

1. N. N. Bogdanow, Połukoksovanje i gazifikacija torfa, Moskwa, Leningrad 1947.
2. N. N. Bogdanow, Torfianaja Promyszlennost' 24, 37 (1947)
3. G. Stadnikoff, Neuere Torfchemie, Drezno-Lipsk 1930
4. J. Kowalski, Wytłewanie paliw stałych, Katowice 1952 wice 1952
5. Poradnik Koksochemika — praca zbiorowa Katowice 1952
6. G. J. Nusinow, „Wytłewanie węgla w typowych urządzeniach — tłumaczenie z rosyjskiego, Katowice 1952.

Chemicy!

Rozwijajcie wielki przemysł chemiczny, opanowujcie nowe procesy chemiczne! Dajcie więcej produktów chemicznych dla przemysłu, więcej nawozów sztucznych dla rolnictwa, więcej środków leczniczych dla ochrony ludzkiego zdrowia!

Podziemna gazyfikacja węgla*

662.747.6.553.94

Z. Onyszkiewicz

Możliwość podziemnego zgazowania węgla i wydobywania uzyskanego tym sposobem gazu na powierzchnię została już w r. 1888 stwierdzona przez D. Mendelejewa, a w roku 1912 ponownie przez angielskiego chemika Ramsaya. Upłynęły jednak lata nim przystąpiono do praktycznych prób. Rozpoczęto je bowiem dopiero w r. 1932 w Związku Radzieckim w kopalniach zagłębia Moskiewskiego, Donieckiego, w północnym Kaukazie i na Syberii. W późniejszym okresie przeprowadzono próby w latach 1947 do 1950 we Włoszech (Valdorno-Terni), następnie w Belgii (basen Leodium) oraz w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej (Gargas, Alabama) jak i ostatnio w Anglii (Chesterfield).

Z różnych proponowanych metod zostały a priori pominięte te, które polegały na sztucznym wytworzeniu w podziemiu warunków podobnych do warunków w gazowniach. Metody te zostały pominięte z tego powodu, że w kopalni nie zostaje zgazowane przepuszczalne paliwo jednego asortymentu, lecz sprasowana masa węgla. Czynniki zgazowujące, a więc powietrze, tlen lub para wodna działają tutaj tylko na odsłonięte powierzchnie, a zatem warunki są odmienne niż w gazowni. Problem ten rozpatrzony być musi nie tylko z punktu widzenia gazownictwa, lecz również górnictwa. Warunkiem korzystnych wyników jest zatem ścisła współpraca chemików i górników.

Główne metody podziemnej gazyfikacji węgla są następujące:

- Metoda perkolacji polegająca na przepływie strumienia gazu (czynnika zgazowującego) z jednego punktu pokładu węgla do drugiego (pomiędzy np. dwoma otworami wiertniczymi) poprzez spęknięcia istniejące w pokładzie, sztucznie wytworzone lub nawet poprzez calinę pokładu węgla, gdy jest on wystarczająco porowaty.
- Metoda komór, przy której paliwo układa się w stos w podziemnych komorach, następnie stos się zapala, a gazyfikacja odbywa się podobnie jak w gazowni. Metodę tę próbowano w Związku Radzieckim, lecz została ona zarzucona.
- Metoda otworów polegająca na przepływie czynnika zgazowującego przez otwory wiertnicze o małej średnicy, wywiercone w pokładzie równoległe do rozciągłości. Węgiel naokoło tych otworów podlega gazyfikacji, a otwory powiększają swą średnicę na skutek erozji węgla.
- Metoda prądu, przy której prąd czynnika zgazowującego działa na odsłonięte ściany węgla.

Próby w Związku Radzieckim

Zagadnieniem podziemnej gazyfikacji zajmowało się w Związku Radzieckim specjalnie w tym celu utworzone przedsiębiorstwo „Podziemgaz”, którego zadaniem było zbadanie możliwości realizacji przemysłowych instalacji. W zagłębiu Moskiewskim przeprowadzano próby od maja 1933 do końca r. 1935 oraz w r. 1939 na węglu krutowskim porowatym, wilgotnym i o dużej zawartości popiołu. Następne badania prowadzone były w zagłębiu Donieckim w r. 1933 na pokładzie antracytu

o miąższości 40 cm w Szaktyńsku, na złożu Lisyczańsk w latach 1934 i 1935 oraz na kopalni Gorłowska, wreszcie w r. 1934 — w zagłębiu Kuźnieckim na Syberii.

Krótko przed drugą wojną światową projektowano przeprowadzenie prób w skali przemysłowej na całym szeregu kopalń, lecz wojna odroczyła realizację tych projektów. Osiągnięte eksperymentalne wyniki prowadzą do następujących wniosków:

- Metoda komór oraz metoda, przy której paliwo rozdrabnia się przy pomocy materiałów wybuchowych, zostały zarzucone ze względu na konieczne roboty górnicze i nieregularności ruchu powstające przez przenikanie powietrza w szczeliny.
- Metoda perkolacji wykorzystująca naturalną porowatość węgla wymaga zastosowania instalacji o dużej mocy i ciśnienia rzędu kilku atmosfer.
- Metoda otworów zapewnia najlepszy kontakt czynnika zgazowującego z węglem, najbardziej regularny ruch i najlepszą kontrolę ognia. Dała ona najlepsze wyniki w skali eksperymentalnej. Wymagane są tutaj jednak znaczne roboty górnicze i dlatego na wielką skalę metoda ta się nie nadaje. Stwierdzono, że ogień utrzymuje się łatwo wewnątrz otworu i działa na ściany. Średnica otworu zwiększa się aż do dwukrotnej pierwotnej i otwór przybiera kształt cygara. Wyprodukowany gaz jest tylko wtedy dobry (1000 kal/m^3), gdy szybkość prądu jest wystarczająca, tzn. rzędu kilku m/sek. Ilość wtłaczanego czynnika zgazowującego winna zatem wzrastać z średnicą otworu. Przerywając dopływ powietrza i wtłaczając parę wodną można otrzymać względnie bogaty gaz (2000 kal/m^3), lecz tylko na krótki okres czasu.
- Metoda prądu daje tę korzyść, że może być łatwo stosowana na wielką skalę, bez nadmiernych robót górniczych. Niektóre problemy były jednak dość trudne do rozwiązania, jak np.:
 - powstawanie w ciągach zasypów, które mogą zastrzymać ruch,
 - konieczność instalacji wydajnych kompresorów, przez co zmniejsza się szczelność.

Na ogół jednak doświadczenia te wykazały, że gazyfikacja węgla in situ jest możliwa i nie wymaga jego poprzedniego rozdrobnienia. Zastosowanie zimnego powietrza umożliwia stałą produkcję gazu o 800 kal/m^3 pod warunkiem, że szybkość prądu będzie wystarczająca.

Próby w Ameryce Północnej

Podziemna gazyfikacja węgla jest w Ameryce od lat tak ważnym zagadnieniem, że istnieje specjalny wydział w Urzędzie Górniczym zajmujący się wyłącznie tym problemem oraz praktycznym wykonaniem prób.

Z ogłoszonych sprawozdań wynika, że na kopalni Gargas w stanie Alabama przeprowadzano w czasie od 18 marca 1949 do 7 października 1950 r. próby, a uzyskany gaz wykorzystano do napędu specjalnie w tym celu zbudowanych turbin gazowych.

Opracowano na podstawie „Erdöl und Kohle“ (V, 1952 r.) i „Annales des Mines de Belgique“ (rocznik 1951 i 1952 r.).

Pokład węgla koksującego zawierającego 32 do 38% lotnych składników o miąższości 1,0 do 1,1 m zalegający na głębokości 300 do 490 m. Dla doprowadzenia powietrza i odprowadzenia gazu odwiercono dwa prostopadłe otwory odległe od siebie o 915 m. Przy postępującej gazyfikacji wykonano dalsze otwory dla odprowadzenia gazu. Do otworów tych o zabetonowanych ścianach i wzmocnionych w dolnej części ogniotrwałym cementem wprowadzono rury stalowe chłodzone płaszczem wodnym o wewnętrznej średnicy 450 mm. Poza tym wykonano w kilku miejscach poziome otwory w pokładzie węgla, celem uzyskania powierzchni styku dla wtłaczanego powietrza. Silnik elektryczny o mocy 800 KM napędzał kompresor o wydajności 204 m³/min. i wtłaczał powietrze rurociągiem o średnicy 600 mm do pierwszego otworu wiertniczego. Powietrze rozchodzi się następnie poziomymi kanałami w złożu. Urządzenia powierzchniowe są tak uporządkowane, że w pewnych odstępach czasu kierunek prądu może być odwrócony, przez co uzyskuje się lepsze warunki gazyfikacji. Dwie pompy wirnikowe, każda o wydajności 570 l/min., zabezpieczają cyrkulację wody chłodzącej w otworach wiertniczych, którymi gaz się wydobywa. U spodu otworu pionowego nagromadzono węgiel w kawałkach zapalając go przy rozpoczęciu doświadczenia przy pomocy bomby termitowej. Dla rozszerzania się spalania wtłaczano powietrze. Wydobywający się gaz przechodzi przez pięć chłodziń i zostaje doprowadzony do turbin gazowych. Należy nadmienić, że cała instalacja posiada liczną aparaturę pomiarową dla dokładnego zbadania i kontroli przebiegu gazyfikacji tak pod względem ilościowym jak i jakościowym. Poniżej podane są średnie wartości uzyskanych wyników:

Ilość wtłoczonego powietrza m ³ /min	skład uzyskanego gazu w %						
	CO ₂	C _n H _m	O ₂	H ₂	CO	CH ₄	N ₂
208	7,2	0,2	11,1	1,9	1,1	1,1	77,4
500	21,6	0,1	2,0	0,9	0,3	2,2	72,9
222	7,8	0,3	9,9	1,4	1,4	0,6	78,6
261	8,0	0,1	10,4	0,7	0,5	1,9	78,4
ilość powietrza w m ³ /min				208	500	222	201
ciepło spalania Kal/Nm ³				2136	2492	1869	1225
temperatura wydobywającego się gazu w °C				278	284	276	260
ilość zgazyfikowanego węgla wolna od wody i popiołu w t/24 godz				19,9	13,0	22,2	18,5

Chociaż uzyskanie dużych ilości gazu syntetycznego przez podziemną gazyfikację byłoby dla przemysłu bardzo korzystne, nie przeprowadzono jednak prób gazyfikacji przy użyciu tlenu. Wartości podane powyżej wykazują jednak, że metodą tą uzyskano wysokowartościowy tzw. słaby gaz. Straty ciepła wynosiły 20 do 26% i były tym wyższe, im niższa była gazyfikacja w zależności od ilości wtłaczanego powietrza.

Zaznaczyć należy, że rozwój tego rodzaju zakładu jest przede wszystkim zadaniem techniki górniczej a dopiero następnie technologii.

Próby przeprowadzone w Anglii

W 1950 r. rozpoczęto w Anglii na kopalni węgla w Chesterfield próby gazyfikacji stosując metodę otworów wiertniczych.

Szereg pionowych otworów o średnicy 100 — 250 mm wywiercono przez pokład węgla o miąższości 90 cm zalegający na głębokości 250 m. Pierwsze otwory założono we wzajemnej odległości 2,4 — 3,0 i 4,5 m. Nagromadzona na spodzie otworów woda została przed rozpoczęciem prób usunięta przy pomocy zgęszczonego powietrza. Węgiel zapalano w dolnej części otworu i wtłaczano powietrze pod tak wielkim ciśnieniem, że przenikało ono poprzez pokład węgla aż do następnego otworu przenosząc równocześnie produkty zgazowania. Ciśnienie przekraczało 7 atm i dochodziło chwilami do 11,2 atm. Również tutaj zmieniano kierunek prądu, wtłaczając powietrze na przemian do poszczególnych otworów.

Średnie analizy gazów były następujące:

zawartość gazu w %							ciepło spalania kal/Nm ³
CO ₂	O ₂	CO	CH ₄	C _n H _m	H ₂	N ₂	
15,5	0,0	4,9	1,0	0	7,9	70,7	454
14,2	3,0	0,7	2,6	0	3,7	70,8	356
14,5	0,2	7,2	3,7	0,1	7,2	67,1	756
16,6	0,3	12,1	6,2	0,1	12,6	52,1	1273

Uzyskany przez podziemną gazyfikację węgla gaz odznacza się stosunkowo niską zawartością tlenu węgla, zwłaszcza w porównaniu ze słabym gazem generatorowym. Wyższa od otrzymywanej w Stanach Zjednoczonych zawartość wodoru spowodowana jest dodatkiem pary do powietrza wtłaczanego w ilości 15 do 60%.

Przy ocenie trwającej 4 miesiące próby gazyfikacji należy uwzględnić, że miało się do czynienia z pokładem o miąższości zaledwie 90 cm, silnie przegradzanym łupkami. Eksploatacja tego pokładu metodą górniczą nie opłacała się.

W wyżej wymienionym okresie prób zgazyfikowano przy pomocy ogółem 50 otworów (oddalonych od siebie o 150 m) około 200 t węgla wyzerając pokład na szerokości 122 m. Wartość opałowa gazu wynosiła w 4-miesięcznym okresie trwania prób średnio 445 kal/m³.

Wyniki i przeprowadzone obserwacje wskazały, że metoda ta nie jest jeszcze dostatecznie rozwinięta, aby na tych podstawach można było przystąpić do dużej i trwałej instalacji.

Pewne zasoby węgla objęte są pokładami, których eksploatacja górniczym sposobem ze względów technicznych nie opłaca się. Wprowadzenie udoskonalonej metody podziemnej gazyfikacji pozwoliłoby pokłady te zużytkować powiększając ilość paliwa gazowego, którego zapotrzebowanie ze względu na łatwe dozowanie i zastosowanie stale wzrasta.

Potrzeba szkolenia nowego typu inżyniera dla przemysłu chemicznego

J. Hawliczek

(Artykuł dyskusyjny)

658.3:66.013.1

W ostatnim pięćdziesięcioleciu jesteśmy świadkami dużych zmian na terenie przemysłu chemicznego zarówno w kraju, jak i zagranicą. Zmiany te mają charakter ilościowy i jakościowy.

Zamiast poprzednio budowanych małych wytwórni powstają coraz częściej duże zakłady o skomplikowanym programie produkcyjnym, rozłożone niekiedy na przestrzeni wielu kilometrów.

Nowoczesne fabryki chemiczne są całkowicie zmechanizowane i nie przypominają w niczym dawnych ponurych budynków, w których wśród kłębow gryzących dymów i żaru bijącego ze źle izolowanych aparatów, względnie z otwartych palenisk wynędniali robotnicy wykonywali ciężką pracę fizyczną przy transporcie materiałów, ładowaniu i opróżnianiu aparatów i ręcznej obsłudze procesów produkcyjnych.

Daleko idąca mechanizacja i rozwój konstrukcji aparaturowych w przemyśle chemicznym został umożliwiony przez ogólny postęp techniki, w szczególności w zakresie nowych tworzyw, metod ich obróbki oraz przez rozwój przemysłu budowy maszyn. Bódcem do tego rozwoju był stały wzrost rynków zbytu oraz walka konkurencyjna.

Pierwotny przemysł chemiczny walczył w pierwszym rzędzie z trudnościami powodowanymi przez chemizm procesów technologicznych. Posługiwano się prymitywną aparaturą w małym stopniu zmechanizowaną. Ówczesne fabryki chemiczne posiadały niewielką ilość pomocniczych urządzeń mechanicznych, przy czym urządzenia te były nieskomplikowane i nie wymagały wyszkolonej obsługi.

Kierownictwo zakładów charakteryzował w początkach przemysłu chemicznego bardzo niejednorodny poziom.

Kierownikami ruchu i budowniczymi fabryk byli w większości wypadków samouczy praktycy, których wiadomości teoretyczne obejmowały znacznie skromniejszy zasób wiedzy aniżeli u dzisiejszego mistrza. Chemików o bardzo jednostronnym wykształceniu dostarczały wydziały filozoficzne uniwersytetów. Tylko jednostki szczególnie uzdolnione potrafiły w tych warunkach zdobyć na drodze praktycznej wiedzę techniczną i stać się pożytecznymi dla przemysłu. Stopniowo zaczęto sobie uświadamiać konieczność utworzenia szkolnictwa technicznego, które by zaspokoilo potrzeby rozwijającego się przemysłu. W fabrykach pojawili się inżynierowie chemicy, których wykształcenie obejmowało poza wiadomościami z technologii chemicznej również encyklopedyczne wiadomości z innych działów techniki.

Z czasem wyparli ci inżynierowie chemicy samouków ze stanowisk kierowniczych przejmując w swe ręce kierownictwo techniczne fabryk chemicznych. Brak praktycznych wiadomości technicznych inżyniera chemika uzupełniał w fabryce mistrz, do którego należał nadzór nad konserwacją, remontami i montażem aparatury, a często również i budowa aparatów. Stan taki utrzymał się do dzisiaj w niektórych, mniejszych, prymitywnie zarządzonych zakładach.

W miarę postępu mechanizacji oraz rozwoju aparatury w fabrykach chemicznych okazało się konieczne prze-

kazanie opieki nad urządzeniami technicznymi oraz nad aparaturą inżynierowi mechanikowi.

Inżynier mechanik zajął się również projektowaniem, budową i montażem aparatury chemicznej. Podział zadań względnie kompetencji między inżynierów, chemika i mechanika jest w poszczególnych zakładach różny i zależy od sytuacji lokalnej oraz od kwalifikacji i indywidualności poszczególnych pracowników. W jednych fabrykach chemicznych rola inżyniera mechanika ogranicza się tylko do nadzorowania prac warsztatu naprawczego, w innych natomiast ingeruje on w sprawy związane z produkcją chemiczną i decyduje o całokształcie zagadnień technicznych i innych z nimi związanych. Na tle tej płynności zakresu zadań dochodzi dość często do sporów kompetencyjnych między obu rodzajami fachowców.

Wytworzyła się skutkiem tego na terenie przemysłu chemicznego paradoksalna sytuacja, że jest on kierowany przez dwa rodzaje współzawodniczących między sobą fachowców, z których żaden nie posiada całokształtu wiedzy o tym przemyśle i musi ją dopiero zdobywać przy sprzyjających okolicznościach na drodze wieloletniej praktyki. Ani dzisiejszy inżynier chemik ani mechanik nie posiadają pełnych kwalifikacji do kierowania nowoczesnym przemysłem chemicznym, gdyż nie opanowują całej jego problematyki. Nie jest to zjawisko korzystne z punktu widzenia jednolitości i fachowości kierownictwa, poza tym zwiększa ono niepotrzebnie zapotrzebowanie na pracowników z wyższym wykształceniem w przemyśle chemicznym.

To samo dotyczy również i innych dziedzin technicznych związanych z przemysłem chemicznym. Dla przykładu weźmy ośrodki twórczej pracy, jakimi są chemiczne instytuty badawcze i biura projektów aparatury i urządzeń przemysłu chemicznego. Personel instytutów rekrutuje się spośród inżynierów chemików, chemików z uniwersyteckim i ze średnim wykształceniem. Biura projektów opierają się głównie na inżynierach mechanikach jako na elemencie kierowniczym. W obu przypadkach obserwuje się trudności i niedociągnięcia spowodowane jednostronnością wykształcenia obu grup fachowców.

W instytutach chemicy opracowują metody pracy dla przemysłu nie zdając sobie na ogół sprawy z zasad, na jakich opiera się projektowanie aparatury, w której te metody będą realizowane. Wynikają z tego często błędne opracowania i konieczność uzupełnień.

Konstruktorzy aparatury chemicznej nie posiadają w wielu przypadkach dokładnej znajomości chemizmu procesów technologicznych, skutkiem czego rozwiązania ich niezawsze są wolne od błędów.

Powyższe uwagi nasuwają jeden zasadniczy wniosek, że dla obsługi nowoczesnego przemysłu chemicznego konieczne jest stworzenie nowego typu inżyniera, któremu wykształcenie nabyte na politechnice dawałoby możliwość łatwego startu na każdym stanowisku mającym związek z tym przemysłem.

Inżynier ten powinien wychodząc z politechniki posiadać dostateczne podstawy do:

1. opracowywania nowych metod produkcji chemicznej,

2. projektowania urządzeń dla produkcji chemicznej,
3. przeprowadzania analizy ekonomicznej procesów technologicznych (koszty własne, kosztorysy, wskaźniki techniczno-ekonomiczne itp.),
4. prowadzenia budowy i montażu urządzeń dla produkcji chemicznej,
5. kierowania konserwacją i remontami urządzeń dla produkcji chemicznej,
6. uruchamiania, nadzorowania i kontrolowania ruchu obiektów chemicznych.

Na inżynierach nowego typu powinna się opierać m.i. obsada następujących instytucji przemysłowych:

1. biura projektów i konstrukcji aparatury, i urządzeń przemysłu chemicznego,
2. zakłady budowy aparatury i urządzeń przemysłu chemicznego,
3. działy techniki ruchu w fabrykach chemicznych,
5. instytuty i laboratoria badawcze,
6. administracja techniczna przedsiębiorstw przemysłowych.

Aby dać absolwentom podstawy dla skutecznego działania w ramach zadań i stanowisk powyżej zakreślonych, uważam za celowe utworzenie przy politechnikach zamiast dzisiejszych wydziałów chemicznych wydziałów inżynierii chemicznej, których program różniłby się dość znacznie od programu obecnych wydziałów. Proponuję nazwę inżynierii chemicznej dla nowego wydziału, gdyż uważam przedmiot inżynierii chemicznej za najważniejszy element w przygotowaniu zawodowym młodego inżyniera, na który w czasie studiów winien być położony szczególny nacisk.

Studia na nowym wydziale winny otrzymać gruntową podbudowę teoretyczną w zakresie matematyki, fizyki, chemii oraz chemii fizycznej, przy czym w programie każdego z tych przedmiotów winno się znaleźć dość miejsca na omówienie zastosowania zdobytej wiedzy ściślej do znanych procesów technologicznych.

Ćwiczenia w laboratorium chemicznym przy katedrze chemii winny zaznajomić studenta z metodami pracy nad syntezą związków nieorganicznych i organicznych. Chemia analityczna i ćwiczenia powinny być sprowadzone głównie do zaznajomienia studenta z nowoczesnymi metodami i urządzeniami służącymi do przeprowadzenia szybkich analiz w przemyśle. Przerabianie analizy jakościowej i ilościowej uważam za zbędne, gdyż absolwent wydziału inżynierii chemicznej nie powinien pracować w przemysłowych pracowniach analitycznych, które mogą być obsadzone przez chemików z wykształceniem uniwersyteckim, wzgl. średnim.

Poprzednio wspominałem już o nacisku jaki należałoby położyć na przedmiot inżynierii chemicznej oraz na prace w odnośnym laboratorium. Absolwent powinien wynieść z politechniki jak najbardziej gruntowną znajomość podstaw teoretycznych oraz wiedzę praktyczną dotyczącą operacji jednostkowych stosowanych w przemyśle chemicznym.

Zadaniem wykładów chemii, chemii fizycznej oraz ćwiczeń w odnośnych laboratoriach będzie przyswojenie studentowi teoretycznych podstaw procesów jednostkowych oraz biegłości w pracach laboratoryjnych nad syntezą związków chemicznych jako podstawą procesów jednostkowych.

Wiadomości te łącznie z wiadomościami z dziedziny inżynierii chemicznej będą stanowić główny trzon części technologiczno-chemicznej wykształcenia inżyniera nowego typu.

Nie uważam za celowe przeciążanie pamięci studenta mnóstwem opisów metod technologii chemicznej. Wskazane natomiast jest przerobienie na ostatnim roku studiów wykładów i ćwiczeń z działu technologii w wąskim zakresie, w jakim student chce się wyspecjalizować. Dzięki dobrym podstawom teoretycznym i gruntownemu wykszoleniu w inżynierii chemicznej, przerzucenie się w razie potrzeby do innej specjalności technologicznej nie będzie trudne.

Program wydziału obejmuje poza tym poważną grupę przedmiotów i ćwiczeń o charakterze technologiczno-mechanicznym, których zadaniem będzie zaznajomienie studenta z podstawami mechaniki, termodynamiki, z projektowaniem i kreśleniem części maszyn oraz aparatury chemicznej, z właściwościami materiałów konstrukcyjnych i ich obróbką, z pomiarami warsztatowymi itp.

Nabyte w tej grupie przedmiotów wiadomości uzupełnią wykształcenie inżyniera nowego typu w kierunku praktyczno-ruchowym i umożliwią mu właściwą ocenę zagadnień, z jakimi się spotyka pracując w przemyśle chemicznym.

Poniżej podaję proponowany program wykładów i ćwiczeń na wydziale inżynierii chemicznej. Sądję, że dla realizacji tego programu konieczny będzie kurs 4-letni.

Projekt programu wykładów i ćwiczeń na wydziale inżynierii chemicznej:

1. Matematyka w zakresie najszerszym wykładanym na politechnice.
2. Ćwiczenia matematyczne ze szczególnym uwzględnieniem zastosowań do chemii fizycznej i techniki.
3. Fizyka w zakresie najszerszym (j. w.).
4. Laboratorium fizyczne.
5. Chemia nieorganiczna i organiczna ze szczególnym uwzględnieniem reakcji i metod stosowanych w przemyśle.
6. Laboratorium chemiczne. Zadaniem laboratorium jest wyszkolenie studenta w metodyce pracy nad syntezą związków nieorganicznych i organicznych oraz w technice pracy laboratoryjnej.
7. Chemia fizyczna.
8. Laboratorium chemii fizycznej.
9. Analiza chemiczna.
10. Laboratorium analizy chemicznej. P. 9 i 10 ma za zadanie przede wszystkim zaznajomić studenta z nowoczesnymi metodami i przyrządami do wykonania analiz. Kurs jednoroczny.
11. Inżynieria chemiczna. Kurs dwuletni.
12. Laboratorium inżynierii chemicznej.
13. Technologie chemiczne specjalne. Kurs jednoroczny.
14. Laboratorium technologii chemicznej. Studia nad procesami jednostkowymi.
15. Tworzywa dla przemysłu chemicznego i walka z korozją.
16. Laboratorium korozyjne.
17. Urządzenia pomiarowe i automatyka w przemyśle chemicznym.
18. Aparaty i maszyny przemysłu chemicznego.
19. Projektowanie urządzeń przemysłu chemicznego.
20. Prace konstrukcyjne z urządzeń przemysłu chemicznego.
21. Organizacja i kontrola remontów aparatury chemicznej.
22. Mechanika techniczna.
23. Termodynamika techniczna.

24. Wytrzymałość materiałów
25. Ćwiczenia z wytrzymałości materiałów.
26. Teoria maszyn ciepłych.
27. Pomiary maszyn ciepłych.
28. Geometria wykreślna.
29. Rysunki techniczne.
30. Części maszyn.
31. Projektowanie części maszyn.
32. Obróbka metali.
33. Ćwiczenia z obróbki metali.
34. Pomiary warsztatowe.
35. Kotły parowe, typy, obsługa, konserwacja, remonty.
36. Encyklopedia budownictwa nadziemnego i podziemnego.
37. Elektrotechnika.
38. Laboratorium elektrotechniki.
39. Projektowanie zakładów przemysłowych.
40. Ekonomia i organizacja pracy w przemyśle.
41. Higiena i bezpieczeństwo pracy.
42. Rachunkowość przemysłowa.
43. Planowanie przemysłowe.
44. Dokumentacja techniczna. (Jak korzystać z literatury technicznej, nowoczesna organizacja dokumentacji, jak pisać sprawozdania, raporty itp).

Reasumując powyższe, należy stwierdzić, że:

1. Obecny program studiów na wydziałach chemicznych politechnik nie stwarza typu inżyniera, który by sprostą skomplikowanym zagadnieniom szybko rozwijającego się przemysłu chemicznego. Przemysł ten potrzebuje inżyniera, który by opanował chemizm procesów technologicznych i równocześnie znał gruntownie zasady projektowania i budowy aparatury oraz potrafił pokierować jej montażem i remontem. Taki inżynier będzie pełnowartościowym pracownikiem zarówno w ruchu fabrycznym, jak w biurze konstrukcyjnym i laboratorium badawczym, gdyż pracując nad nową konstrukcją aparatury względnie nad nową metodą technologiczną będzie znał całokształt potrzeb związanych z opracowaniem zagadnienia.

2. W związku z tym należy zerwać z dotychczasowym systemem szkolenia i opracować nowy system oparty na gruntownej podbudowie teoretycznej szczególnie w zakresie matematyki, fizyki i chemii, na inżynierii chemicznej jako na głównym przedmiocie zawodowym oraz na grupie przedmiotów z dziedziny mechaniki, materiałoznawstwa, konstrukcji i obróbki metali. Technologie chemiczne specjalne należy traktować jako uzupełnienia studiów w zakresie obranej specjalności.

Na marginesie artykułu J. Hawliczka pt.

„Potrzeba szkolenia nowego typu inżyniera dla przemysłu chemicznego”

M. Serwiński

Realizacja Planu 6-letniego i następnych planów gospodarczych stawia przed przemysłem chemicznym szczególnie ważne zadania. Między innymi polegają one na:

1. Rozbudowie istniejących zakładów przemysłowych.
2. Budowie nowych fabryk chemicznych.
3. Unowocześnianiu metod produkcyjnych.

Prace te mogą być właściwie wykonane tylko przez kadry wysoko wykwalifikowanych:

1. chemików-technologów, którzy opracowują technologiczne metody nowych gałęzi produkcji,
2. kierowników ruchu oddziałów produkcyjnych, całych fabryk czy kombinatów przemysłowych,
3. projektantów aparatury i urządzeń chemicznych,
4. konstruktorów i budowniczych aparatury chemicznej.

Biura studiów i projektów, które powołane są w pierwszym rzędzie do projektowania i konstruowania aparatury przemysłowej, odczuwają dotkliwy brak pracowników — specjalistów w tych dziedzinach.

Wydziały chemiczne przy politechnikach do niedawna nie przygotowywały inżynierów do tego zakresu pracy. Przed ostatnią wojną światową większość fabryk chemicznych otrzymywała prawie kompletną aparaturę przemysłową z importu. Montaż aparatury i pierwszy okres obsługi należały do przedstawicieli firm budujących aparaturę. Obecnie, w dobie szybko rozwijającego się przemysłu chemicznego, przeważającą część aparatury projektujemy i produkujemy w kraju. W związku z tym również w programach wydziałów chemicznych politechnik zaznaczył się wyraźny postęp w tej dziedzinie. Obok przedmiotów wykładanych i ujmowanych dawniej często bardzo encyklopedycznie (jak: mechanika techniczna,

wstęp do maszynoznawstwa i aparatura przemysłu chemicznego) powołano do życia katedry inżynierii chemicznej, wprowadzono uzupełniające wykłady z techniki pomiarów przemysłowych itd. Jest rzeczą niewątpliwą, że w stosunku do potrzeb posiadamy za mało specjalistów ruchowców, projektantów, konstruktorów i budowniczych aparatury chemicznej oraz, że wydziały chemiczne nie przygotowują w pełni wszystkich absolwentów do tych zadań.

Z tego jednakże, moim zdaniem, nie należy wyciągać wniosku, że trzeba zlikwidować dzisiejsze wydziały chemiczne a na ich miejscu utworzyć przy politechnikach wydziały inżynierii chemicznej.

Wydziały chemiczne stawiają sobie za cel, zgodnie z ustawą o szkolnictwie wyższym z dn. 15.XII.1951 r. (Dz. U.R.P. Nr 6 poz. 38):

1. Przygotowanie pracowników o najwyższym poziomie kwalifikacji naukowych i zawodowych.
2. Przygotowanie pracowników do samodzielnego naukowego opracowywania zagadnień przy wykonywaniu pracy zawodowej.
3. Kształcenie pracowników nauki i przygotowanie ich do pracy dydaktycznej i badawczo-naukowej.

Dlatego uważam za rzecz słuszną, że:

1. Wydziały chemiczne przy politechnikach kształcą możliwie gruntownie w zakresie chemii teoretycznej (chemia nieorganiczna, organiczna i fizyczna wraz z pracownikami) oraz technologii chemicznej. Braki w wykształceniu chemii teoretycznej obniżają znacznie kwalifikacje kierownika ruchu i chemika-technologa a uzupełnienie tych braków w czasie pracy w zakładzie przemysłowym jest w praktyce prawie niemożliwe.

2. Wydziały chemiczne przygotowują specjalistów w różnych dziedzinach technologii chemicznej (np. mas plastycznych, włókien sztucznych, włókien syntetycznych, barwników itd.). Kształcenie tego typu kadr inżynierów uważam za pożyteczne. Inżynierowie tacy mając dobre przygotowanie chemiczne mogą i powinni przyczyniać się do dalszego rozwoju i postępu w dziedzinie opracowywania nowych technologicznych metod produkcji.

3. Wydziały chemiczne między innymi szkołą dziś również specjalistów z inżynierii chemicznej na dwu poziomach: inżynierskim i magisterskim.

Byłoby rzeczą niesłychanie pożyteczną, aby absolwenci nowoutworzonego wydziału inżynierii chemicznej mogli opanować 44 poważne dyscypliny naukowe stanowiące program dwu wydziałów: chemicznego i mechanicznego. Należy uwzględnić również fakt, że autor artykułu dyskusyjnego pominął jeszcze kilkanaście pozycji przedmiotów o charakterze ekonomicznym i społecznym. Przedmioty te obowiązują wszystkich studentów politechnik i stanowią obciążenie odpowiadające od 20 do 25% czasu poświęconego na studia. Jeżeli doświadczenia z terenu uczelni wykazują dziś na jakie trudności napotykają studenci przy opanowywaniu połowy tych dyscyplin na jednym wydziale, to należy wyrazić przypuszczenie, że opanowanie proponowanego programu wymagałoby więcej niż sześciu lat studiów. Ponieważ specjalistów o najwyższym poziomie przygotowania z inżynierii chemicznej potrzeba byłoby stosunkowo niewiele uważam, że można by dla tego typu studentów przedłużyć studia do sześciu albo siedmiu lat.

Wydaje mi się, że problem postawiony w artykule dyskusyjnym można rozwiązać w sposób następujący:

1. Należy pozostawić wydziały chemiczne przy politechnikach. Obecnie opracowany i w połowie wprowadzony już w życie program czteroletni przynosi dalsze wzmocnienie nauk inżynieryjno-chemicznych. Obok innych spe-

cializacji technologicznych należałoby kształcić większe liczbowo niż dotychczas kadry w inżynierii chemicznej. Na II stopniu studiów należałoby również zwiększyć liczbę magistrantów specjalizujących się w inżynierii chemicznej, szczególnie w tych ośrodkach, które posiadają odpowiednie warunki kształcenia.

2. Należałoby powołać do życia w jednym z ośrodków politechnicznych np. w Warszawie wydział inżynierii chemicznej względnie studium lub oddział przy wydziale chemicznym. Byłby to próbny ośrodek kształcenia tego typu specjalistów. Doświadczenia uzyskane z tego wydziału czy studium pozwoliłyby na wyciągnięcie właściwych wniosków w tym zakresie na najbliższą przyszłość.

3. Aby szkolić kadry dobrych i wykwalifikowanych konstruktorów i budowniczych aparatury chemicznej (budujących aparaty oparte o projekty specjalistów z inżynierii chemicznej) winny powstać na wydziałach mechanicznych przy politechnikach katedry konstrukcji i budowy aparatury chemicznej, np. dla przemysłu włókien sztucznych, papieru, cukrownictwa itd. Inżynierowie o dobrym przygotowaniu z wytrzymałości materiałów, części maszyn, obróbki cieplnej materiałów itp. winni przesłuchać wykłady i odrobić ćwiczenia w dość dużym wymiarze godzin z tej technologii specjalnej, dla której w przyszłości będą budować aparaturę przemysłową.

W końcu pragnę dodać, że przy podejmowaniu decyzji o tak zasadniczym znaczeniu jak likwidacja jednych wydziałów a powoływanie drugich należałoby również między innymi mieć na uwadze aktualne możliwości w doborze kadry profesorów i pomocniczych pracowników nauki. W chwili obecnej istnieje stosunkowo nieliczna grupa specjalistów, która mogłaby być powołana do wykonania tych poważnych zadań.

Z tego więc punktu widzenia, o szerokiej akcji w zakresie inżynierii chemicznej trudno jest, moim zdaniem, mówić w chwili obecnej.

W sprawie artykułu J. Hawliczka pt.

„Potrzeba szkolenia nowego typu inżyniera dla przemysłu chemicznego”

T. Hobler

Artykuł ten ma bezsprzecznie wiele racji, niemniej w tej chwili uważam sprawę za przedwczesną. Tendencją ogólną tej propozycji jest przedstawienie studiów na daleko idącą wszechstronność (chemiczno-mechaniczną) z naciskiem na gruntowe podstawy. Specjalizacja branżowa przypadłaby wtedy na pierwszy okres pracy zawodowej inżyniera. Program proponowany wymagałby 5 lat studiów. Taki typ inżyniera obiecuje oczywiście więcej, sądząc jednak, że w chwili obecnej, przy pilnym zapotrzebowaniu inżynierów przez poszczególne branże przemysłowe, przeważa tendencja do wąskiej specjalizacji inżynierów kosztem szerszych podstaw i tendencja ta w obecnej koniunkturze jest zrozumiała. W pewnym stopniu po myśli artykułu poszło stworzenie specjalizacji w inżynierii chemicznej na kursie magisterskim. Jest

to co prawda tylko garstka studentów, którzy dopiero po roku opuszczają uczelnię. Przystawienie całości studiów na szerzej pojęty kierunek inżynieryjny musiałoby się odbyć kosztem wszystkich technologii specjalnych, a nie spodziewam się, żeby w chwili obecnej przemysł mógł zrezygnować z pewnego branżowego przygotowania studentów, biorąc ich kierunkową specjalizację na siebie. Będzie już dużym postępem, jeżeli zniknie dwustopniowe szkolenie inżynierów (do czego się zmierzam) i politechniki zaczną wypuszczać tylko pełnowartościowych magistrów. Miejmy nadzieję, że rozszerzenie podstawowego szkolenia kosztem specjalizacji znajdzie w przyszłości swój wyraz, kiedy nacisk branż przemysłowych zelżeje. Obecnie nie uważam jeszcze tej sprawy za aktualną.

Prace Laureata Nagrody Stalinowskiej Mikołaja Preobrażenskigo

547.94.07

Z odczytu prof. O. Achmatowicza wygłoszonego w Polskim Towarzystwie Chemicznym w miesiącu pogłębiania przyjaźni polsko-radzieckiej.

Mikołaj Preobrażenski — profesor Moskiewskiego Instytutu im. Łomonosowa — odznaczony został nagrodą Stalinowską za zasługi położone na polu rozwoju chemii organicznej oraz postępu technologii chemicznej złożonych połączeń węglowych.

Prace Preobrażenskigo z zakresu chemii organicznej obejmują badania nad syntezą alkaloidów imidazolowych, alkaloidów ipekakuany, alkaloidu kolchicyny, morfiny oraz witaminy A.

Technologia chemiczna zawdzięcza Preobrażenskému opracowanie nowych syntetycznych metod produkcji szeregu cennych naturalnych związków organicznych. Szkoła Preobrażenskigo dostarczyła przemysłowi chemicznemu techniczne syntezy kokainy i skopolaminy (stosowanych w okulistyce), alkaloidu arekoliny (cenionej w weterynarii), szeroko stosowanych w lecznictwie zasad purynowych (kofeiny, teobrominy i teofiliny), hormonu histydyny oraz ciał zapachowych: alfa i beta jononów, geraniolu i nerolu stosowanych w perfumerii. Preobrażenski udoskonalił i przekazał przemysłowi syntetyczną metodę produkcji witaminy B₂, tzw. riboflawiny oraz kwasu pantotenowego należącego do zespołu witamin B. Ponadto w laboratorium Preobrażenskigo prowadzone są dla celów produkcyjnych badania nad syntezą kwasów alkalopirydynokarboksylowych, ciał zapachowych typu muskonu i egzaltanu oraz połączeń wielosiarczkowych przyspieszających proces wulkanizacji kauczuku.

Zamierzam tu zająć się szczegółowo dwiema seriami zakończonych już prac Preobrażenskigo z zakresu chemii organicznej ogólnej: pracami nad alkaloidami grupy imidazolu oraz ipekakuany. Badania Preobrażenskigo nad syntezą kolchicyny, morfiny i witaminy A znajdują się jeszcze w opracowaniu.

Badania Preobrażenskigo nad alkaloidami ipekakuany oraz alkaloidami imidazolowymi stanowią najwybitniejszy wkład tego uczonego do chemii organicznej. Uwieńczone one zostały nie mające precedensu pełną syntezą emetyny, która jest głównym alkaloidem ipekakuany oraz — również pionierską — syntezą wszystkich trzech alkaloidów *Pilocarpus Jaborandi*: prawoskrętnej pilokarpiny, prawoskrętnej pilokarpidyny i prawoskrętnej izopilokarpiny. Preobrażenski otrzymał także lewoskrętne izomery tych alkaloidów oraz ich odmiany racemiczne. Poza tym zsyntezował on szereg strukturalnych analogów pilokarpiny. Dochodząc do emetyny i pilokarpin na drodze syntezy, Preobrażenski definitywnie ustalił ich nieznana dotąd budowę. Zbadał on także stereoizomerię alkaloidów pilokarpinowych i dowiódł, że pilokarpina jest izomerem „trans” a izopilokarpina odmianą „cis”.

W kołach organiczków ustalenie budowy złożonego związku pochodzenia naturalnego, zwłaszcza związku obdarzonego własnością silnego oddziaływania fizjologicznego, jest zawsze poczytywane za poważne osiągnięcie naukowe; jeszcze bardziej jest ono cenione wówczas, gdy budowa została potwierdzona metodą syntezy. Preobrażenski ustalił w ten sposób budowę niepojedynczego związku lecz dwu klas związków i to jest miarą wielkości jego zasług dla rozwoju chemii organicznej. Nie na tym jednak kończy się zna-

czenie omawianych prac Preobrażenskigo, wykracza ono daleko poza ramy samej tylko chemii organicznej.

Zarówno emetyna jak i pilokarpina są cenionymi środkami leczniczymi. Pilokarpina stosowana jest w puchlinie wodnej, jako środek wykrztuśny i napotny, przede wszystkim zaś w okulistyce do zwężenia źrenicy i obniżenia ciśnienia gałkowego. Emetyna jest również środkiem wykrztuśnym; działa zabójczo na pierwotniaki i jest niezastąpionym środkiem do leczenia czerwonki amebowej; stosuje się także w innych schorzeniach wywołanych przez pierwotniaki, np. przy ropotokach dziąseł, przy nekrotycznym zapaleniu migdałków. Oba te leki otrzymywane są z roślin egzotycznych (południowo-amerykańskich), wobec czego w krajach europejskich są lekami importowanymi, nie zawsze łatwo dostępnymi.

Ustalając budowę emetyny i alkaloidów pilokarpinowych oraz syntetyzując szereg analogów pilokarpiny, Preobrażenski rozszerzył pole pracy farmakologów i bakteriologów: dostarczył im nowego cennego materiału do badań nad wyświetleniem zależności między budową chemiczną a własnościami fizjologicznymi. W ten sposób prace Preobrażenskigo przyczyniają się także do rozwoju pokrewnych nauk biologicznych: farmakologii i bakteriologii, a w dalszej konsekwencji — do rozwoju nauk lekarskich.

W czasie przeszło dwudziestopięcioletniej działalności naukowej Preobrażenski ogłosił drukiem ponad 50 prac. W pracach tych obok nazwiska Preobrażenskigo, jako autora głównego, spotykamy z górą 50 nazwisk jego uczniów jako współautorów (nie licząc studentów — dyplomantów). Świadczy to z jednej strony o wielkim rozmachu z jakim pracuje szkoła Preobrażenskigo oraz o szczodrej pomocy okazywanej jej poczynaniom naukowym przez władze Związku Radzieckiego. Z drugiej zaś strony dowodzi to, że Preobrażenski w szerokim zakresie łączy swoją twórczość naukową z wychowaniem młodych kadr naukowych: przyszłych profesorów, kierowników placówek badawczych, samodzielnych pracowników nauki.

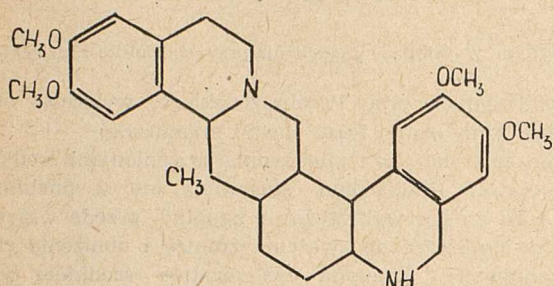
Przede wszystkim omówię najnowsze osiągnięcia Preobrażenskigo, jego piękne badania nad syntezą emetyny. Pełny tekst pracy na ten temat nie ukazał się jeszcze w druku; jej streszczenie zostało niedawno opublikowane w *Komunikatach Akademii Nauk ZSRR (Dokłady Akademii Nauk SSSR)*.

Emetyna występuje w korzeniu brazylijskiej rośliny *Cephaelis Ipecacuanha* obok 4 innych spokrewnionych z nią alkaloidów: cefaeliny, psychotryny, metylopsychotryny i emetaminy. Ogólna ilość alkaloidów zawartych w korzeniu ipekakuany (wymiotnicy) wynosi około 2,5% (na emetynę przypada do 70% ogólnej zawartości alkaloidów).

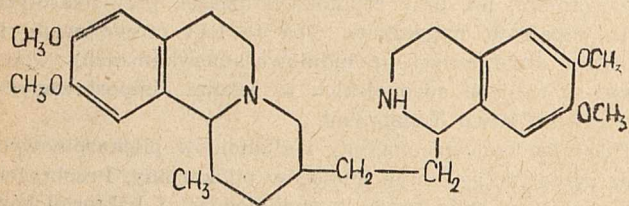
Korzeń ipekakuany stosowany był przez ludność Brazylii już w końcu XVI stulecia jako środek wymiotny oraz jako lek przeciw cholerze. Do Europy przywieziono go i wprowadzono do lecznictwa w drugiej połowie wieku XVII.

Po raz pierwszy wyodrębnili emetynę Pelletier i Magendie w r. 1817. Racjonalniejszą metodę wydzielania tego alkaloidu opracował Podwysocki w r. 1879. Od tej mniej więcej daty rozpoczynają się systematyczne badania nad ustaleniem budowy tego alkaloidu. W rezultacie tych badań, w których udział brali tak wybitni chemicy jak Carr,

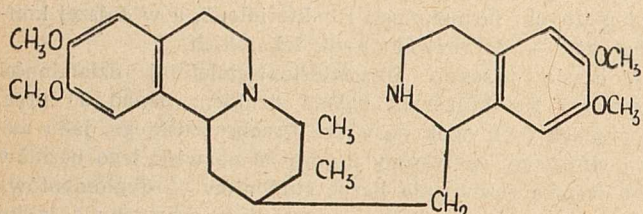
Pyman, Windaus, Spath, Karrer, Brindsley, Reichstein, King, Robinson, Staub w 20 latach naszego stulecia zaproponowano dla emetyny kilka wzorów strukturalnych:



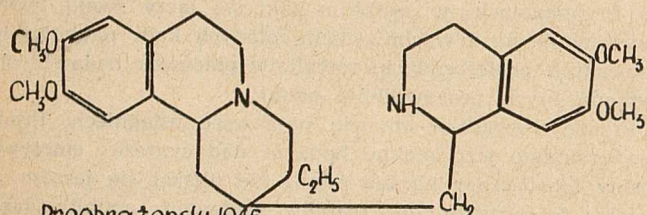
Staub 1927



Brindsley i Pyman 1927

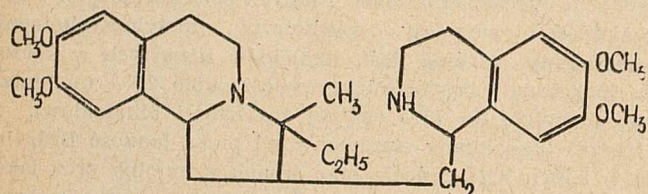


Pailer 1948



Preobrażenski 1945

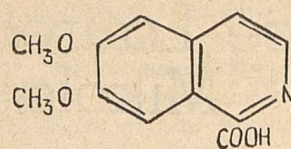
Robinson 1948



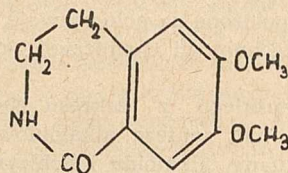
Pailer i Porshinski 1949

We wzorach tych nie budziły wątpliwości układy izochinolinowe. Obecność ich w cząsteczce emetyny wynikała z następującego materiału dowodowego:

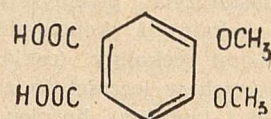
1. Emetyna pod wpływem nadmanganianu potasowego w roztworze acetonowym utlenia się na kwas 6,7-dwumetoksy-izochinolinokarboksylowy-1 (Carr i Pyman, 1914);



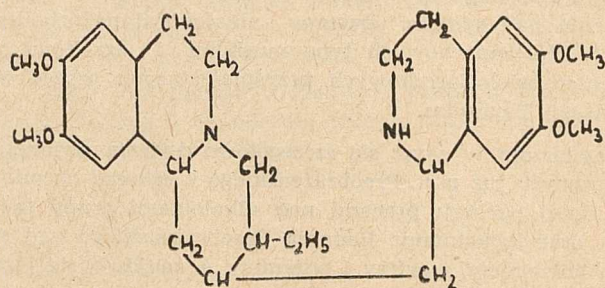
2. W roztworze wodnym nadmanganian potasowy utlenia emetynę na korydaldynę (Spath i Leithe, 1927):



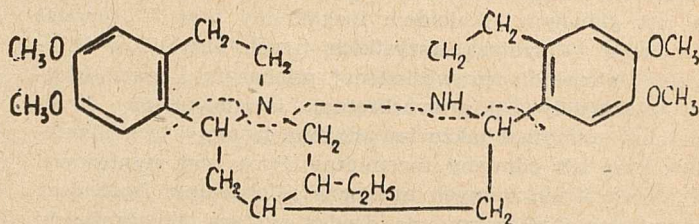
3. W obu procesach degradacji tworzy się ponadto kwas metahemipinowy z wydajnością odpowiadającą dwu układom izochinolinowym:



Natomiast budowa „pomostu” łączącego układy izochinolinowe pozostawała problemem otwartym. Problem ten podjął się rozwiązać Preobrażenski na drodze syntezy podając nowy własny wzór strukturalny dla emetyny:

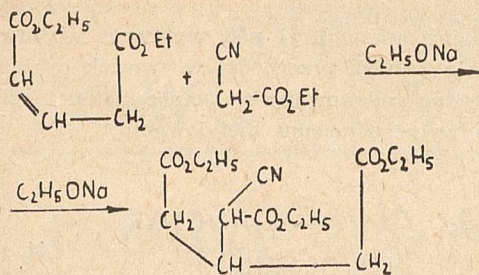


Myśl przewodnią syntezy Przeobrażeńskiego nie trudno zrozumieć, jeśli proponowany przez niego wzór emetyny podzielić na 3 następujące fragmenty:

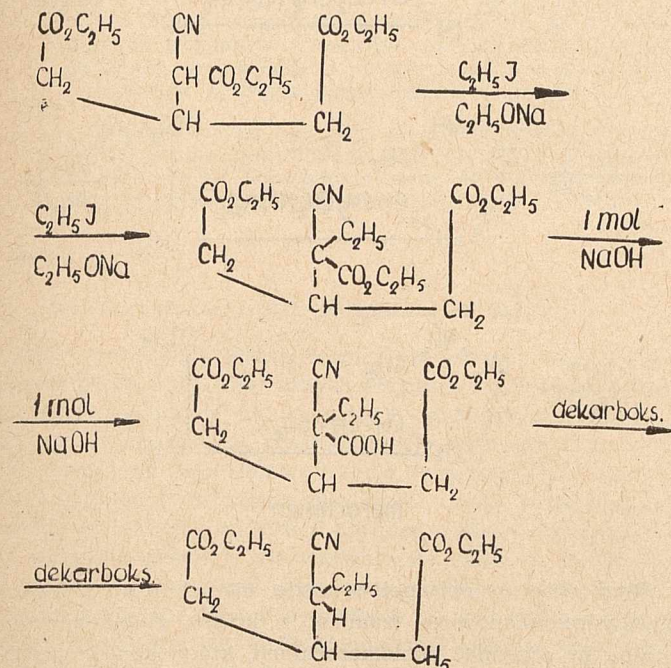


Zgodnie z tym podziałem zsyntetyzowanie emetyny wymagało połączenia dwu reszt homowetratyloaminy za pomocą trzeciego składnika (pomostu) mającego układ atomów zgodny z obranym wzorem i wyposażonego w grupy funkcyjne zdolne do reagowania z homowetratyloaminą. W charakterze tego trzeciego składnika Preobrażenski zastosował ester etylowy kwasu beta — (alfa-cyano) — propyloglutarowego. Związek ten otrzymał on na drodze następującej syntezy:

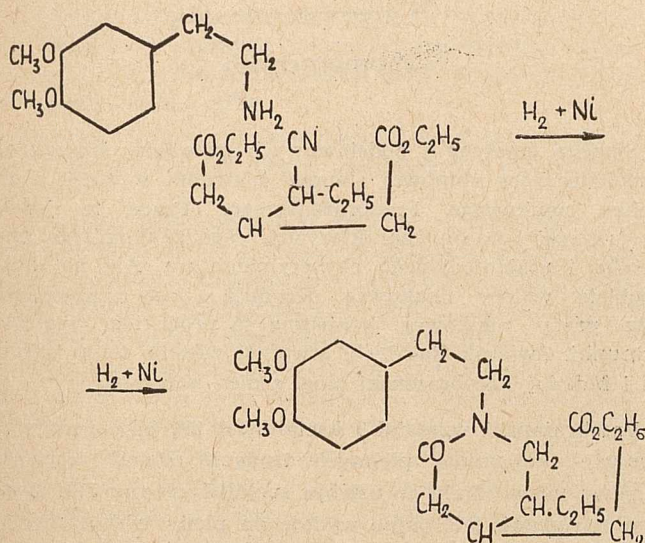
a) Ester etylowy kwasu glutakonowego skondensowano z esterem etylowym kwasu cyano-octowego (reakcja Michaela):



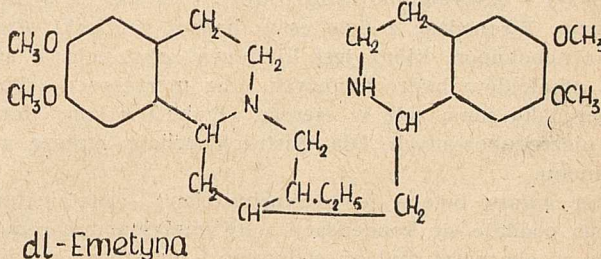
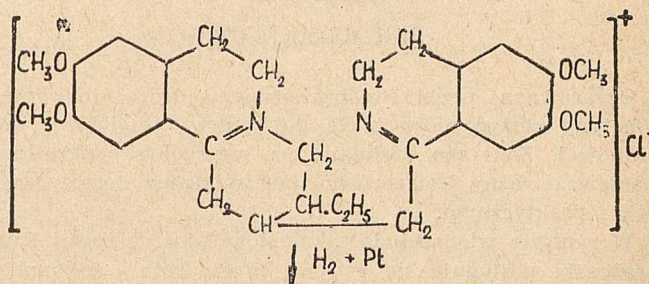
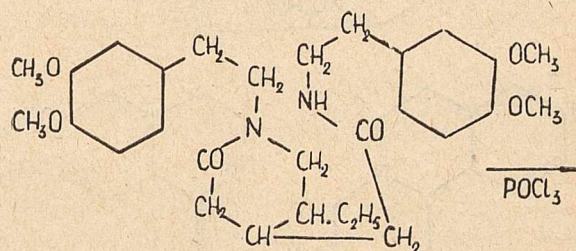
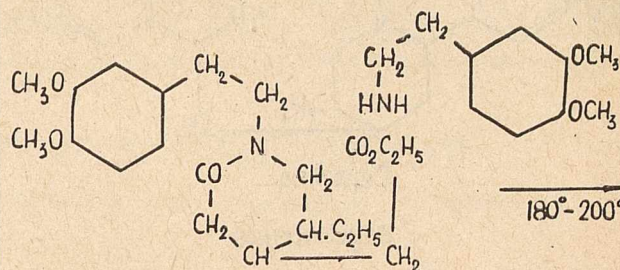
b) Otrzymany ester etylowy kwasu beta - (cyjanokarboetoksy) - metylo - glutarowego poddano działaniu jodku etylu w obecności etylanu sodowego; utworzony ester etylowy kwasu beta - (alfa - cyjano - alfa - karboetoksy) - propyloglutarowego zhydrolizowano i poddano dekarboksylacji:



Ester kwasu beta - (alfa - cyjano) - propyloglutarowego Preobrażenski kondensuje z homoweratryloaminą, opierając się na pracach amerykańskich badaczy Martin i Martela (1948), a mianowicie skłócając równocząsteczkowe ilości wymienionych związków z niklem Raneya w atmosferze wodoru. W tych warunkach tworzy się pochodna piperidonu obok amoniaku i etanolu:

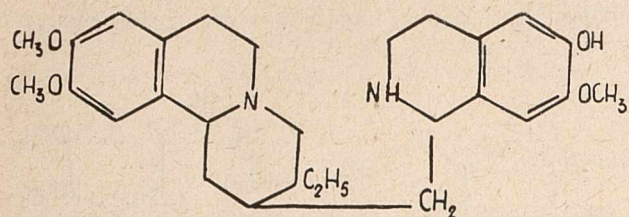


Dalszy bieg syntezy ilustrują wzory następujące:

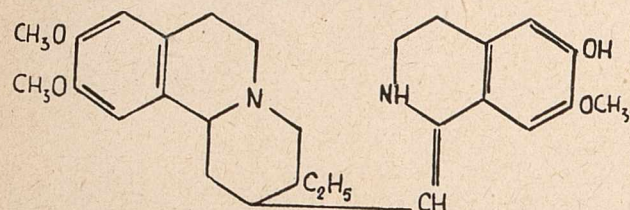


Otrzymany w ostatnim stadium syntezy produkt okazał się mieszaniną racemiczną d i l emetyny. Mieszaninę tę rozdzielono na optycznie czynne składniki przez krystalizację cząstkową otrzymanych z niej winianów. Syntetyczna l-emetyna okazała się pod każdym względem identyczna z emetyną naturalną. Preobrażenski stwierdził zgodność krzywych pochłaniania światła nadfioletowego chlorowodoru syntetycznej i naturalnej emetyny jak również jodowodoru rubremetyny otrzymanej z emetyny syntetycznej i naturalnej.

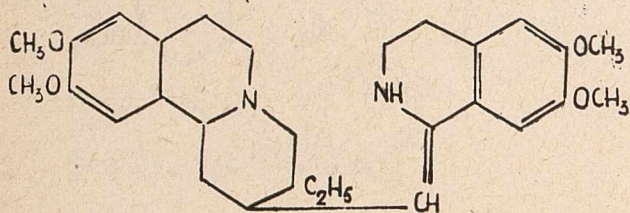
Ustalenie na drodze syntezy wzoru budowy emetyny pozwoliło Preobrażenskiemu wyświetlić sprawę budowy pozostałych alkaloidów korzenia wymiotnicy. Dla alkaloidów tych proponuje on wzory następujące:



Cefaelina



psychotryna

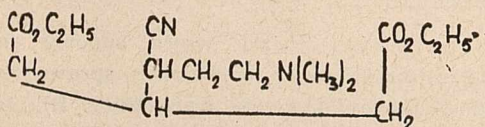
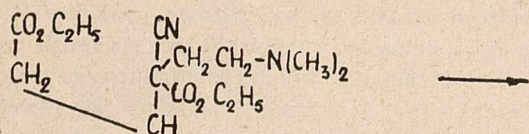
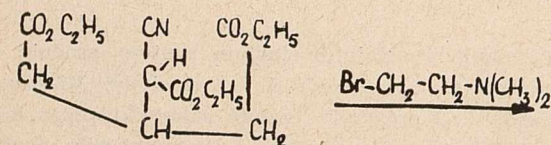


metylopsychotryna

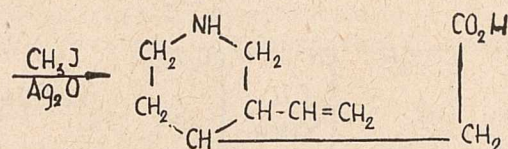
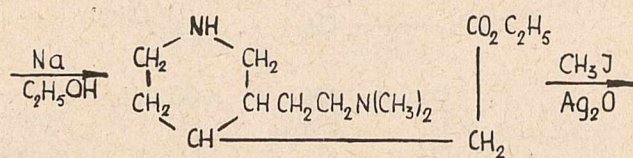
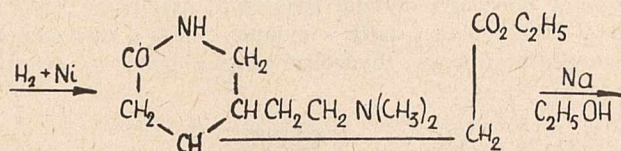
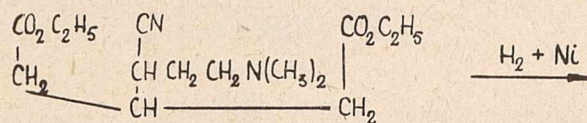
Opracowana przez Preobrażenskigo droga do syntezy emetyny służyć może także do syntezy alkaloidów kory chinowej. Fakt ten zasługuje na szczególne podkreślenie, ponieważ ważny jest zarówno pod względem teoretycznym jak i praktycznym.

W syntezie wiodącej do alkaloidów kory chinowej Preobrażenski posługuje się estrem kwasu beta - (cyjanokarboetoksy) - metyloglutarowego, który stosował do syntezy emetyny. Wychodząc z tego estru badacz radziecki otrzymał cyncholoipon, który jest kluczową substancją w szeregu alkaloidów hydrochinowych oraz merochinen odgrywający taką samą rolę w szeregu alkaloidów kory chinowej niezredukowanych. Dla ilustracji podaję syntezę merochinen.

Ester kwasu beta - (cyjanokarboetoksy) - metyloglutarowego poddaje się kondensacji z dwumetyloaminobromoeetanem w obecności etylanu sodowego i otrzymany produkt hydrolizuje i dekarboksyluje:

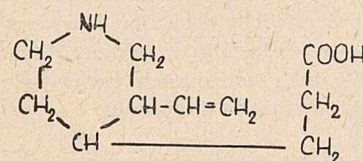


Otrzymany aminonitryl pod wpływem wodoru w obecności nikla Raneya przechodzi w związek cykliczny. Powstały pirydon zredukowany za pomocą sodu i etanolu poddaje się wyczerpującemu metylowaniu:



merochinen

Wychodząc w opisanej syntezie merochinen z kwasu dwuhydromukonowego (zamiast z kwasu glutakonowego) można by otrzymać homomerochinen, który stanowi przedostatni etap w syntezie chininy i cynchoniny:



Homomerochinen

Synteza emetyny i podstawowych związków szeregu alkaloidów kory chinowej stanowi niewielki wycinek z dorobku naukowego Preobrażenskigo. Prace te jednak w jaskrawy sposób charakteryzują tego znakomitego synetyka i utalentowanego eksperymentatora. Ale nie tylko osobiste walory naukowca decydują o jego osiągnięciach. Dla pracy naukowej konieczne są prócz tego właściwe warunki. Związek Radziecki stworzył właśnie takie warunki i Mikołaj Preobrażenski mógł z nich korzystać.

Preobrażenski wzrastał i kształtował się jako uczony na gruncie skojarzenia pięknych tradycji chemii rosyjskiej z powołaniem nauki w ustroju socjalistycznym. Jak żyzny jest ten grunt, jak bujne wydaje on plony widzieliśmy na przykładzie obfitego dorobku naukowego tego badacza.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MP CHEM.

Izomeryczne monometylonaftaleny

II Badania nad możliwością zastosowania pewnych frakcji nafty jako czynnika azeotropującego dla naftalenu

668.736.3:541.123.017.3

R. Szczepanik

Podano zarys przebiegu badań nad zastosowaniem odpowiednich frakcji nafty, jako czynnika azeotropującego dla naftalenu oraz 2-metylonaftalenu. Opisano oznaczanie zasięgów azeotropowych naftalenu wobec szeregu homologicznego węglowodorów alifatycznych, ich izomerów oraz substancji pokrewnych, które występują w nafcie.

Дан обзор исследовательских работ по применению соответственных фракции нефти в качестве азеотропирующего фактора нафталина и 2 метилнафталина. Описано определение азеотропных пределов нафталина в присутствии гомологического ряда алифатических углеводородов, их изомеров и сродных веществ встречаемых в нефти.

A short survey has been given concerning the application of suitable fractions of petrol as azeotropic entrainer for naphthalene and dimethylnaphthalene. Determining the azeotropic ranges of naphthalene in presence of homologous series of aliphatic hydrocarbons, their isomers and kindred substances appearing in petrol has been discussed.

Wstęp

1. Ogólna charakterystyka prowadzonych badań

Próby wydzielenia frakcji izomerycznych monometylonaftalenów przez destylację różnych olejów obojętnych powstałych jako produkt po odkwaszeniu i odaminowaniu olejów otrzymywanych podczas przerobu smoły węglowej dały wyniki negatywne. Wydzielana frakcja izomerycznych monometylonaftalenów zawierała tak duże ilości naftalenu, że podczas wymrażania tej frakcji naftalen wypadł jako pierwszy (składnik główny). Nie udawało się oddzielić naftalenu od frakcji izomerycznych monometylonaftalenów na drodze zwykłej destylacji olejów obojętnych na kolumnie destylacyjnej (laboratoryjnej) około 25 półkowej stosując stosunkowo duży stopień deflegmacji 10:1 do 15:1.

W celu ułatwienia oddzielania naftalenu od frakcji izomerycznych monometylonaftalenów i wydzielenia tej frakcji wolnej od naftalenu zastosowano naftę, jako czynnik azeotropujący, z którym naftalen tworzył azeotropy wrzące poniżej temperatury wrzenia czystego naftalenu.

Brak w literaturze jakichkolwiek danych na ten temat był powodem przeprowadzenia szczegółowych badań nad azeotropowym zachowaniem się naftalenu, 2-metylonaftalenu oraz frakcji izomerycznych monometylonaftalenów wobec odpowiednich węglowodorów frakcji nafty. W oparciu o osiągnięte wyniki można było:

a. Dokonać wyboru najodpowiedniejszej frakcji nafty do oddzielania naftalenu od frakcji izomerycznych monometylonaftalenów.

b. Wydzielić przez destylację frakcję izomerycznych monometylonaftalenów nie zawierającą naftalenu na takiej samej (tzn. około 25 półkowej) kolumnie destylacyjnej, na jakiej nie udało się wydzielić podobnej frakcji bez użycia czynnika azeotropującego, odpowiedniej frakcji nafty).

c. Opracować azeotropową metodę pozwalającą na dokładne oznaczanie zawartości naftalenu w olejach otrzymywanych podczas przerobu smoły węglowej.

Należy podkreślić, że przemysł koksochemiczny odczuwał dotkliwy brak takiej metody. Przez zastosowanie tej metody autor wykazał, że uzyskiwane dotychczas wyniki oznaczeń zawartości naftalenu w olejach ze smoły węglowej są

z reguły znacznie niższe od stanu faktycznego, przy czym błędy oznaczeń mogą się zmieniać w stosunkowo szerokich granicach. Okazało się, że pokaźne ilości naftalenu występują w wielu takich olejach, w których przemysł koksochemiczny zupełnie go się nie spodziewał, albo uważał jego zawartość za minimalną.

2. Przebieg badań nad zastosowaniem nafty jako czynnika azeotropującego

W pierwszej serii doświadczeń wyznaczono przybliżony zasięg azeotropowy naftalenu i 2-metylonaftalenu oraz wąskiej frakcji oleju wzbogaconego w 2-metylonaftalen wobec węglowodorów pewnych frakcji nafty. Następnie przeprowadzono próby nad możliwością oznaczania ilości naftalenu metodą azeotropową używając jako czynnika azeotropującego odpowiedniej frakcji nafty. W wyniku przeprowadzonych badań opracowano metodę azeotropowego oznaczania zawartości naftalenu i frakcji bogatej w 2-metylonaftalen w różnych olejach pochodnych smoły węglowej z zastosowaniem tego czynnika azeotropującego. Przeprowadzono analizy kilku różnych olejów na zawartość naftalenu i frakcji bogatej w 2-metylonaftalen.

I. Metodyka pracy

1. Metody oznaczania przybliżonych zasięgów azeotropowych naftalenu i 2-metylonaftalenu wobec węglowodorów pewnych frakcji nafty

Zasięgi azeotropowe naftalenu i 2-metylonaftalenu wobec węglowodorów pewnych frakcji nafty oświetleniowej oznaczano według opisanych poniżej metod stosowanych ogólnie w Zakładzie Chemii Fizycznej Stosowanej Politechniki Warszawskiej oraz w odpowiedniej pracowni Instytutu Chemii Ogólnej^{1,2)}.

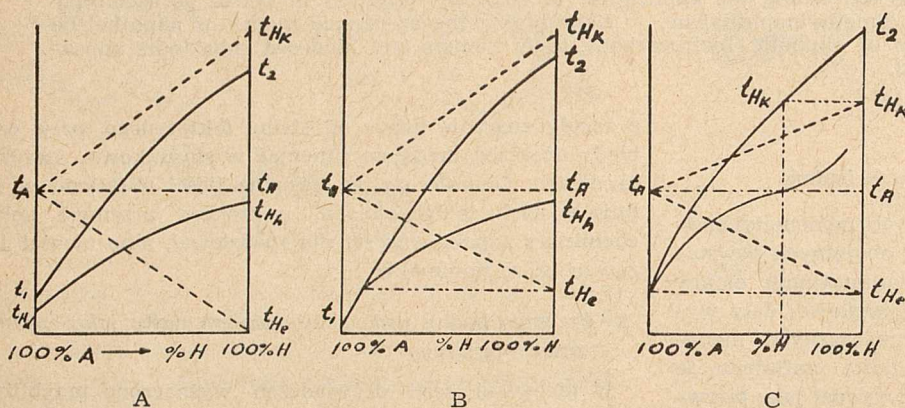
Metoda destylacji polega na:

A. Wyznaczeniu krzywej wrzenia odpowiedniej frakcji nafty, jako zależności temperatury kondensacji od ilości odbieranego destylatu wyrażonej w zasadzie w procentach wagowych albo objętościowych.

B. Wyznaczeniu krzywej wrzenia mieszaniny tej samej co w p. A frakcji nafty i czynnika azeotropującego jako zależności temperatury kondensacji od zawartości nafty w odbieranych frakcjach destylatu. Tę zawartość nafty podaje się w zasadzie w procentach wagowych albo objętościowych obliczanych w stosunku do frakcji nafty użytej do destylacji.

W badaniach przeprowadzonych w tej części pracy odkładano zawartość nafty w destylacie dla obydwóch krzywych nie w procentach, a wprost w jednostkach wagowych. Ten sposób interpretacji nie zmienia charakteru przebiegu krzywych, a nie wymaga tak skomplikowanych obliczeń jak wyżej podany.

W zależności od granic temperatury wrzenia frakcji nafty użytej do badań oraz od wielkości zasięgu azeotropowego i od specyficznych własności użytego czynnika azeotropującego, otrzymuje się kilka typowych przypadków destylacji, jak to przedstawiono na rys. 1. (A, B, C). Linia kreskowana na wymienionym rysunku jest krzywą destylacji samej nafty, a linia ciągła, krzywą destylacji nafty, zawartej w mieszaninach azeotropowych.



Rys. 1.

W wyniku destylacji mieszaniny czynnika azeotropującego o zasięgu azeotropowym mniejszym od granic wrzenia frakcji nafty użytej do badań, otrzyma się przebieg krzywych podany na rys. 1A.

Natomiast w przypadku użycia frakcji nafty wrzących w węższych granicach niż granice zasięgu azeotropowego badanego czynnika, fragmenty krzywych podanych na rys. 1A będą przebiegać jak to przedstawiono na rys. 1B i C.

Z rys. 1A można oznaczyć dolną i górną granicę, z rys. 1B — żadnej, a z rys. 1C tylko dolną granicę zasięgu azeotropowego badanego czynnika azeotropującego, co nie wymaga bliższych wyjaśnień.

W wielu przypadkach otrzymuje się przebieg krzywych podany na rys. 2.

Opisana schematycznie metoda oznaczania zasięgów azeotropowych może być stosowana nie tylko dla wykrywania zasięgów azeotropów dwuskładnikowych dowolnego czynnika A i węglowodorów odpowiednich frakcji benzyny i nafty, ale również do oznaczania zasięgów mieszanin trój- i czteroskładnikowych takich, w których jednym ze składników jest węglowódor zawarty w benzynie czy też w nafcie (węglowodory szeregu homologicznego, ich izomery i substancje pokrewne).

Szczegółowy opis tej metody podany jest w publikacji W. Świętosławskiego i A. Orszagha¹⁾.

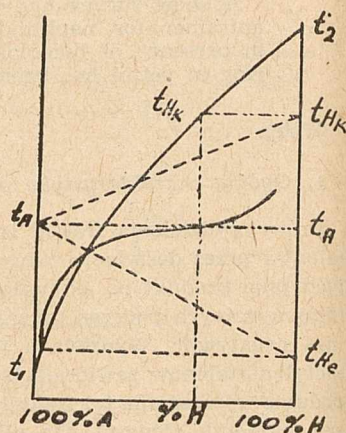
Metoda ebulliometrycznego dawkowania na kolumnie destylacyjnej polega na dodawaniu podczas de-

stylacji mieszaniny homologów, ich izomerów i substancji pokrewnych (tzn. benzyny lub nafty) takich ilości czynnika azeotropującego, aby mieszanina azeotropowa wypełniła całą kolumnę na początku destylacji.

W przypadku tworzenia się azeotropów z odpowiednią frakcją węglowodorów nastąpi obniżenie się temperatury kondensacji po dodaniu czynnika A.

W. Świętosławski i H. i M. Najbergowie²⁾ stwierdzili, że tą metodę podobnie jak poprzednią można również stosować do oznaczania zasięgów azeotropowych.

W pracy niniejszej zastosowano metodę ebulliometrycznego dawkowania tylko przy oznaczaniu zasięgu azeotropowego naftalenu w celu porównania wyników uzyskanych za pomocą obu metod. Dawkowano naftalen wąskowrzającymi frakcjami nafty, ponieważ dawkowanie samego naftalenu wymagało użycia dodatkowego rozpuszczalnika jak aceton lub benzen, co pociągało za sobą pewne dość znaczne przedłużanie procesu destylacji. Łatwo było przy tym wprowadzić wodę, która komplikowałaby przebieg oznaczeń.



Rys. 2.

2. Metody oznaczania składu procentowego destylatu

Oznaczenia składu procentowego destylatu dokonywano dwiema metodami, a mianowicie:

A. metodą pomiarów współczynników załamania światła, B. metodą pomiarów temperatury zaniku kryształów w odbieranych frakcjach.

Metoda pierwsza (A) polegała na tym, że mierzono współczynniki załamania światła poszczególnych frakcji nafty odbieranych w oznaczonych temperaturach kondensacji. Następnie mierzono współczynniki załamania światła frakcji odbieranych również w określonych temperaturach kondensacji podczas destylacji mieszaniny odpowiedniej frakcji nafty z badanym czynnikiem azeotropującym.

Zakładano występowanie zależności prostoliniowej zmiany współczynnika załamania światła od składu roztworu i obliczano zawartość procentową jednego ze składników według wzoru (1):

$$X = \frac{M_x - M_f}{M_b - M_f} 100\% \quad (1)$$

Zawartość drugiego składnika wyniesie wówczas:

$$Y = (100 - X) \%. \quad (2)$$

gdzie: X jest procentową zawartością składnika o wyższym współczynniku refrakcji,

M_x jest współczynnikiem refrakcji destylatu zbieranego w temp. kondensacji t_x ,

M_f jest współczynnikiem refrakcji frakcji nafty zbieranej również w temp. kondensacji t_c ,

M_b jest współczynnikiem refrakcji składnika, którego zawartość oznaczano jako x . W tej pracy jest to współczynnik refrakcji naftalenu albo 2-metylnaftalenu.

Dla naftalenu przyjęto współczynnik refrakcji $M_b^{20} = 1.5850$ oznaczony przez W. Świętosławskiego i J. Andersona³⁾. Dla 2-metylnaftalenu przyjęto współczynnik $M_b^{20} = 1.6016$ oznaczony przez Meiera i Streiffa⁴⁾.

Skład procentowy obliczano przez oznaczenie współczynników refrakcji tylko dla tych roztworów, w których temperatura zaniku kryształów nie przekraczała 20°C . Powyżej tej temperatury opierano się na oznaczeniach temperatury zaniku kryształów.

Do oznaczeń za pomocą metody pomiarów temperatury zaniku kryształów (B) używano przyrządu przedstawionego na rys. 6.

Temperaturę badanej próbki obniżano przez zanurzenie jej w cieczy chłodzącej, następnie zaszcepiano kryształkami składnika głównego, pozostawiano do chwili wytworzenia pewnej ilości kryształów, po czym próbkę przenoszono do wymienionego wyżej przyrządu. Najpierw przeprowadzono pomiar wstępny orientacyjny, a następnie pomiar właściwy.

Za temperaturę zaniku kryształów uważano tę temperaturę, w której praktycznie następował zanik fazy stałej. Była to temperatura, w której obserwowano ostre przejście od stanu, w którym kryształy występowały w stosunkowo dużej ilości do kilku kryształków zawieszonych w cieczy.

W celu sprawdzenia czy mierzona temperatura jest rzeczywiście temperaturą graniczną istnienia dwóch faz: stałej i ciekłej, obniżano temperaturę badanej próbki (w której znajdowało się jeszcze kilka kryształków) o $0,2 - 0,3^\circ\text{C}$.

Jeżeli powtórzone kilkakrotnie takie obniżenie temperatury wykazało każdorazowo szybki wzrost kryształów, przyjmowano, że pomiar temperatury zaniku kryształów dokonany jest z dostateczną dokładnością.

Odczytywanie wyników

W opisywanych tu badaniach oznaczano zawartość naftalenu w nafcie oraz 2-metylnaftalenu we frakcji 2-metylnaftalenu na podstawie pomiarów temperatury zaniku kryształów.

W celu oznaczenia zawartości naftalenu wyznaczono krzywą rozpuszczalności naftalenu w nafcie, z której następnie odczytywano zawartość naftalenu w roztworze dla odpowiednich temperatur zaniku kryształów (patrz niżej p. 3).

Sposób oznaczania 2-metylnaftalenu we frakcji izomerycznych monometylnaftalenów będzie omówiony w jednym z następnych artykułów.

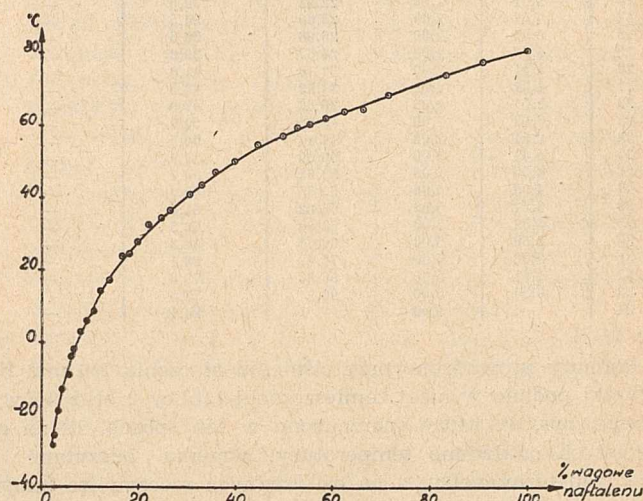
3. Wyznaczanie krzywej rozpuszczalności naftalenu we frakcji nafty o temp. wrzenia $200 - 220^\circ\text{C}$

Określanie składu procentowego roztworów naftalenu w nafcie na podstawie współczynników refrakcji dawało przybliżone, ale zadowalające wyniki dopóki temperatura zaniku kryształów badanej próbki nie przekraczała 20°C . Powyżej tej temperatury zaniku kryształów pomiar współczynnika refrakcji (temp. pomiaru 20°C) nie był możliwy bez dodania rozpuszczalnika, co łatwo mogło spowodować powstanie błędów. Dochodziła tu jednocześnie nowa kłopotliwa czynność odważania dodawanego rozpuszczalnika. Dla usprawnienia pomiarów i podwyższenia dokładności wyników wyznaczono krzywą temperatury zaniku kryształów naftalenu rozpuszczanego we frakcji nafty wrzącej w granicach $200 - 220^\circ\text{C}$. Wąską frakcję nafty otrzymano za pomocą de-

stylacji na dużej kolumnie laboratoryjnej (patrz rozdz. II). Próbki do badań przygotowywano przez odważanie (z dokładnością do drugiego znaku po przecinku) i zmieszanie ze sobą pewnych ilości nafty i naftalenu.

Pomiary temperatur zaniku kryształów naftalenu przeprowadzano wg metody i na aparacie opisanym poniżej. Dla próbek, w których temperatury zaniku kryształów (naftalenu) były niższe niż 10°C , mierzono dodatkowo współczynniki refrakcji. Na podstawie tych współczynników obliczano procentowy skład roztworu próbek. Uzyskane wyniki zgadzały się ze składem procentowym obliczonym na podstawie odważek naftalenu i nafty użytych do próbek.

Wyniki pomiarów temperatury zaniku kryształów podane są w tablicy 1, a ich graficzna interpretacja — na wykresie (rys. 3). Jak widać z rysunku krzywa posiada typowy charakter krzywych eutektycznych.



Rys. 8

Krzywa rozpuszczalności naftalenu w nafcie (frakcja $200 - 220^\circ\text{C}$)

Wykres (rys. 3) służył w następnych badaniach jako wykres podstawowy przy wyznaczaniu składu procentowego roztworów naftalenu w nafcie poczynając od temperatury zaniku kryształów 10°C , a w niektórych przypadkach nawet od 0°C .

Przebieg krzywej wskazuje, że już od temperatury -10°C można z dostateczną dla technologicznej pracy dokładnością odczytać skład procentowy w zależności od temperatury zaniku kryształów.

4. Oznaczanie temperatury kondensacji odbieranego destylatu

Do pomiarów temperatury kondensacji odbieranego destylatu używano termometru bagietkowego zaopatrzonego w podziałkę co 2°C w zakresie $0 - 350^\circ\text{C}$. Temperaturę odczytywano z dokładnością do $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

W zakresie temperatur od $180 - 245^\circ\text{C}$ istniały różne (ale dość znaczne) odchylenia między wskazaniem termometru a rzeczywistą temperaturą wrzenia poszczególnych składników.

Poprawki na temperaturę wprowadzano w ten sposób, że poddawano destylacji na zmodyfikowanym przez W. Świętosławskiego aparacie destylacyjnym Englera⁵⁾ trzy chemicznie czyste substancje, a mianowicie: fenol, naftalen oraz 2-metylnaftalen i odczytano wskazania termometru.

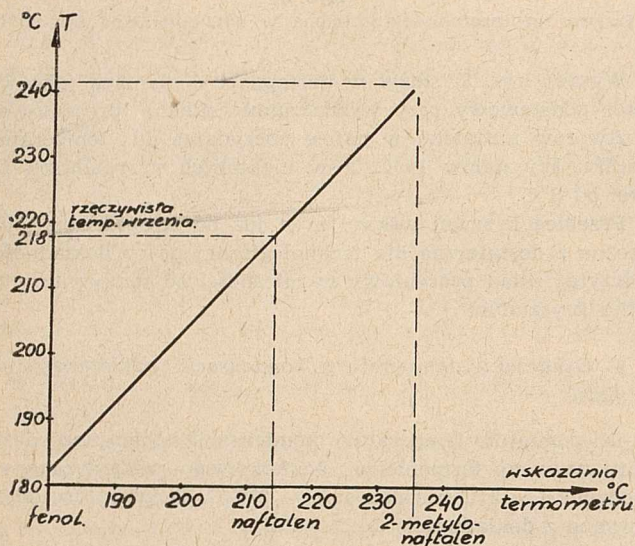
T a b l i c a 1

Rozpuszczalność naftalenu w naftcie

Do badań użyto frakcję nafty o temperaturze wrzenia 200°-220°C,
 $n_D^{20} = 1,457$ i temperaturze zmętnienia równej — 38°C.

L p.	Nafta g	Naftalen		Temperatura zaniku kryształów w °C	n_D^{20}
		g	g _h		
1	10,14	0,26	2,5	-28,7	1,4605
2	10,56	0,31	2,85	-25,8	1,4610
3	10,93	0,42	3,70	-18,3	1,4621
4	10,42	0,48	4,40	-13,2	1,4630
5	10,03	0,61	5,73	-9,1	1,4648
6	9,50	0,65	6,40	-3,8	1,4657
7	9,89	0,72	6,78	-2,1	1,4662
8	9,36	0,83	8,14	+2,8	1,4680
9	8,61	0,92	9,65	+6,2	1,4710
10	7,56	0,95	11,16	+8,5	1,4720
11	6,40	0,94	12,81	13,7	—
12	6,00	1,00	14,28	16,5	—
13	5,02	1,00	16,66	23,5	—
14	4,50	1,00	18,18	24,5	—
15	4,01	1,00	20,00	27,5	—
16	3,51	1,00	22,22	32,5	—
17	6,03	2,00	25,00	34,5	—
18	5,50	2,00	26,66	36,5	—
19	5,02	2,00	28,57	39,0	—
20	4,51	2,00	30,76	41,0	—
21	4,02	2,00	33,33	43,5	—
22	3,51	2,00	36,03	47,0	—
23	3,03	2,00	40,00	50,0	—
24	2,51	2,00	44,44	54,5	—
25	5,01	5,00	50,00	57,0	—
26	4,50	5,00	52,63	58,7	—
27	4,00	5,00	55,55	60,0	—
28	3,51	5,00	58,82	61,8	—
29	3,02	5,00	62,50	63,5	—
30	2,50	5,00	66,66	64,3	—
31	2,03	5,00	71,43	68,1	—
32	1,01	5,00	83,33	73,8	—
33	0,50	5,00	90,9	77,5	—
34	—	5,00	—	80,15	—

Pomiary prowadzono przy ciśnieniu otoczenia 756 mm Hg. Wyniki podano w niżej zamieszczonej tablicy 2 oraz na wykresie (rys. 4), który sporządzono w ten sposób, że na osi odciętych odkładano temperatury wrzenia odczytane ze wskazań termometru, a na osi rzędnych rzeczywiste temperatury wrzenia. Na obydwóch osiach zachowano tę samą skalę.



Rys. 4
Oznaczanie poprawki na temperaturę

T a b l i c a 2

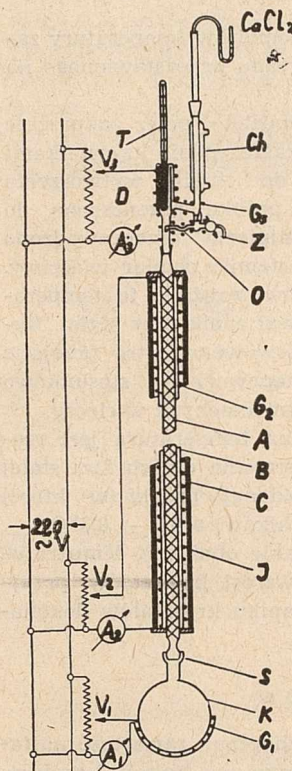
L. p.	Nazwa składnika	Temperatura wrzenia w °C	
		rzeczywista	odczytana
1	fenol	182	180
2	naftalen	218	214
3	2-metylo-naftalen	241	236

Z tak sporządzonego wykresu odczytywano poprawki na temperaturę. W tablicach podawano temperatury już po uwzględnieniu poprawek.

II. Aparatura i chemikalia

1. Aparatura destylacyjna

Destylację prowadzono na dwóch kolumnach rektyfikacyjnych o działaniu periodycznym różniących się nieco wymiarami i wypełnieniem. Wstępne destylację prowadzono na kolumnie mniejszej (około 5 pólek), główną natomiast destylację pomiarową prowadzono na większej kolumnie (rys. 5), która odpowiadała około 25 półkom teoretycznym.



Rys. 5

Laboratoryjna kolumna destylacyjna

V_1, V_2, V_3 — autotransformatory typu „Variac”.

A_1, A_2, A_3 — amperomierze; G_1 — ogrzewanie kolby; K — kolba.

S — szlif połączeniowy; I — izolacja termiczna kolumny.

A, B, C, — współśrodkowe rury szklane; G_2 — ogrzewanie kolumny.

O — odprowadzenie odcieku; Z — odprowadzenie destylatu.

G_3 — ogrzewanie głowicy kolumny; D — głowica kolumny.

Ch — chłodzić; T — termometr.

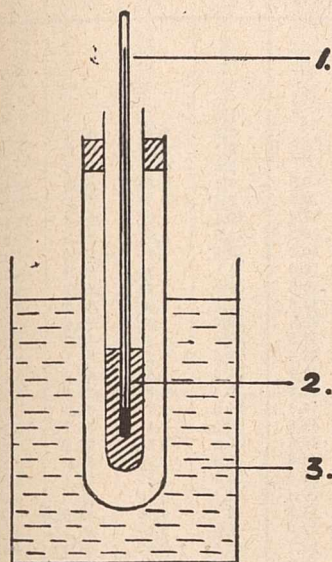
Używana aparatura destylacyjna składała się z:

- Kolby destylacyjnej K o pojemności 1 l podgrzewanej prądem elektrycznym z sieci przez autotransformator V_1 z regulacją typu „Variac”. Pojemność ogniowa kolumny wynosiła około 150 ml.
- Kolumny złożonej z trzech koncentrycznych rur szklanych A, B, C. Wewnątrz rura A o średnicy wewnętrznej 2,5 cm wypełniona była prawie na całej swej długości pierścieniami szklanymi Raschiga o średnicy około 5 mm. Rura środkowa B podgrzewana była na całej swojej długości prądem elektrycznym z sieci podobnie jak kolba destylacyjna. Na zewnętrznej rurze C nawinięto izolację ze sznura azbestowego o średnicy około 15 mm.
- Z głowicy kolumny składającej się z deflegmatora D zaopatrzonego w chłodzić Ch i termometr T. U wylotu chłodzić Ch umieszczona była rurka R z chlorkiem wapnia.

Z dolnej części chłodzić poprzez kroplomierz ciecz spływała do zbiorniczka (część poszerzona na rys. 5), z którego część cieczy odbierano przez kran Z jako destylat, a pozostałość zwracała do kolumny przez rurkę odciekową O jako odciek. Deflegmator D, połączenie deflegmatora z chłodzić

nicą, kran Z oraz rurka odciekowa O ogrzewane były prądem elektrycznym z sieci podobnie jak kolba destylacyjna K i rura B kolumny. Ogrzewanie tej części głowicy kolumny stosowano tylko podczas destylacji substancji krzepnących w temperaturze pokojowej. W tych przypadkach otrzymywano w chłodnicy wrzącą wodę.

Cała część szklana aparatury destylacyjnej zbudowana była ze szkła „Jena”. Do grzejników elektrycznych używano drutu kantalowego, albo chromonikielowego o oporze 10 — 12 ohmów na metr.

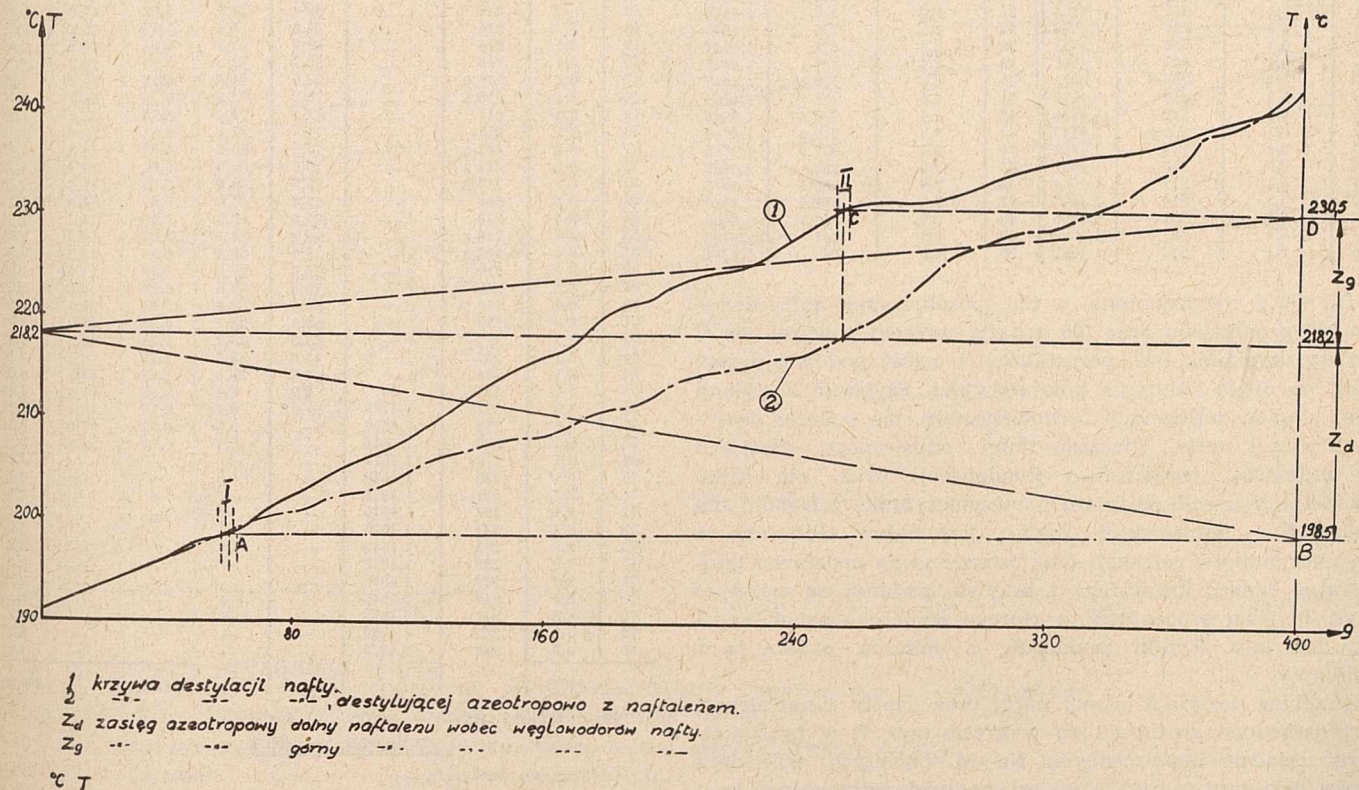


Rys. 6.

- 1 — termometr
2 — badana próbka
3 — ciecz ogrzewająca (albo chłodząca)

2. Aparatura pomocnicza

Pomiary współczynników załamania światła (refrakcji) przeprowadzono na refraktrometrze typu Abbego w temperaturze 20°C.



Rys. 7.

Oznaczania temperatury zaniku kryształów dokonywano w przyrządzie przedstawionym schematycznie na rys. 6.

Do pomiarów temperatury kondensacji par w głowicy kolumny używano termometrów wycechowanych we własnym zakresie. Skala termometrów obejmowała zakres temperatur od 50 do 350°C z podziałką co 2°C. Natomiast do pomiarów temperatury zaniku kryształów używano kompletu sprawdzonych termometrów typu Anschütz, zaopatrzonych w podziałkę co 0,1°C.

3. Chemikalia

Stosowano następujące substancje:

- Naftę oświetleniową, nabywaną dorywczo na rynku w różnych okresach. Niemożliwe do ustalenia było pochodzenie kupowanej nafty. Starano się zaopatrywać każdorazowo w większe jej ilości, aby posługiwać się jednolitym surowcem przynajmniej w jakiejś jednej serii badań. Naftę surową (nabytą na rynku) poddawano wstępnej destylacji na małej kolumnie laboratoryjnej i wycinano frakcję wrzącą w granicach 185 — 250°C. Następnie zlewano kilka tak otrzymanych frakcji razem, poddawano je destylacji na dużej (około 25 półkowej) kolumnie laboratoryjnej i wyodrębniano frakcję o pożądanym zakresie temperatur wrzenia. Mierzono współczynniki refrakcji destylatu. Charakterystyki destylacji frakcji nafty używanych do badań podane są przy opisie przebiegu poszczególnych doświadczeń w tablicach, niekiedy również na wykresach.
- Naftalen ch. cz. o temperaturze topnienia 80,05°C przygotowany przez T. Penkalę w wyniku pracy dyplomowej⁶⁾.
- 2-metylnaftalen ch. cz. o temperaturze topnienia 34 — 34,5°C, przygotowany przez autora wg metody, którą podamy w dalszej części niniejszej pracy.
- Wąskowrzącą frakcję (240 — 241°C) bogatą w 2-metylnaftalen wydzieloną przez autora podczas destylacji

(na 25 półkowej kolumnie laboratoryjnej) frakcji wzbogaconej w 2-metylnaftalen, którą otrzymano wg metody opisanej w następnych artykułach.

- e. Różne oleje otrzymane ze smoły węglowej w Zakładach Koksochemicznych „Hajduki“ (patrz dalsze artykuły).

III. Oznaczanie zasięgu azeotropowego naftalenu i 2-metylnaftalenu wobec węglowodorów nafty.

1. Oznaczanie zasięgu azeotropowego naftalenu metodą destylacji

Wstępne badania wskazywały, że dolna granica zasięgu azeotropowego naftalenu wobec węglowodorów nafty leży około 200°C, odnośnie górnego zasięgu brak było jakichkolwiek wskazań. Opierając się na analogii do zasięgów azeotropowych benzenu względem węglowodorów benzyny można było przypuszczać, że ta górna granica znajdować się powinna około 230 — 235°C.

Biorąc powyższe pod uwagę wydzielono na dużej kolumnie laboratoryjnej frakcję nafty wrzącą w granicach 191 — 243°C.

Podczas destylacji mierzono ilości odbieranego destylatu (w gramach), temperaturę kondensacji oraz współczynniki refrakcji poszczególnych porcji destylatu. Wyniki pomiarów zebrane są w tablicy 3.

Tablica 3
Przebieg destylacji nafty. Do destylacji użyto 415 g

Lp.	Ilość destylatu g	Temperatura kondensacji °C	n _D ²⁰	Lp.	Ilość destylatu g	Temperatura kondensacji °C	n _D ²⁰
1	8,0	191—192	1,4482	26	8,1	224	1,4595
2	8,1	193	1,4489	27	8,0	224,5	1,4600
3	8,1	194	1,4491	28	8,0	225	1,4606
4	8,0	195	1,4493	29	8,1	226,5	1,4612
5	8,1	196	1,4493	30	8,1	228	1,4615
6	8,2	197	1,4498	31	8,1	229,5	1,4615
7	8,1	198	1,4501	32	8,0	231	1,4622
8	8,1	199	1,4505	33	8,0	231,5	1,4629
9	8,0	200,5	1,4545	34	8,0	231,5	1,4631
10	8,1	202	1,4552	35	8,0	231,5	1,4640
11	8,1	203,5	1,4563	36	8,0	232	1,4640
12	8,0	205	1,4569	37	8,0	233	1,4640
13	8,1	206	1,4570	38	8,0	234	1,4642
14	8,1	207	1,4568	39	8,1	235	1,4643
15	8,1	208,5	1,4572	40	8,0	235,5	1,4648
16	8,2	210	1,4574	41	8,0	236	1,4657
17	8,1	212	1,4574	42	8,0	236,5	1,4659
18	8,1	213,5	1,4575	43	8,0	236,5	1,4660
19	8,1	215	1,4580	44	8,1	237,5	1,4665
20	8,0	216	1,4581	45	8,0	238	1,4665
21	8,1	217	1,4584	46	8,0	239	1,4676
22	8,2	219	1,4588	47	8,0	239,5	1,4690
23	8,2	211	1,4590	48	8,0	240,5	1,4698
24	8,0	221,5	1,4592	49	8,1	241	1,4703
25	8,1	223	1,4592	50	8,0	243	1,4711

Do 403 g wyodrębnionej w ten sposób frakcji nafty dodano 250 g naftalenu oraz 100 g nafty wrzącej powyżej 260°C (celem uzyskania tzw. pozostałości) i całość poddano destylacji na dużej kolumnie laboratoryjnej. Szybkość destylacji oraz stopień deflegmacji zachowano taki, jak podczas destylacji samej nafty. Mierzono ilości odbieranego destylatu (w gramach), temperaturę kondensacji oraz, dla kilku pierwszych porcji destylatu — współczynniki refrakcji, dla dalszych — temperaturę zaniku kryształów. Obliczono ze współczynników refrakcji oraz oznaczono na podstawie temperatur zaniku kryształów z krzywej podanej na wykresie (rys. 3) skład procentowy, z którego wyliczono skład wagowy destylatu. Wyniki pomiarów i obliczeń podane są w tablicy 4.

Przebieg destylacji samej nafty oraz nafty z naftalenem przedstawiono graficznie na wykresie (rys. 7) w prostokątnym układzie współrzędnych. Na osi odciętych odkładano ilości destylatu (nafty), a na osi rzędnych temperatury kondensacji. Wykreślono dwie krzywe 1 i 2. Krzywa 1 jest krzy-

wą destylacji samej nafty otrzymaną jako obraz geometryczny wyników zebranych w tablicy 3. Krzywa 2 przedstawia przebieg destylacji nafty z naftalenem jako czynnikiem azeotropującym. Otrzymano ją w ten sposób, że na osi odciętych

Tablica 4
Przebieg destylacji: 403 g nafty z 250 g naftalenu

Lp.	Ilość destylatu g	Temp. kondensacji °C	n _D ²⁰	Temperat. zaniku kryształ. w °C	Zawartość			
					naftalenu		nafty	
					g	g	g	g
1	8,1	192	—	—	—	—	8,1	8,1
2	8,1	193	—	—	—	—	8,1	8,1
3	8,0	194	—	—	—	—	8,0	8,0
4	8,0	195	1,4535	—	1,3	—	7,96	7,96
5	8,1	196	1,4541	—	2,2	0,18	97,8	7,92
6	8,0	197	1,4547	—	2,2	0,18	97,8	7,82
7	8,1	198	1,4552	—	2,6	0,21	97,4	7,89
8	8,0	199	1,4574	—9,9	5,2	0,42	94,8	7,58
9	8,1	200	—	0,5	7,4	0,60	92,6	7,50
10	8,2	200,5	—	7,4	10,1	0,82	89,9	7,38
11	8,1	201	—	13,5	12,5	1,01	87,5	7,09
12	8,1	202	—	15,2	13,2	1,07	86,8	7,03
13	8,2	202,5	—	18,5	14,1	1,15	85,9	7,05
14	8,1	203	—	25,6	18,3	1,48	84,7	6,62
15	8,1	204	—	27,8	19,8	1,60	80,2	6,50
16	8,2	205	—	32,7	23,4	1,91	76,6	6,29
17	8,1	206	—	37,3	27,2	2,20	72,8	5,90
18	8,1	206,5	—	39,4	29,3	2,37	70,7	5,73
19	8,0	207	—	42,1	31,8	2,54	69,2	5,46
20	8,2	207,5	—	42,9	32,4	2,67	67,4	5,53
21	8,1	208	—	44,4	34,0	2,75	66,0	5,35
22	8,2	208	—	44,6	34,3	2,81	65,7	5,39
23	8,1	208,5	—	45,8	35,2	2,85	64,8	5,25
24	8,2	209	—	46,8	36,4	2,98	63,6	5,22
25	8,1	210	—	49,6	39,7	3,21	60,3	4,89
26	8,1	210,5	—	50,4	40,5	3,28	59,5	4,82
27	8,1	211	—	51,8	42,0	3,40	58,0	4,20
28	8,1	211	—	52,0	42,9	3,47	57,1	4,63
29	8,1	211,5	—	53,7	45,3	3,67	54,7	4,43
30	8,1	212	—	55,8	48,4	3,92	51,6	4,18
31	8,2	213	—	58,7	52,7	4,32	47,3	3,88
32	8,1	213,5	—	60,3	56,0	4,53	44,0	3,57
33	8,3	214	—	62,2	59,7	4,96	40,3	3,34
34	8,1	214	—	63,5	62,5	5,07	37,5	3,03
35	8,1	214,5	—	65,0	65,3	5,29	34,7	2,81
36	8,1	214,5	—	65,2	65,6	5,32	34,4	2,78
37	8,1	215	—	66,0	67,0	5,43	33,0	2,67
38	8,1	215,5	—	67,1	70,4	5,71	29,6	2,39
39	8,2	215,5	—	66,9	69,2	5,68	30,8	2,52
40	8,1	215,5	—	67,0	70,3	5,70	29,7	2,40
41	8,1	215,5	—	67,8	71,1	5,76	28,9	2,34
42	8,1	216	—	68,6	72,4	5,87	27,6	2,23
43	8,1	216	—	69,0	73,0	5,92	27,0	2,18
44	8,1	216	—	69,3	73,9	5,99	26,1	2,11
45	8,1	216	—	69,0	73,3	5,94	26,7	2,16
46	8,1	216	—	69,2	73,7	5,97	26,3	2,13
47	8,2	216,5	—	69,8	74,6	6,12	25,4	2,08
48	8,1	216,5	—	70,2	75,3	6,10	24,7	2,00
49	8,1	217	—	71,5	77,4	6,27	22,6	1,83
50	8,1	217	—	71,7	77,9	6,31	22,1	1,79
51	8,2	217,5	—	72,4	80,2	6,58	19,8	1,62
52	8,2	217,5	—	72,6	80,6	6,61	19,4	1,59
53	8,1	217,5	—	73,7	84,4	6,84	15,6	1,26
54	8,1	218	—	75,0	86,0	6,97	14,0	1,13
55	8,3	218	—	74,6	85,5	7,10	14,5	1,20
56	8,1	218,5	—	76,1	89,1	7,22	10,9	0,88
57	8,1	218,5	—	75,9	88,8	7,20	11,2	0,90
58	8,1	219	—	75,6	87,6	7,10	12,4	1,00
59	8,1	219	—	73,8	84,5	6,85	15,5	1,25
60	8,2	219,5	—	66,6	68,4	5,61	31,6	2,59
61	8,2	220	—	58,0	52,1	4,28	47,9	3,94
62	8,1	221	—	52,9	43,7	3,54	56,3	4,56
63	8,1	222	—	43,5	33,3	2,70	66,7	5,40
64	8,1	224	—	23,5	16,9	1,37	83,1	6,53
65	8,1	226	—	3,2	8,4	0,68	91,6	7,46
66	8,2	227	1,4709	—10,0	5,1	0,42	94,9	7,78
67	8,2	228	1,4654	—	2,5	0,21	97,5	7,94
68	8,2	229	1,4634	—	0,7	0,06	99,3	8,14
69	8,1	229	1,4617	—	—	—	—	8,1
70	8,1	230	1,4619	—	—	—	—	8,1
71	8,1	231	1,4623	—	—	—	—	8,1
72	8,1	232	1,4635	—	—	—	—	8,1
73	8,2	234	1,4645	—	—	—	—	8,2
74	8,2	235	1,4643	—	—	—	—	8,2
75	8,2	235	1,4662	—	—	—	—	8,1
76	8,1	239	1,4675	—	—	—	—	8,1
77	8,1	240	1,4689	—	—	—	—	8,1
78	6,3	241	1,4698	—	—	—	—	6,3
79	5,2	242	1,4705	—	—	—	—	5,2
80	4,0	243	1,4708	—	—	—	—	4,0
640,5					246,00		394,50	

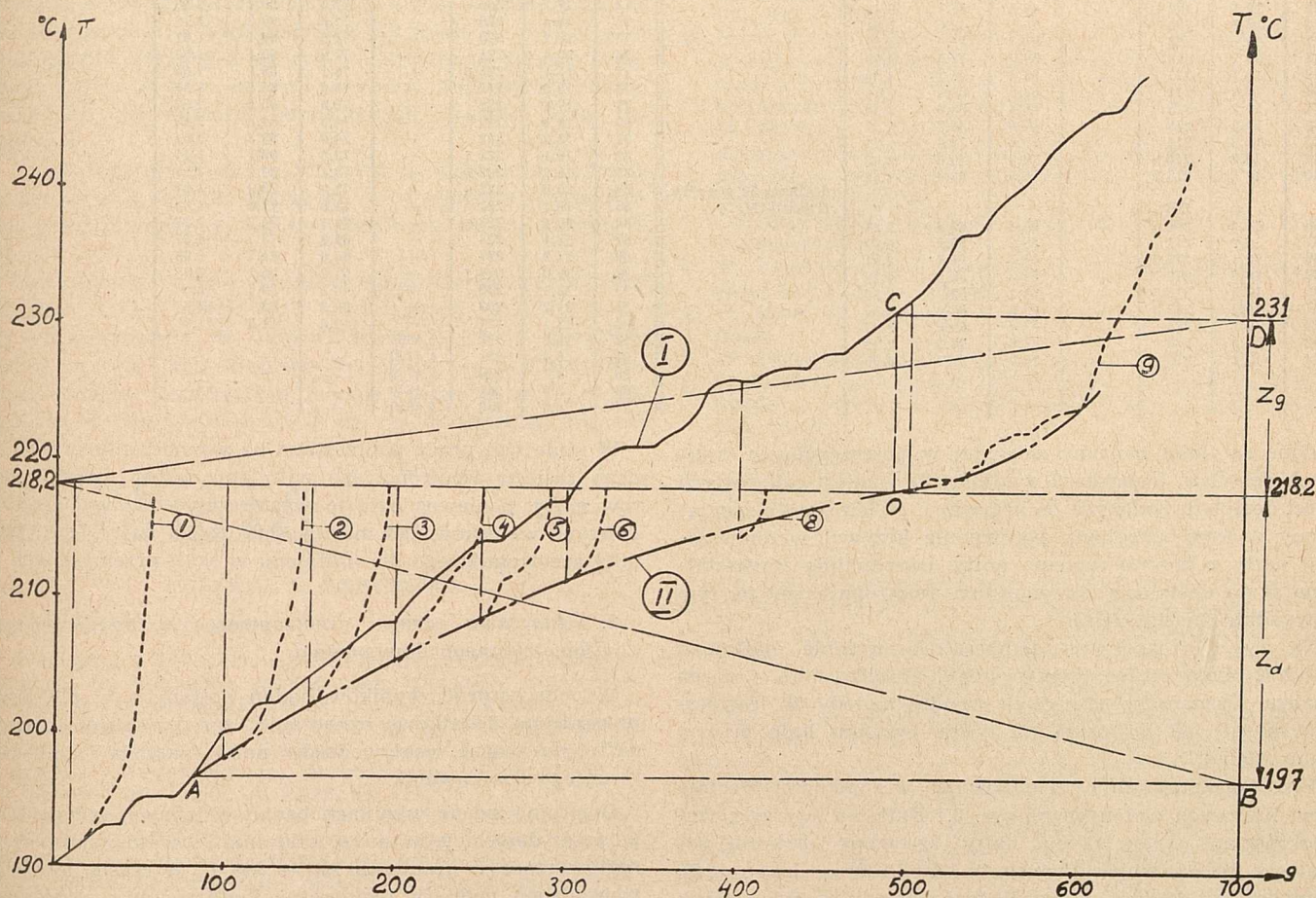
I. Do destylacji użyto — nafty — 403 g
naftalenu — 250 g

II. Otrzymano destylatu — 640,5 g
Straty — 12,5 g
653 g 653 g

Tablica 5

Lp.	Ilość g	Temperatura kondensacji °C	n_D^{20}	Nr frakcji	Lp.	Ilość g	Temperatura kondensacji °C	n_D^{20}	Nr frakcji
1	10	190—191	1,4475	1	33	10	221	1,4590	6
2	10	192	1,4485		34	10	221	1,4590	
3	10	193	1,4490		35	10	221	1,4590	
4	10	193	1,4490		36	10	222	1,4590	7
5	10	195	1,4495		37	10	223	1,4600	
6	10	195	1,4490		38	10	225	1,4610	
7	10	195	1,4490	2	39	10	226	1,4610	
8	10	196	1,4500		40	10	226	1,4620	8
9	10	198	1,4510		41	10	226	1,4620	
10	10	200	1,4550		42	10	227	1,4620	
11	10	200	1,4550		43	10	227	1,4620	9
12	10	202	1,4560		44	10	227	1,4620	
13	10	202	1,4560	3	45	10	228	1,4630	
14	10	203	1,4560		46	10	228	1,4630	
15	10	204	1,4570		47	10	229	1,4640	10
16	10	206	1,4570		48	10	230	1,4640	
17	10	206	1,4570		49	10	231	1,4640	
18	10	207	1,4570		50	10	232	1,4640	
19	10	208	1,4570	4	51	10	233	1,4640	9
20	10	208	1,4570		52	10	235	1,4640	
21	10	210	1,4570		53	10	237	1,4650	
22	10	211	1,4570		54	10	237	1,4650	
23	10	212	1,4570		55	10	239	1,4650	10
24	10	213	1,4580		56	10	240	1,4670	
25	10	214	1,4580	5	57	10	241	1,4680	
26	10	214	1,4580		58	10	243	1,4680	
27	10	215	1,4580		59	10	244	1,4700	10
28	10	216	1,4580		60	10	245	1,4700	
29	10	217	1,4580		61	10	246	1,4700	
30	10	217	1,4580		62	10	246	1,4700	
31	10	219	1,4590	6	63	10	248	1,4720	10
32	10	220	1,4590		64	10	249	1,4720	

640



I krzywa destylacji nafty
 II hipotetyczna krzywa destylacji nafty, destylującej azeotropowo z naftalenem.
 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 krzywe destylacji nafty „dawkowanej” destyl. — — — — —
 Z_d zasięg azeotropowy dolny naftalenu wobec węglowodorów nafty
 Z_g — — — — — górny — — — — —

Rys. 8.

T a b l i c a 6
Przebieg destylacji naftalenu dawkowanego naftą

Lp.	Ilość g	Temp. kondens. °C	n _D ²⁰	Temp. zaniku krystal. °C	Zawartość		U w a g i	Lp.	Ilość g	Temp. kondens. °C	n _D ²⁰	Temp. zaniku krystal. °C	Zawartość		U w a g i
					naft. %	nafty g							naft. %	nafty g	
	p	190					dodano 50 g nafty, frakcja Nr 1		p	211					dodano 50 g nafty, frakcja Nr 6
1	10,3	193	1,4480	—	—	10,3		45	10,1	211,5	—	59,5	49,8	5,08	
2	10,1	195	1,4498	—	—	10,1		46	10,1	212	—	65,0	56,0	4,45	
3	10,2	197	1,4510	—	—	10,2		47	10,1	213	—	65,5	62,6	3,84	
4	10,1	201	—	51,2	41,2	5,95		48	10,1	214	—	67,8	70,9	3,01	
5	10,1	208	—	55,5	46,8	5,40		49	10,1	215,5	—	72,0	78,7	2,23	
6	10,1	213	—	65,3	64,7	3,47		50	10,2	216,5	—	74,0	82,4	1,96	
7	10,1	215	—	69,1	73,5	2,58		51	10,1	217	—	77,9	93,2	0,78	
8	10,1	217	—	77,1	90,2	1,00		52	10,0	217,5	—	78,9	98,1	0,19	
								53	10,0	218	—	79,1	98,6	0,14	
	p	198					dodano 50 g nafty, frakcja Nr 2		p	214,5					dodano 50 g nafty, frakcja Nr 8
9	10,2	198,5	1,4590	—	3,0	9,9		54	10,1	215,0	—	61,5	56,4	4,41	
10	10,2	199,5	—	52,1	42,5	5,86		55	10,2	215,5	—	63,5	61,4	3,94	
11	10,3	202	—	53,2	44,0	5,77		56	10,1	216	—	68,2	71,3	2,90	
12	10,1	206	—	55,7	46,9	5,37		57	10,1	216,5	—	72,3	79,2	2,10	
12	10,3	208	—	58,5	51,3	5,02		58	10,2	217	—	75,8	86,8	1,45	
13	10,2	211	—	68,0	71,2	2,94		59	10,2	217,5	—	77,1	90,2	1,00	
14	10,2	214,5	—	72,5	79,3	2,12		60	10,2	218,0	—	79,0	98,4	0,17	
15	10,2	217,5	—	78,0	92,5	0,77			p	218					dodano 50 g nafty, frakcja Nr 9
16	10,1	203	—	43,4	33,3	6,74		61	10,2	218,0	—	68,2	71,3	2,93	
17	10,1	205	—	46,0	36,0	6,40		62	10,2	218,5	—	69,4	73,4	2,72	
18	10,3	206	—	56,2	48,2	5,34		63	10,3	219,0	—	70,7	75,4	2,54	
19	10,2	208	—	60,3	54,6	4,65		64	10,4	219,0	—	73,1	80,2	2,06	
20	10,3	210	—	63,4	61,4	3,98		65	22,1	219,0	—	74,0	83,3	3,70	
21	10,1	212	—	65,8	65,3	3,51		66	13,0	219,0	—	74,1	83,9	2,10	
22	10,1	213	—	69,0	72,8	2,75		67	15,0	219	—	74,5	84,4	2,34	
23	10,1	216	—	71,3	77,8	2,25		68	18,0	219	—	75,0	85,6	2,60	
24	10,1	218	—	78,4	93,2	0,69		69	19,0	219	—	75,8	86,8	2,51	
	p	205					dodano 50 g nafty, frakcja Nr 4	70	18,0	219	—	76,8	89,8	1,84	
25	10,1	206	—	46,5	36,1	6,46		71	15,2	219	—	77,0	90,1	1,51	
26	10,1	208	—	52,1	42,5	5,81		72	16,1	220	—	77,0	90,1	1,60	
27	10,1	210	—	58,3	51,0	4,95		73	17,2	220	—	77,3	90,4	1,66	
28	10,1	210	—	59,0	52,6	4,79		74	18,4	220	—	77,2	90,3	1,79	
29	10,1	211	—	60,5	54,7	4,58		75	18,2	220	—	77,0	90,1	1,81	
30	10,1	212	—	64,2	62,9	3,76		76	15,4	221	—	77,0	90,1	1,53	
31	10,1	213	—	66,4	65,8	3,46		77	15,1	221,5	—	76,1	89,1	1,65	
32	10,2	213	—	67,0	68,5	3,22		78	18,2	221,5	—	75,2	85,9	2,57	
33	10,2	214	—	69,5	73,4	2,72		79	17,8	222	—	75,0	85,6	2,57	
34	10,2	216	—	72,8	79,6	2,08		80	19,0	222	—	74,8	84,8	2,89	
35	10,3	217,5	—	78,9	93,9	2,63		81	18,2	222	—	74,0	83,3	3,04	
	p	208					dodano 50 g nafty, frakcja Nr 5	82	16,1	222,5	—	73,6	80,7	3,11	
36	10,1	209,5	—	56,4	48,4	5,21		83	16,2	222,5	—	73,1	80,2	3,21	
37	10,2	211	—	59,2	56,8	4,41		84	20,6	222,5	—	72,3	79,3	4,27	
38	10,1	211,5	—	61,5	56,4	4,41		85	18,1	223	—	71,0	77,6	4,06	
39	10,2	212	—	62,6	58,9	4,20		86	20,1	223,5	—	70,1	74,3	5,17	
40	10,3	212,5	—	64,1	62,7	3,85		87	18,1	224	—	69,2	73,1	4,87	
41	10,2	213	—	65,6	65,2	3,55		88	17,2	224	—	65,0	64,7	6,08	
42	10,1	214	—	67,7	70,8	2,95		89	19,0	224,5	—	61,2	56,1	8,35	
43	10,2	216	—	71,8	78,3	2,22		90	18,1	229	—	46,5	36,7	11,5	
44	10,2	218	—	79,0	98,4	0,20		91	21,2	233	—	30,3	22,1	16,5	
								92	13,1	237	—	12,8	11,2	11,6	
								93	18,2	238	1,4890	—	—	—	
								94	6,4	239	1,4790	—	—	—	
								95	4,1	240	1,4730	—	—	—	
								96	3,0	241	1,4670	—	—	—	
								97	2,0	243	1,4650	—	—	—	

podane są ilości benzyny zawartej w poszczególnych frakcjach destylatu (rubryka 9 w tablicy 4), zamiast całkowitych ilości destylatu podanych na krzywej 1. W ten sposób sporządzony wykres umożliwia porównanie krzywej wrzenia samej nafty z krzywą wrzenia nafty, ewentualnie zniekształconą przez destylację z czynnikiem azeotropującym (w tym przypadku z naftalenem).

Na rys. 7 oznaczono temperaturę wrzenia naftalenu (218,2°C) linią poziomą przerywaną; granicę dolną i górną zasięgu wyznaczono graficznie według metody W. Świętosławskiego, jak wskazują na tymże rysunku linie przerywane AB i CD.

Przebieg krzywych 1 i 2 odpowiada w zupełności przebiegowi krzywych podanych na rys. 2. Naftalen tworzy z węglowodarami użytej frakcji nafty azeotropy dodatnie począwszy już od temperatury około 199°C (obszar I na rys. 7). Temperatura ta jest w przybliżeniu dolną granicą zasięgu azeotropowego. Górną granicą zasięgu będzie w przybliżeniu temperatura 230,5°C (obszar II na rys. 7). Z węglowodarami o temperaturach wrzenia powyżej 230,5°C naftalen destyluje zeotropowo (począwszy od p. 0 na krzywej 2 w górę). Zasięg dolny (Z_d) naftalenu wobec węglowodorów nafty równa się w przybliżeniu 19°C i jest większy od zasięgu górnego (Z_g), który wynosi w przybliżeniu 12,5°C.

W niniejszej pracy poprzestano na wyznaczeniu przybliżonego zasięgu azeotropowego naftalenu wobec węglowodorów nafty, ponieważ było to wystarczające do wyciągnięcia dalszych wniosków nad możliwością użycia nafty jako czynnika azeotropującego dla naftalenu w skali przemysłowej.

2. Oznaczanie zasięgu azeotropowego naftalenu metodą ebuliometrycznego dawkowania

W celu kontroli wyników badań opisanych w p.1 przeprowadzono dodatkowo oznaczanie zasięgu azeotropowego naftalenu wobec węglowodorów nafty metodą ebuliometrycznego dawkowania.

Opierając się na wynikach badań wstępnych przygotowano przez destylację na dużej kolumnie laboratoryjnej frakcję nafty wrzącą w granicach 190 — 249°C. W czasie destylacji prowadzono pomiary temperatur kondensacji i współczynników refrakcji. Wyniki pomiarów podano w tablicy 5, po czym wykreślono krzywą wrzenia tej frakcji nafty na rys. 8 (krzywa I) podobnie jak to uczyniono poprzednio dla nafty.

Otrzymany destylat podzielono na 10 frakcji, każda po około 80 g. W ten sposób otrzymano frakcję wrzącą w granicach od 4 do 10°C, jak to zaznaczono w tablicy 5, w rubryce „Nr frakcji”. Po przygotowaniu nafty wyspano do kolby de-

stylacyjnej zestawu dużej kolumny laboratoryjnej 500 g naftalenu oraz wiano 50 g pierwszej frakcji nafty i całość poddano destylacji. Stopień deflegmacji i szybkość destylacji zachowano jak podczas destylacji samej nafty.

Mierzono ilości otrzymywanego destylatu, temperatury kondensacji oraz (w zależności od temperatury zaniku kryształów naftalenu w odbieranym destylacie), współczynniki refrakcji albo temperatury zaniku kryształów. Następnie obliczono skład procentowy i wagowy destylatu, podobnie jak miało to miejsce przy uprzednio opisanej destylacji nafty z naftalenem. Destylację prowadzono do momentu osiągnięcia w głowicy kolumny temperatury kondensacji 217 — 218°C, po czym destylację przerywano przestając ogrzewać zestaw kolumny na 10 — 15 minut. Następnie wlewano (dawkowano) przez chłodnicę kolumny do kolby następną frakcję nafty.

Rozpoczynano znów destylację i prowadzono takie same pomiary oraz dokonywano takich samych obliczeń jak podczas destylacji pierwszej frakcji nafty. W ten sposób dawkowano naftalen 9 kolejnymi frakcjami nafty (tablica 5 i 6). Dalsze dodawanie nafty nie było celowe, ponieważ po dodaniu 9 frakcji nie nastąpiło obniżenie temperatury wrzenia.

Wyniki pomiarów i obliczeń destylacji naftalenu dawkowanego naftą podane są w tablicy 6. Na rys. 8 wykreślono krzywe charakteryzujące przebieg destylacji naftalenu z kolejno dodawanymi frakcjami nafty. Krzywe te wykreślono w odniesieniu do ilości nafty (wyrażonej w g) zawartej w poszczególnych próbkach destylatu, a nie w odniesieniu do całości destylatu, a więc podobnie jak miało to miejsce przy wykreślaniu krzywej 2 na rys. 7. Otrzymane krzywe oznaczono na rys. 8 tymi samymi liczbami kolejnymi, jakimi oznaczone są numery odpowiednich frakcji nafty na tablicy 5.

Punkty odpowiadające najniższym temperaturom wrzenia na krzywych 1, 2, 3 itd. połączono (z uwzględnieniem odchyłań) przez interpolację i w ten sposób otrzymano krzywą II (rys. 8).

Hipotetyczna krzywa II charakteryzować będzie przebieg destylacji takiej frakcji nafty z naftalenem, w której byłyby reprezentowane w odpowiednich ilościach wszystkie człony szeregu homologicznego węglowodorów tworzące azeotropy dodatnie z naftalenem. A więc krzywa II na rys. 8 odpowiada w zasadzie krzywej 2 na rys. 7. Przebieg krzywej

II (rys. 8) byłby tym bardziej zbliżony do idealnego, im więcej razy naftalen byłby dawkowany frakcjami nafty o jak największych granicach temperatur wrzenia. W oznaczonym przypadku krzywa II ma przebieg niewątpliwie odbiegający daleko od idealnego i dlatego może stanowić jedynie wytyczną do przybliżonego wyznaczenia zasięgu azeotropowego naftalenu.

Na rys. 8 zaznaczono temperaturę wrzenia naftalenu, a następnie wyznaczono dolną i górną granicę zasięgu azeotropowego naftalenu wobec węglowodorów nafty, podobnie jak to podano w p. 1, korzystając z pomocniczej krzywej 2.

Z wymienionego wykresu wynika, że temperatura 197°C stanowi przybliżoną dolną granicę, a temperatura 231°C — przybliżoną górną granicę zasięgu azeotropowego naftalenu wobec węglowodorów nafty. Jak widać, zasięg azeotropowy naftalenu wyznaczony metodą ebuliometrycznego dawkowania jest nieco większy (1,5°C) od zasięgu azeotropowego wyznaczonego metodą destylacji.

Nie jest celem niniejszej pracy dochodzenie, w której metodzie uzyskano dokładniejsze wyniki. Dla dalszej serii doświadczeń wystarczy stwierdzenie, że naftalen tworzy azeotropy dodatnie z frakcjami nafty oświetleniowej w granicach około 200—230°C. Dlatego też do następnych badań używano frakcji nafty wrzących od około 200°C do około 235°C.

L i t e r a t u r a

1. W. Świętosławski i A. Orszagh, *Roczniki Chemii*, **25**, 381, 392 (1951)
2. H. Najberg, „Metoda dawkowania w zastosowaniu do wykrywania azeotropów czteroskładnikowych utworzonych z benzenu, etanolu, wody i składników benzyny wąskofrakcyjnej” — praca na stopień magistra — rękopis. M. Najberg „Możliwości tworzenia azeotropów czteroskładnikowych przez toluen, etanol, wodę i węglowodory zawarte w benzynie wąskofrakcyjnej 80—120” — praca na stopień magistra — rękopis. Obydwie prace wykonane pod kierunkiem prof. dr W. Świętosławskiego.
3. W. Świętosławski i J. Anderson „Badania nad oczyszczaniem naftalenu — rękopis.
4. W. Mair i H. Streiff, *J. Res. nat. Bur. Standards*, **24**, 395 (1940)
5. W. Świętosławski, *Roczniki Chemii*, **10**, 472 (1930)
6. T. Penkala „Oczyszczanie naftalenu”, — praca na stopień magistra wykonana pod kierunkiem prof. dr W. Świętosławskiego.

ZE ŚWIATA

PRACE A. E. ARBUZOWA

Usp. Chim. **20**, 521, (1951)

W związku z 75-leciem urodzin znanego chemika radzieckiego A. E. Arbuzowa zamieszczamy poniżej streszczenie referatu na temat organicznych pochodnych kwasów fosforu ogłoszonego przez tegoż uczonoego na wspólnym posiedzeniu Leningradzkiego Oddziału Wszechzwiązkowego Towarzystwa Chemicznego im. Mendelejewa i Leningradzkiego Uniwersytetu im. A. A. Żdanowa.

W pierwszym etapie swych prac autor ustalił, że jednochlorowcowe sole miedzi (chloru, bromu i jodu) dają ze związkami zawierającymi fosfor trójwartościowy (a w pierwszym rzędzie ze związkami organicznymi z fosforem trójwartościowym) piękne kryształy związków kompleksowych. W ten sposób zostało rozstrzygnięte zagadnienie budowy kwasu fosforowego, który na podstawie powyższej reakcji zaliczony został do pochodnych pięciowartościowego fosforu.

Do wczesnych prac autora należy również reakcja izomeryzacji organicznych pochodnych trójwartościowego fosforu w pochodne pięciowartościowego fosforu.

Późniejsze nieco prace autora dotyczyły dziedziny mechanizmu katalitycznych procesów zachodzących w związku

z powyższą izomeryzacją i były tematem jego pracy doktorkiej. Ogólnie można stwierdzić, że autorowi udało się dowiedzieć, że reakcje izomeryzacji pochodnych trójwartościowego fosforu w pochodne pięciowartościowego fosforu zachodzą z powstawaniem produktów przejściowych, aczkolwiek wydzielić takich produktów autor nie zdołał.

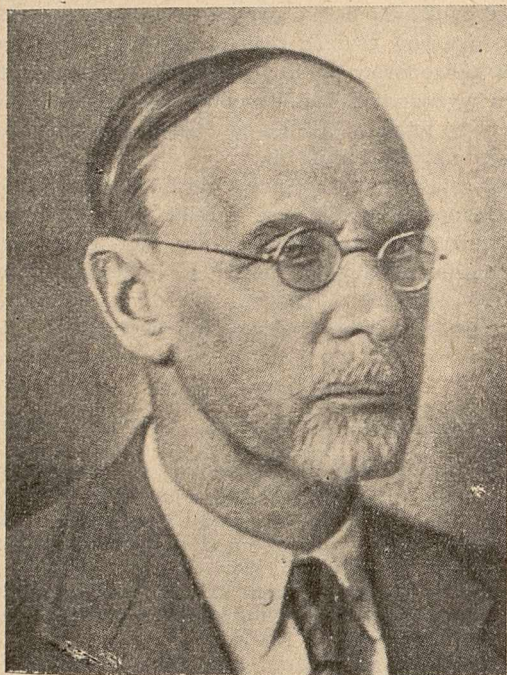
Wraz z rozstrzygnięciem budowy kwasu fosforowego powstało zagadnienie możliwości istnienia tautomerii dla kwasu fosforowego i jego kwaśnych ekstraktów. Ważne to zagadnienie została podjęta po raz pierwszy przez polskiego chemika T. Miłobędzkiego w r. 1904.

Autor zastosował fizykochemiczne metody badawcze i również uwzględnił ważną w tym przypadku czystość badanych preparatów chemicznych. Na razie jednak pomiary wielkości refrakcji atomowej fosforu w różnych związkach fosforoorganicznych i również oznaczanie momentów dipolowych w takich związkach pozwoliły co prawda wyciągnąć szereg cennych wniosków, jednak nie wykazały istnienia dwóch postaci tautomerycznych kwasów dwualkifosforowych.

Dopiero badania budowy tych kwasów metodą kombinowanego rozproszenia światła pozwoliły ustalić istnienie 2 tautomerycznych postaci tych kwasów z przewagą postaci z fosforem pięciowartościowym.

W wyniku licznych prac badawczych autora okazało się, że organiczne pochodne trójwartościowego fosforu zawierające przynajmniej jedną grupę estrową pod działaniem różnych związków organicznych o jednym chlorowcu wymiennym mogą przechodzić w postać pięciowartościową zawierającą wiązanie węgiel-fosfor z wydzieleniem halogenku alkilowego. Przegrupowania tego rodzaju otrzymały nazwę przegrupowań Arbuzowa i zostały dokonane również dla organicznych związków krzemu, cyny, arsenu itd, przy czym powstały odpowiednie wiązania krzem-fosfor, cyna-fosfor, arsen-fosfor itd.

W toku dalszych prac można było przeprowadzić analogię między zjawiskami tautomerii związków węglowych, azotowych i zawierających fosfor.



Do bardzo znamienitych prac A. E. Arbuzowa należą prace związane z otrzymywaniem wolnych rodników. Udowodniono, że wszystkie sole alkaliczne kwasów dwualkilofosforowych (czyli sole Li, Na, K, Rb, Cs) dają przez reakcję z bromkami trójarylometylu wolne rodniki. Reakcja ta zachodzi w sposób tak łatwy i prosty, że otrzymywanie i własności wolnych rodników mogą być demonstrowane przed dużym audytorium.

W związku z otrzymywaniem wolnych rodników powstało zagadnienie ustalenia budowy reszty kwasu dwualkilofosforowego zawierającej fosfor. Przypuszczenie że w produktach reakcji zawarty jest ester kwasu podfosforowego potwierdzone zostało dopiero po otrzymaniu w szeregu badań tych estrów w postaci czystej i zbadaniu ich bardzo ciekawych własności chemicznych.

Z innych związków fosforoorganicznych zostały również otrzymane estry kwasu pirofosforowego i estry kwasu pirofosforowego. Prace z dziedziny praktycznego zastosowania tych związków i ich pochodnych prowadzone były głównie w Chemicznym Instytucie Kazańskiego Oddziału Akademii Nauk ZSRR. Estry kwasu pirofosforowego należą do związków b. reaktywnych. Można je uważać za bezwodniki kwasów dwualkilofosforowych i porównywać formalnie ich własności z własnościami bezwodników kwasów karbonowych np. z bezwodnikiem kw. octowego. Odmienne jednak reakcja tych związków na działanie wody i kwasów wskazuje na to, że analogia ta jest nieznaczna. Jednowodorotlenowe alkohole, glikole i gliceryny reagują energicznie z estrami kw. pirofosforowego.

Zbadane również zostały przez autora mieszane alkileno-cykliczne estry kwasu fosforowego, w których ugrupowanie cykliczne tworzą glikole o różnej budowie.

Pierwszymi zbadanymi estrami pierścieniowymi były estry o pirokatechinowym pierścieniu.

A. E. Arbuzowa interesowało poza tym zagadnienie trwałości pierścieni w związkach fosforoorganicznych. Na podstawie obszernego materiału doświadczalnego ustalono, że pierścienie w tych związkach są mniej więcej tak trwałe,

jak pierścienie węglowe lub pierścienie związków heterocyklicznych.

Dodać jeszcze należy, że dużo uwagi poświęcił autor wypracowaniu zadowalającej metody otrzymywania etylowego estru kwasu pirofosforowego (czterocyklopirofosforanu).

Zainteresowania autora dla związków organicznych fosforu zapoczątkowane zostały przed 50 laty podczas studiowania pracy D. I. Mendelejewa: „Podstawy chemii” i, jak stwierdza to sam autor, „nasienie rzucone w swoim czasie przez Mendelejewa wydało obfity plon”.

PRZEMYSŁOWE ZWIĄZKI FLUORU

J. O. Hendericks, *Ind. Engng. Chem.* 45, 99 (1953)

Postęp techniczny w produkcji związków fluorowych hamował brak prostej i ekonomicznej metody ich otrzymywania. Dostępne technicznie były dotychczas tylko związki mniej skomplikowane i proste polimery, jak np. freony, teflon.

Opracowanie elektrochemicznej metody fluorowania rozszerzyło znacznie asortyment związków fluorowych, które mogą być produkowane na skalę przemysłową.

Freon 22 (CHClF_2) i freon 113 ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$) prowadzą do monomerów dwóch głównych grup przemysłowych tworzyw fluorowych: do C_2F_2 — monomeru teflonu oraz do C_2ClF_3 — monomeru Kel-F lub fluorotenu. Tworzywa te są odporne na dymiący kwas azotowy, wodę królewską, wytrzymują stałe działanie powietrza w temperaturze 200°C , nie absorbują wody, są nierozpuszczalne w znanych rozpuszczalnikach, powierzchnia ich jest mało zwilżalna, posiadają bardzo wysoki punkt mięknienia, niski punkt kruchości i odznaczają się niską stałą dielektryczną.

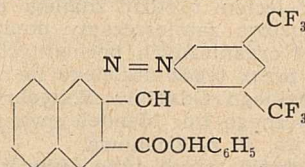
Czterofluorometan, perfluoroetan, perfluoropropan i perfluoroczterohydrofuran ze względu na swą stabilność, niepalność i wysoką gęstość mogą być stosowane jako osłona gazowa nad silnie palnymi cieczami dla zabezpieczenia od dostępu powietrza.

Bromotrójfluorometan wykazał wyjątkowo korzystne własności jako środek gaśniczy. Gaz ten sam przez się nie jest toksyczny, a produkty jego rozkładu wykazują niski stopień toksyczności. Zastosowanie gazów fluorowanych (freonów) w chłodnictwie było już wielokrotnie omawiane. Znajdują one również szerokie zastosowanie w charakterze dielektryków i do innych celów w elektro-technice.

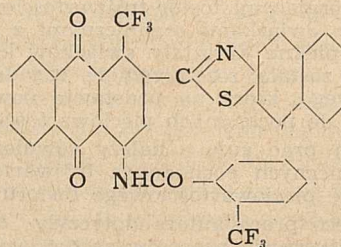
Polimeryzacja chlorotrójfluoroetyleny może być w ten sposób regulowana, aby otrzymać polimery ciekłe o mniejszym ciężarze cząsteczkowym stosowane jako smary w motorach elektrycznych i innych ruchomych częściach maszyn.

Ciecze, jak trzeciorzędowe perfluoroaminy typu $(\text{CF}_3)_3\text{N}$ oraz perfluoroetery typu $(\text{CF}_3)_2\text{O}$ są trwałe do temperatury ponad 400°C . Ich cenne, niespotykane u innych substancji własności, jak niska stała dielektryczna, wysoka odporność termiczna, niepalność, niski stopień utraty mocy (elektrycznej), odporność na wielokrotne wyładowania elektryczne zapewniają im szerokie specjalne zastosowanie w elektrotechnice, telekomunikacji itp., gdzie również nie bez znaczenia jest fakt, że substancje te nie powodują absolutnie korozji.

Barwniki zawierające grupy CF_3 , jak czerwien naftolowa AS:



czy barwnik kadziowy błękit indantrenowy CLB:



odznaczają się dużą szybkością barwienia i trwałością wybarwień.

Jako leki stosowane są dotychczas związki zawierające tylko 1 lub 2 atomy fluoru, np. fluorotyrozyna $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{F}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ stosowana przy zaburze-

NH_2

niach tarczycy.

Z insektycydów fluorowych stosuje się jednofluorooctan sodu (rodentycyd 1080) oraz dwufluorodwufenylo-trójchloroetan (DFDT), dwufluorowy analog DDT znacznie skuteczniejszy przeciw muchom i pluskwom: związek ten jest jednak bardziej lotny, co stanowi jego wadę.

Metoda elektrochemicznego fluorowania otrzymano kwas trójfluorooctowy. Metoda ta ma specjalne znaczenie przy otrzymywaniu wyższych kwasów, gdyż reakcja zachodzi zasadniczo w jednym etapie i pozwala na otrzymanie określonego perfluorokwasu, gdy inne metody prowadziły do mieszaniny homologów.

Perfluorokwasy odznaczają się zdolnością obniżania napięcia powierzchniowego wody w stopniu znacznie większym niż jakakolwiek ze znanych substancji. Obniżają również napięcie powierzchniowe wszystkich odczynni-

ków. Stąd ich zastosowanie jako emulgatorów, zwilżaczy itp. Odznaczają się niespotykaną trwałością chemiczną — są odporne na dymiący kwas azotowy i 90% perhydrol.

Z perfluorokwasów można otrzymywać bezwodniki, chlorki kwasów, estry, sole, amidy i nitryle przy zastosowaniu normalnych metod. Estry winylowe otrzymuje się z acetyleny i odpowiedniego perhydrokwasu. Są to monomery, które ulegają łatwo polimeryzacji i dają bezbarwne przezroczyste żywice termoplastyczne nadające się do przygotowywania błon trwałych na światło dzienne, odpornych na wodę i niepalnych.

Perfluoroolefiny prowadzą do szeregu ciekawych produktów addycyjnych. Z alkoholami dają estry, które stanowią jedyne w swoim rodzaju rozpuszczalniki odpowiednie zarówno dla węglowodorów jak dla produktów perfluorowanych.

Wprowadzenie większej ilości atomów fluoru do cząsteczki organicznej prowadzi więc do otrzymania produktów o wyjątkowych, niezwykłych i korzystnych właściwościach. Wadę ich główną stanowi w tej chwili ich wysoka cena, co może się zmienić w miarę postępu technicznego w metodach ich otrzymywania.

KRONIKA

REFERAT DR R. L. M. SYNGE wygłoszony w PAN

Dnia 26.IX. ub. roku na zaproszenie PAN został wygłoszony w Warszawie przez dr R. L. M. Synge referat pt. „Zasady chromatografii”. Dr Synge otrzymał w roku 1952 nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za prace badawcze z zakresu chromatografii rozdzielczej. W prasie szwedzkiej prof. A. Tiselius (zdobywca nagrody Nobla za rok 1948) wyraża się o dr Synge jako o człowieku, który „wydaje się posiadać specjalny dar dokonywania wielkich odkryć przy pomocy małych środków”.

Poniżej podajemy streszczenie referatu wygłoszonego przez tego uczonego.

Referat podkreśla, iż praktyczna strona zagadnienia dobrze jest znana, natomiast mało opracowane są fizyczne i fizykochemiczne podstawy procesu chromatograficznego.

Omówiona została wielka zdolność rozdzielcza chromatogramów w porównaniu z kolumnami frakcjonującymi i aparatami do ekstrakowania cieczy płynami.

Metody chromatografii zostały wg Tiseliusa sklasyfikowane w sposób następujący:

1. Wywoływanie przez elucję zastosowane po raz pierwszy przez Cwieta, odpowiednie dla substancji trudniejszych do rozdzielania.
2. Analiza frontalna — metoda szeroko stosowana w procesach przemysłowych, znana także jako „metoda pasemkowa” przy zmiekczeniu wody, odbarwianiu węglem aktywnym, oczyszczaniu gazów itp.
3. Wywoływanie przez przemieszczenie. Są możliwości zastosowania tej metody w skali przemysłowej, szczególnie w przypadku, gdy chodzi o bardziej wartościowe materiały chemiczne.
4. Zasada przemieszczenia za pomocą nośników (Carrier displacement) znalazła duże zastosowanie w chromatografii dopiero po opracowaniu teoretycznej podbudowy procesowi.

Podział powyższy nie ujmuje zjawisk natury fizycznej i fizykochemicznej, jak adsorpcja zachodząca na powierzchni ciał stałych, rozdział między fazami płynnymi, wymiana jonowa itd. Referent uważa za wskazane przyjęcie raczej dla chromatogramów terminologii proponowanej przez Moora i Steina, uwzględniającej stany fizyczne ruchomej i stałej fazy (chromatografia ciekła — stała, ciekła — ciekła, ciekła — żel, gazowa — stała, gazowa — ciekła itp.). Referent zaznacza, że chromatografia dała na ogół dobre wyniki w zastosowaniu do rozdzielania związków o niskim ciężarze cząsteczkowym. Rozdzielanie przy pomocy chromatografii substancji o większej cząsteczce napotyka między innymi na następujące trudności:

1. Przy wzrastającej masie cząsteczkowej trudniej jest dobrać taki system dwufazowy, w którym następowałoby mniej więcej równomierne rozdzielanie między obie fazy dużych cząsteczek. Nadają się w tym przypadku raczej systemy wieloskładnikowe.

2. Liczne adsorbenty i sorbenty nadające się do chromatografii małych cząsteczek posiadają zbyt małe pory dla substancji o większej drobinie.

Trudności te częściowo zostały opanowane przez zastosowanie takich metod, jak np. adsorpcja wysalająca i należy przypuszczać, że przy pomocy chromatografii będzie można również rozdzielać substancje o cząsteczce większej.

KONFERENCJA W SPRAWIE PRODUKTÓW UBOCZNYCH PRZEMYSŁU CELULOZOWO-PAPIERNICZEGO

W dniach 28 i 29 listopada ub. roku odbyła się w Łodzi konferencja w sprawie produktów ubocznych przemysłu celulozowego - papierniczego zorganizowana przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Papierniczego oraz Instytut Celulozowy - Papierniczy.

Była to pierwsza w Polsce konferencja naukowo - techniczna, której zadaniem było omówienie całokształtu zagadnień związanych z poznaniem i dotychczasowym wykorzystaniem produktów odpadkowych oraz przyjęcie wytycznych dotyczących racjonalnej gospodarki tymi produktami.

W konferencji wzięli udział przedstawiciele Państwowej Komisji Planowania Gospodarczego, zainteresowanych resortów gospodarczych, wyższych uczelni, badawczych instytutów przemysłowych oraz inżynierowie, technicy i racjonalizatorzy przemysłu celulozowego. W czasie dwudniowych obrad, w których uczestniczyło ogółem 92 osoby, wygłoszono 24 referaty i komunikaty oraz przeprowadzono ożywioną dyskusję, w wyniku której sformułowano ogólne wnioski.

Wykorzystanie produktów ubocznych otrzymywanych przy przerobieniu drewna na masę celulozową jest w chwili obecnej kluczowym zagadnieniem przemysłu celulozowego - papierniczego. Racjonalne rozwiązanie tego problemu pozwoli z jednej strony na pełne wykorzystanie rezerw surowcowych, z drugiej — na zmniejszenie uciążliwości produktów ubocznych dla gospodarki wodnej w skali ogólnokrajowej.

O ogromnej ilości produktów ubocznych świadczy fakt, że deficytowy w Polsce surowiec — drewno jest wykorzystywany zaledwie w 50%. Pozostałe 50% stanowią produkty niecelulozowe, których cała niemal ilość spuszcza się do rzek zanieczyszczając je w znacznym stopniu.

Duży wzrost produkcji mas celulozowych i fakt prowadzenia jednocześnie oszczędnej gospodarki drewnem wskazują na konieczność wykorzystania wszystkich jego składników.

Ponieważ jest to zagadnienie aktualne nie tylko u nas, notuje się jako zjawisko powszechne wzmógł się wysiłek w kierunku poznania i znalezienia zastosowań dla produktów ubocznych, otrzymywanych przy produkcji celulozy. Przemysł kapitalistyczny szuka rozwiązań drogą chaotycznych prób. Odmienne jest stanowisko uczonych radzieckich, którzy prowadząc systematyczne badania, dążą do ustalenia naukowych podstaw nowego technologicznego procesu

przeróbki chemicznej drewna, pozwalającego na uzyskanie wszystkich jego składników jako jednakowo cennych produktów.

Uwzględniając powyższe fakty zebrani na konferencji stwierdzili, że wobec jednostronnego wykorzystywania drewna przez przemysł celulozowy, konieczne jest podjęcie prac nad wyzyskaniem wszystkich składników drewna, a do czasu opracowania na skalę techniczną procesów związanych z powyższym zagadnieniem należy wyjaśnić możliwości najbardziej racjonalnego wykorzystania poługów dla różnych gałęzi przemysłu chemicznego.

Z pierwszego z tych zagadnień przedyskutowano możliwości podjęcia prac nad wyodrębnianiem i przerobem następujących produktów ubocznych przy otrzymywaniu masy celulozowej: ligniny, cukrów, smołu, terpentyny siarczanowej i cymolu. Omówiono konieczność wprowadzenia do techniki opracowanych już procesów jak i podjęcia badań nad dalszymi metodami wyodrębniania i przerobu niecelulozowych składników drewna.

Zebrani stwierdzili, że brak w Polsce placówki badawczej pracującej nad budową i chemią ligniny, drugiego pod względem ilości składnika drewna po celulozie. Naczelnym zagadnieniem związanym z wykorzystaniem ligniny jest opracowanie metody uwodornienia ligniny na cykloheksan, surowiec do produkcji włókien syntetycznych. Z produktów będących pochodnymi celulozy należy zbadać możliwości zastosowania waniliny w przemyśle farmaceutycznym (wobec przemysłowego rozwiązania otrzymywania waniliny przez utlenianie związków sulfoligninowych) oraz niecałkowicie zdesulfonowanej ligniny dla przemysłu gumowego i tworzyw sztucznych. Konieczne jest opracowanie metody wyodrębniania kwasów ligninosulfonowych jako produktów wyjściowych dla otrzymywania kationitów i produkcji środków zmniejszających napięcie powierzchniowe.

Heksozy zawarte w ługach posiarczynowych winny być drogą fermentacji przerabiane na alkohol etylowy, który wobec niedoboru w Polsce naturalnych paliw płynnych i syntetycznych zostanie wykorzystany do mieszanek pędnych i syntezy chemicznej.

Opracowano w skali laboratoryjnej z wynikiem pozytywnym metodę otrzymywania drożdży z hydrolizatów pochodzących z wstępnej hydrolizy drewna. Należy przeprowadzić badania nad całkowitą hydrolizą odpadków drzewnych zarówno na alkohol jak i drożdże. Poruszono również konieczność sprawdzenia patentów czeskich i fińskich dotyczących katalitycznej pirogenyzy wywaru pospiarytusowego w kierunku otrzymywania furfuru, poszukiwanego w przemyśle naftowym selektywnego rozpuszczalnika, który może również znaleźć zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych. Zagadnienia związane z zastosowaniem smołu i terpentyny siarczanowej muszą ulec wyjaśnieniu w celu właściwego ich wykorzystania.

Stwierdzono szkodliwość cymolu w procesie warzenia celulozy i ze względu na fakt opracowania urządzeń do usuwania cymolu po ewentualnym ich zainstalowaniu w celulozowniach należy się liczyć z uzyskiem pewnej ilości cymolu, na który zgłasza zapotrzebowanie przemysł farmaceutyczny do przerobu w pierwszym rzędzie na tymol, karwakrol i mentol. Ważnym zagadnieniem jest opracowanie metody produkcji kwasu tereftalowego z p-cymenu i należy kontynuować podjęte w tym kierunku badania.

Drugim kluczowym problemem poruszonym na konferencji było odpowiednie wykorzystanie poługów do czasu pełnego wyzyskania poszczególnych składników drewna. Zebrani stanęli na stanowisku, że spalanie ługów jest w chwili obecnej złem koniecznym. Ługi posiarczynowe należy ze względu na racjonalną gospodarkę wodną usuwać, a nie kierować do rzek, które ulegają w ten sposób zatruciu. Na zateżone ługi zgłasza zapotrzebowanie przemysł hutniczy do brykietów z koncentratów miedzi oraz przemysł odlewniczy i cementowy. Dyskusja wykazała, że istnieje możliwość zastąpienia melasu ługiem w przemyśle ceramicznym oraz możliwość jego stosowania w przemyśle elementów silikatowych jako lepiszcza dla zwiększenia własności wytrzymałościowych. Poza tym ługi zateżone i oczyszczone stanowią produkt wyjściowy do otrzymywania syntetycznych garbników typu rotanin.

Podsumowując osiągnięcia konferencji należy stwierdzić, że pozwoliła ona na zapoznanie obecnych ze znaczeniem i aktualnością problemu wykorzystania odpadków przemysłu celulozowo-papierniczego oraz na przedstawienie wyników dotychczasowych prac badawczych w kierunku utyli-

zacji odpadków. Drugim osiągnięciem jest nadanie kierunku dalszego opracowania zagadnień przez utworzenie szeregu roboczych komisji, w skład których wchodzi przedstawiciele placówek badawczych i zainteresowanych resortów gospodarczych.

KRONIKA ZAGRANICZNA

W początku r.b. Akademia Nauk ZSRR poświęciła ośmiodzinną sesję koordynacji działalności naukowej akademii nauk poszczególnych republik i perspektywom rozwoju badań naukowych w r. 1953. Prezydent Akademii Nauk A. N. Niesmiejjanow podkreślił znaczenie oddzielnych akademii nauk w rozwoju nauki radzieckiej. Przy dwunastu akademiiach w ZSRR skupia się ponad 400 instytutów i innych placówek badawczych. Pracuje w nich wiele setek uczonych, z których liczni wzbogacili naukę odkryciami o światowym znaczeniu. Jeśli chodzi o zdobycze w dziedzinie chemii i nauk pokrewnych, Niesmiejjanow podkreślił następujące osiągnięcia poszczególnych akademii w r. 1952: Ukraińska Akademia Nauk uzyskała nowe dane teoretyczne z badań mechanizmu reakcji z zastosowaniem atomów znaczących; uczeni z Azerbejdżanu osiągnęli szereg udoskonaleń metod wydobywania ropy naftowej, uczeni z Estonii wypracowali nowe metody badań i przerobu paliw z łupków bitumicznych. Łotewska Akademia Nauk dokonała w tym czasie syntezy i uruchomiła produkcję szeregu środków leczniczych. Sprawą badań surowców i bogactw naturalnych była tematem, którym interesowały się i który opracowywały wszystkie ośrodki naukowe w r. 1952.

Doświadczenia i badania w kierunku przemysłowego wykorzystania energii promienistej słońca prowadzone są przez Laboratorium Instytutu Energetycznego Akademii Nauk ZSRR pod kierunkiem M. W. Kiriczewa. Zasadnicze doświadczenia przeprowadza się w Azji Środkowej, gdzie intensywność promieniowania słonecznego odpowiada wartości powyżej 1 miliona dużych kalorii na 1 m². Jakkolwiek rozwiązanie problemu wykorzystania energii słonecznej wymaga jeszcze wielkiego twórczego wysiłku licznych badaczy w ZSRR osiągnięto już pewne pozytywne wyniki. Np. przy budowie Głównego Kanału Turkmenskigo robotnicy posługują się dla swych potrzeb osobistych grzejnikami do wody opartymi na wyzyskiwaniu energii słonecznej zaprojektowanymi przez pracowników wyżej wspomnianej placówki naukowej. Skonstruowano również specjalne reflektory dla zastosowania promieniowań słonecznych do specjalnych celów leczniczych. Istnieją też słoneczne kotły parowe. W Taszkencie zbudowano instalację zaopatrzoną w zwierciadło o średnicy 10 m do produkcji pary na wielką skalę. Ostatnio skonstruowano urządzenie do odsalania słonych wód. Za pomocą kotła ogrzewanego przez promienie słoneczne i aparatury wyparnej można w ciągu 24 godzin odsolić około 1,5 t wody. Ma to kolosalne znaczenie dla rozwoju hodowli bydła w Turkmenii, gdyż pozwoli na założenie dobrych pastwisk na osuszonych i odsalanych terenach. W r. ub. udało się po raz pierwszy otrzymać w ZSRR wielkie ilości sztucznego lodu przy pomocy wielkiej chłodni opartej na wykorzystaniu energii słonecznej.

W r. ub. obchodzono w NRD 450-lecie rocznicę założenia uniwersytetu Halle-Wittenberg, który powstał w r. 1502 w Wittenberg. Uniwersytet przeniesiony w r. 1694 do Halle stał się ośrodkiem oświaty niemieckiej i skupiał w swych kadrach profesorskich najlepsze siły naukowe niemieckie. Z uczelni tej rekrutowali się rzesze przyszłych znanych naukowców niemieckich i cudzoziemskich; między innymi do uczniów tej uczelni należał Łomonosow. W obchodzie 450-lecia brali udział poza przedstawicielami rządu NRD naukowcy z ZSRR, Polski, Czechosłowacji, Rumunii, Węgier i ze wszystkich stron Niemiec, jak również delegaci zakładów pracy w NRD. Na zakończenie uroczystości położono kamień węgielny pod nowy wielki Instytut Chemiczno-Fizyczny.

Otrzymywanie magnezu na wielką skalę techniczną utrudniają jego własności krystalograficzne i chemiczne. Jak podaje „Chemische Technik” metody technicznego otrzymywania tego metalu są specjalnie opracowywane w Bitterfeld. Krzemowe związki magnezu nie nadają się do obróbki. Jako surowce stosowane są przede wszystkim dolomity (CaCO₃·MgCO₃) i magnezyty (MgCO₃), a w NRD specjalnie karna-

lit — $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Możliwa jest również techniczna przeróbka kizerytu (MgSO_4), nie opracowano jej jednak dotychczas technicznie. Z różnych surowców otrzymuje się $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jako produkt odpowiedni do elektrolitycznego otrzymania Mg. Chcąc uniknąć szkodliwego wpływu wody, grup OH i MgO na przebieg elektrolizy, trzeba ten związek dokładnie odwodnić. Odwodnienie do dwuwodnianu nie nasuwa trudności, jednak w wyższych temperaturach chlorek magnezowy hydrolizuje na tlenek magnezu i HCl. Kompletnie odwodnienie metodą Liebiga przez stapianie z chlorkiem amonu jest nieekonomiczne. Rozkładowi hydrolitycznemu zapobiega suszenie w obecności gazowego HCl, są tu jednak duże trudności z aparaturą. Obecność chlorków metali alkalicznych obniża znacznie rozpad hydrolityczny MgCl_2 , gdyż tworzą się tu sole podwójne; poza tym obecność KCl sprzyja elektrolizie stopionego chlorku magnezowego. Wobec tego w NRD odważnia się naturalny karnalit w piecach obrotowych. W następującej elektrolizie bierze udział tylko MgCl_2 , chlorek potasowy tworzy skorupę na powierzchni. Kompletnie bezwodny chlorek magnezowy otrzymuje się w Bitterfeld przez reakcję MgO z węglem i chlorem. Przy prowadzeniu tego egzotermicznego procesu specjalnie trudna jest sprawa regulacji temperatury, względnie szybkości reakcji. MgO otrzymuje się z magnezytu lub przez przeróbkę palonego dolomitu z ługiem pokarnalitowym zawierającym MgCl_2 . Elektroliza chlorku magnezowego zachodzi w ten sposób, że chlor uchodzi jako gaz, a stopiony magnez zbiera się na powierzchni elektrolitu. Przy budowie elektrolizerów należy uwzględnić możliwość uniknięcia ponownego połączenia chloru z magnezem, nie oddalając jednocześnie elektrod zbyt od siebie, aby nie obniżyć wydajności prądu. W Bitterfeld opracowano również na skalę techniczną metodę termicznej redukcji dolomitów w obecności krzemu. Dolomit ogrzewa się z krzemem lub żelazokrzemem z dodatkiem 2% fluorytu do temperatury 1200–1300°. Pary Mg powstające w reakcji: $2(\text{CaO} \cdot \text{MgO}) + \text{Si} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{Mg}$ w próżni (4 mm) kondensują się na wystających z pieca chłodzonych powietrzem głowicach retort. Dzienna wydajność pieca 1200–1500 kg metalu.

* * *

Wyprodukowany nawóz pomocniczy FTE dla zaopatrzenia gleby w pierwiastki śladowe konieczne dla pełnego rozwoju roślin zawiera mangan, żelazo, cynk, miedź, bor i molibden w ilościach śladowych. Wszystkie te pierwiastki są bardzo wskazane jako dodatek do azotu, fosforu i potasu wprowadzanych w standartowych nawozach sztucznych. Zalety FTE mają polegać na tym, że nie daje się łatwo wymyć z gleby i pozostaje w niej dość długo, nie wchodzi w związki z innymi pierwiastkami (przez co mógłby się stać nieprzyswajalny) oraz — jest stosunkowo trudno rozpuszczalny, dzięki czemu nie powoduje uszkodzenia korzeni przez toksyczne dawki pierwiastków, a jednocześnie zapewnia powolny lecz stały dopływ pożądanej dla wzrostu rośliny ilości pierwiastków śladowych.

* * *

Najsilniej radioaktywna substancja kobalt-60 jest obecnie najczęściej stosowana do celów przemysłowych. Promienowanie kobaltu-60 pod względem penetracji odpowiada promieniom rentgenowskim z aparatu o wielu milionach volt i nadaje się do wykrywania wad w metalach i innych materiałach. Stosuje się do sterylizacji leków i artykułów żywnościowych bez strat cennych własności tych produktów, które zdarzały się często przy wyjaławianiu na gorąco. W pewnych procesach chemicznych, np. przy produkcji

niektórych mas plastycznych kobalt-60 zastępuje katalizator, dzięki czemu oczywiście unika się możliwości wprowadzenia pewnych zanieczyszczeń do produktu. Również można przez kobalt-60 zastąpić w sposób wygodniejszy i bardziej skuteczny promienie ultrafioletowe stosowane w technice.

* * *

Prasa zagraniczna podaje zestawienie szeregu problemów napotykanych przy wykorzystaniu lub unieszkodliwieniu ścieków z przemysłowych zakładów chemicznych. Np. przy produkcji DDT powstają duże ilości stosunkowo stężonego H_2SO_4 tak silnie zanieczyszczonego substancjami organicznymi, że nie można go oczyścić, ani nawet nie da się go ekonomicznie zubożyć przed spuszczeniem do kanału, wobec czego musi być wywożony w cysternach do morza. W tym samym procesie kłopotliwy odciek stanowi powstała skutkiem absorpcji gazów odlotowych w sodzie kaustycznej mieszanina chloranu i podchlorynu. Przez odpowiednie chłodzenie i stworzenie dla roztworu sody kaustycznej obiegu zamkniętego zredukowano stężenie chloranu a podwyższono podchlorynu. Dzięki temu odciek ten można było zużytkować jako środek bielący. Z rozcieńczonych wodą ścieków od przemysłu miedzi po wytrawianiu kwasem można było dzięki zastosowaniu filtru kontaktowego ze stalowych odpadów druczianych odzyskać poważne ilości miedzi. Ustawa się rzędem dwa zbiorniki z cegły kwasoodpornej. W górnej części każdego zbiornika w ramach drewnianych umieszcza się ścinki drucziane, przy czym zbiorniki przeździela się przegrodą poprzeczną w ten sposób, że ścieki muszą przez drut w każdym zbiorniku przejść najpierw z dołu do góry, a potem z góry na dół. Metaliczna miedź zbiera się na stalowym drucie i opada do dolnej odgradzonej części, gdzie tworzy gęsty szlam, z którego można ją regenerować. Podobne postępowanie może być stosowane do redukcji chromianów lub kwasu pikrynowego pod warunkiem, że ścieki są dostatecznie kwaśne. Ciecz opuszczająca filtr kontaktowy z drutu stalowego jest zwykle kwaśna i zawiera żelazo ewentualnie inne sole w roztworze, nie może więc być spuszczone do ścieku bez uprzedniego zubożenia. Wygodny automatycznie działający filtr kontaktowy wypróbowywano do innych celów, np. do zubożniania roztworu kwasu siarkowego za pomocą CaCO_3 w kawałkach. W tym przypadku jednak kawałki wapienia powlekają się nierozpuszczalną warstwą siarczanu, a filtr zatykają wodorotlenki metali i odłamki wapienia. Korzystniej jest tutaj po prostu przez warstwę drobnych odłamków wapienia przeprowadzić od dołu ku górze silny strumień roztworu o dużej intensywności przepływu. Można w ten sposób zubożyć roztwór kwasu siarkowego, o ile jego stężenie nie przekracza wartości krytycznej odpowiadającej rozpuszczalności półwodzianu siarczanu wapnia przy temp. 20°C (0,6% H_2SO_4). Ten ostatnio wymieniony sposób nie wystarcza jednak dla zubożenia soli żelazowych i żelazawych, przechodzą one bez zmiany. Sole te i wiele innych mogą być dogodnie usuwane przez strącanie mlekiem wapiennym lub innymi alkaliom w procesie ciągłym lub periodycznym. Dla ułatwienia strącania stosuje się często lekkie mieszanie. Chromiany można usuwać przez redukcję siarczanem żelazawym i następne strącanie CaO . To samo postępowanie przy odpowiednim dawkowaniu może być stosowane przy usuwaniu cyjanów (w nieobecności niklu) w postaci nierozpuszczalnych związków kompleksowych. Inny sposób usuwania cyjanów polega na dodawaniu chloru dla otrzymania chlorku cyjanu, który w obecności nadmiaru chloru i przy wysokim pH ulega szybko hydrolizie do cyjanianu po czym ścieki po zubożeniu mogą być wpuszczone do kanału.

Listy do Redakcji

PKN zmienia... prędkość światła

W numerze 12 „Przemysłu Chemicznego“ z r. ub. na str. 589 w dziale „Kronika Naukowa“ znajduje się dziwna notatka pt. „Podstawowe stałe chemii fizycznej“ podpisana inicjałami Z. G.

Autor notatki podaje wartości stałych fizycznych według najnowszych pomiarów zaczerpnięte z literatury zagranicznej oraz zestawia je z wartościami... proponowanymi przez Podkomisję Oznaczeń i Stałych Fizycznych PKN. Dowiadujemy się stąd, że PKN nie tylko zaokrągla, lecz zgoła... zmienia pewne wartości, np. prędkość światła i stałej Faradaya.

PKN uniknąłby śmieszności, gdyby ograniczył się do normalizowania produkcji przemysłowej, a ustalanie wartości stałych fizycznych pozostawił powołanym do tego instytucjom międzynarodowym, których członkami są m. in. ZSRR i Polska. Stałe fizyczne są to obiektywne wielkości, których nie jest w stanie zmienić nawet... zarządzenie dyrektora naczelnego PKN.

Druga sprawa, to liczne błędy w notatce: kilka poważnych omyłek liczbowych, pominięcie granic błędów w wartościach stałych pochodnych, błąd we wzorze na drugą stałą promieniowania oraz źle wydrukowane wskaźniki w dwóch wzorach. Nie wiem, czy winę ponosi tu

Autor, czy Redakcja, czy drukarnia, ale nie ulega wątpliwości, że jest to zbyt wiele błędów jak na półstronicową notatkę i to w dodatku zawierającą dane liczbowe.

Józef Hurwic

Kilka uwag o niektórych zagadnieniach normalizacji

Jestem zadowolony, że skromna notatka, ciekawostkowe zestawienie kilku stałych (niestety notatka nie wolna od błędów, które by zresztą łatwo usunęła korekta autorska) spotkała się z zastrzeżeniami red. dr Hurwica, poruszającego bardziej podstawowe zagadnienia. Chciałbym jednak zaznaczyć, że mając odmienny pogląd na poruszane zagadnienie „niewłaściwej” normalizacji, zabiorę głos nie jako rzecznik PKN, nie byłem również członkiem wspomnianej w notatkach b. Podkomisji Oznaczeń i Stałych Fizycznych.

W pracy normalizacyjnej należy dążyć do zbudowania logicznie powiązanego układu norm. Praktyka (i to nie tylko PKN) wykazuje, że z reguły prawie zawsze należy rozpoczynać pracę od podstaw, tak łatwo rozstrzyganych ex cathedra, które niestety tak trudno uzgodnić wśród szerokich kół naukowych i technicznych. Ustalenie terminologii, symboli, definicji pojęć, jednostek miar..., spory związane z tymi sprawami mają swoją historię nie tylko na terenie PKN. W wielokropku mieszczą się, moim zdaniem, i stałe fizykochemiczne, takie bezsporne gdy korzysta się z jednego, oczywiście „najnowszego” źródła, a tyle nieraz wzbudzające wątpliwości gdy zestawia się różne dane.

Na marginesie wspomnę, że nieraz wartości podawane w źródłach są wewnętrznie sprzeczne. Stałe fizyczne są związane między sobą zależnościami, sprawdzenie liczbowe danych nie zawsze to wykazuje.

Każdego normalizatora i każdego obznajmionego z normalizacją nie dziwi fakt, że np. zbiór norm radzieckich z zakresu techniki cieplnej (Oborudowanie dla ciepłotłokowych установок, Gos-Energoizdat 1951) rozpoczyna norma terminologiczna, w której zdefiniowane są podstawowe pojęcia termodynamiki takie, jak entropia, entalpia, przemiana izochoryczna itd. (razem 127 pojęć — patrz GOST 3270 — 46). Nie dziwi go również DIN 1348. „Allgemeine physikalische und damit zusammenhängende Konstanten”. Przykładów takich przekroczenia „ustalonej” granicy produkcji przemysłowej można by przytoczyć znacznie więcej. Również bieg wydarzeń ostatnich lat wykazuje, że powołane instytucje międzynarodowe przekazują swe uprawnienie międzynarodowym instytucjom normalizacyjnym: ISO czy w pewnym zakresie Międzynarodowemu Komitetowi Miar, które poprzez normy i akta prawne (przepisy legalizacyjne) skuteczniej wprowadzają w życie zapadłe postanowienia.

Powracając do stałych fizycznych obawiałbym się wyróżnić je jako „czysto naukowe”. Zbyt ściśle technika jest związana z nauką, by można było ustalić jakąś granicę. Np. druga stała promieniowania $C_2 (=hc/k)$ jest obok temperatury krzepnięcia złota t_{Au} ($= 1063^\circ C$) podstawą pirometrii optycznej, a więc działu pomiarów żywo interesującego i technikę. Podstawy pirometrii optycznej były dwukrotnie ustalane przez Międzynarodowe Konferencje Miar, a mianowicie:

w 1927 r. przyjęto $t_{Au} = 1063^\circ C$ i $C_2 = 1,432$ cm. stop C
w 1948 r. przyjęto $t_{Au} = 1063^\circ C$ i $C_2 = 1,438$ cm. stop C

Pomimo tej uchwały międzynarodowej ukazała się w swoim czasie norma radziecka OST WKS 6954 merytorycznie całkowicie zgodna z tekstem przyjętym przez VII Konf. Gen. Miar w r. 1927. Normalizatorzy radzieccy położyli pod swój odcinek pracy podstawy przez normę podstawową zgodną z międzynarodową, która jednak dopiero przez fakt ukazania się jako odpowiedni OST została niejako ratyfikowana, stała się aktem prawnie obowiązującym w ZSRR. Ciekawe jest, że ten „przestarzały” OST obowiązuje po dzień dzisiejszy, choć po prostu można by mówić o „przestarzałej” wartości C_2 . Wiedząc zdaniem normalizatorów radzieckich lepiej jest nadal zachować jedność miary, niż w praktyce stosować mieszaninę pirometrów i tablic opartych na wartościach 1,432; 1,435; 1,436 i 1,438 cm. stop. C., a taką rozmaitość spotyka się w pirometrii w ostatnich 25 latach.

Przykładów, jak powyższy, można by podać wiele. Normalizatorom (i nie im tylko) nie są więc obojętne stałe

fizyczne i chcąc uniknąć „zmienności” tych stałych (wynikających z postępów metrologii powodujących wzrost dokładności pomiarów), wolą je znormalizować jako podstawę swych obliczeń.

W tym sensie, w opracowaniu tzw. normy zalecanej (a więc „odstępstwa od której są dozwolone, jeżeli są one naukowo, technicznie lub gospodarczo uzasadnione”), nie widzę żadnej „śmieszności”. Zwłaszcza że opracowana ona była przez Podkomisję, w skład której wchodziło trzech profesorów fizyki uczelni krakowskich, omawiana na posiedzeniu oddziału Krakowskiego Towarzystwa Fizycznego i niewątpliwie (z ostrożnością tak właściwą PKN) będzie dyskutowana i ankietowana. W normie tej technik, nauczyciel, a nawet naukowiec znajdzie krytyczne zestawienie (które niewątpliwie powinno być co pewien okres czasu poddawane rewizji) podstawowych wartości. Lepiej by z niej czerpał dane niż ze źródeł przypadkowych, urzekających cechą dużej dokładności, tak niestety często przecenianej.

Dodam, że w niektórych przypadkach stałe fizyczne należy nie tylko ustalić w sposób zalecany, ale wręcz przymusowy. Np. wartość normalna przyspieszenia siły ciężkości $g_n = 980,665$ Gł wg pierwotnego (i po dziś tulającego się określenia) równa jest przyspieszeniu na szerokości 45° i na poziomie morza. O tę wartość toczy się spór między metrologami a meteorologami na terenie Komitetu Międzynarodowego Miar. Ta pierwotnie stała jest obecnie wartością tak ściśle związaną z definicjami wielu jednostek miar, że zmiana jej byłaby rewolucją i metrologowie (i technicy) wolą zapomnieć o 45° i 0, a utrzymać podaną wyżej wartość.

Wreszcie chciałbym poruszyć jeszcze jedną stronę zagadnienia. Niewątpliwie nie tylko zarządzenie dyrektora naczelnego PKN, ale nawet i wyższych władz nie zmienia wartości stałych fizycznych. Spójrzmy jednak na ciekawe zestawienie podane w *Uspiechach Chemii* (16, 629, 1947) wyników pomiarów szybkości światła:

Rok	B a d a c z	c w km/sek
1879	Michelson	299 910 ± 50
1902	„	299 890 ± 60
1924	„	299 802 ± 30
1926	„	299 796 ± 4
1937	Sten von Frissen	299 780 ± 20
1941	Andersen	299 776 ± 9

Zestawienie to świadczy o tym, jak trudna jest nawet dla mistrzów eksperymentu ocena dokładności wyników pomiaru. Nawet Birge, mistrzowi i krytykowi stałych, stawiane są zarzuty przeceniania dokładności w jego znanych zestawieniach.

Na projekcie normy w wielu miejscach odbiła się przysłowiowa ostrożność metrologów, którzy w pracach Międzynarodowego Komitetu Miar może nawet niejednokrotnie wykazują zbyt duży „pesymizm” w ocenie dokładności. Stąd widzimy w celowym zestawieniu danych amerykańskich i projektu PN pewne różnice. Zresztą przedyskutować tę sprawę będziemy mieli czas, gdy PKN rozpocznie ankietować projekt normy. A muszę stwierdzić, że z reguły PKN chętnie bierze krytykę pod uwagę i raczej zawsze uskarża się na zbyt małą ilość krytyk rzeczowych.

Reasumując: normalizacja stałych fizycznych ma te zalety, że pozwala przeciętnemu użytkownikowi oprzeć się na rozważonym wszechstronnie sędzię specjalistów pracujących w odpowiedniej jednostce normalizacyjnej oraz na zdaniu wszystkich biorących udział w merytorycznej krytyce projektu normy. Sądy te dotyczą wyników pomiarów stałych uzyskanych przez poszczególnych eksperymentatorów. Wynik otrzymany pozwala nam na ogół uniknąć dylematu, którą z danych cytowanych w literaturze należy traktować jako najbardziej prawdopodobną. Poza tym nie zachodzi chyba obawa posądzenia PKN, że usiłuje ustalić wartości stałych fizycznych (dane przez samą naturę) niezależnie od pomiarów lub nawet wbrew prawom naturalnym.

Z. Gajewski



Ukazał się pierwszy numer miesięcznika

„PRZEGLĄD GEOLOGICZNY“

wydawanego przez „Wydawnictwa Geologiczne“ (Warszawa, ul. Rakowiecka 4). Na treść numeru składają się artykuły wybitnych geologów, recenzje, bogata kronika z zakresu geologii dotycząca Polski, ZSRR i innych krajów, nadto wyczerpujące informacje bibliograficzne.

Cena egzemplarza zł. 10. — Do nabycia w kioskach „Ruchu“ na terenie wyższych uczelni i w księgarniach technicznych „Domu Książki“.

Prenumerata kwartalno zł. 30. —, półroczna zł. 60. —, roczna zł. 120. — Prenumeratę wpłacać należy w NBP Warszawa, Oddział Mokotów Nr. 78-110-2893.

Nakładem Państwowych Wydawnictw Technicznych została wydana i ukazała się w sprzedaży księgarskiej książka opracowana przez Naczelną Organizację Techniczną pt.

GOSPODARKA REMONTOWA

format B5, s. 304, rys. 96, tablica, cena zł. 8. —

Książka napisana w oparciu o materiały i rezolucje Pierwszej Krajowej Narady Remontowej oraz doświadczenia techniki radzieckiej, stawia po raz pierwszy w Polsce zagadnienie gospodarki remontowej pod kątem całości rozwiązań organizacyjnych i technicznych. Celem jej jest mobilizacja kadr technicznych do walki o przedłużenie życia maszyn oraz o maksymalne wykorzystanie zdolności produkcyjnej zakładów wytwórczych.

Książka omawia szereg konkretnych tematów z zakresu postępowych metod technologii remontów oraz podaje obszerną bibliografię liczącą ponad 700 pozycji z literatury polskiej i zagranicznej, szczególnie radzieckiej.

„GOSPODARKA REMONTOWA“ może być z pożytkiem wykorzystana przez wszystkich pracowników służb produkcyjnych, w szczególności konserwacyjno-remontowych, może również służyć jako lektura pomocnicza w szkołach średnich i wyższych technicznych.

Książkę „Gospodarka Remontowa“ można nabywać w księgarniach technicznych Domu Książki oraz zamawiać (do przesyłki pocztą) w następujących ekspozyturach Domu Książki:

Warszawa — ul. Wiejska 16

Bydgoszcz — ul. Parkowa 2

Poznań — Pl. Kolegiacki 17

Łódź ul. Piotrkowska 96

Kielce — ul. M. Buczka 33

Lublin — ul. Dąbrowskiego 8

Białystok — ul. Sienkiewicza 2

Olsztyn — Pl. Wolności 2/3

Gdańsk — ul. Miszewskiego 16

Koszalin — ul. Grunwaldzka 1

Szczecin — ul. Wojska Polskiego 29

Zielona Góra — Rynek Drzewny 1

Wrocław — ul. Rynek 60

Opole Główne — ul. Kropidły 5

Stalinogród — Pl. Wolności 12a

Kraków — ul. Smoleńska 33

Rzeszów — ul. Asnyka 18.

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

- Czerzożukow N. I., Obriadczikow S. N.: Chemia ropy naftowej i gazu ziemnego. Tłum. z ros. J. Kuro-pieska. 1953. S. 304, zł 24,10 (w oprawie)
- Buchwald W.: Zasady przemysłowego tuczu drobiu. 1953. S. 98, zł 5.—
- Derecki K., Jarosz K.: Rektyfikacja spirytusu okreso-wa i ciągła. 1953. S. 119, zł 6.10
- Dwornicki G. S., Korobow W., K.: Krosna jedwabnicze. Budowa, montaż, remont i regulowanie. Tłum. z ros. J. Oberlender. 1953. S. 224, zł 11.—
- Eljasz S.: Drożdże piwowsarskie. 1953. S. 44, zł 2.—
- Foryst J.: Wytrawianie stali. 1953. S. 48, zł 2.60.
- Grecki W.: Wyrób musztardy. 1953. S. 80, zł 3.90
- Hoare W. E.: Blacha biała. Produkcja i zastosowanie. Tłum. z ang. K. Tarnowski. 1953. S. 40, zł 2.80
- Laskowski H.: Zarys technologii octu spirytusowego. 1953. S. 228, zł 11.60
- Obrąpalski J.: Gospodarka energetyczna. 1953 S. 336, zł 31. (w oprawie)
- Olczakowski W.: Zmiękczenie wody w wymiennikach sodowych. 1953. S. 51, zł 2.80
- Pietrzkiewicz T.: Pomiar mocy silników spalinowych. 1953, S. 120, zł 8.50
- Poradnik cukrownika. Praca zbiorowa, 1953. S. 630, zł 53.50 (w oprawie)
- Poradnik koksochemika. Praca zbiorowa pod red. T. Kozłowskiego. Tom. II. Zeszyt 3. 1953. S. 122, zł 6.10
- Rapaport I. S.: Syntetyczne paliwa ciekłe. Tłum. z ros. W. Kaczerowski. 1953. S. 285, zł 19,50
- Stefański L.: Kaszarstwo. 1953. S. 115, zł 6.—
- Szmidtgal E.: Produkcja mydeł toaletowych. 1953. S. 52, zł 2.40
- Szupp B.: Kurs spawania acetylenowego (w pytaniach i odpowiedziach) Wydanie 5 niezmiennione. 1953. S. 108, zł 4.—
- Tomaszewski A.: Zarys metrologii warszawskiej. Podstawy teoretyczne i środki miernicze do pomiarów długości i kątów. 1953. S. 431, zł 58.50
- Ciborowski J.: Inżynieria chemiczna. Część 1. 1952, s. 252, zł 38.50. Część 2. 1953, s. 491, zł 27.— (w oprawie)
- Fuglewicz R.: Chemia analityczna jakościowa. 1952, s. 336, zł 13.50 (Zatwierdzono do użytku szkolnego przez CUSZ).
- Holleman A., Richter F.: Chemia organiczna. Tłum. z niem. W. Polaczkowa. Tom I. 1952, s. 376, zł 35.—. Tom II. 1952, s. 355, zł 33.—
- Holtorp W.: Pigmenty z tlenków żelaza. 1952, s. 62, zł 3.50
- Kataliza i katalizatory. Praca zbiorowa. 1952, s. 373, zł 59.—
- Klinow I. J.: Korozja aparatury chemicznej oraz tworzywa odporne na korozję. Tłum. z ros. S. Raczynski. 1952, s. 273, zł 33.—
- Korenman I.: Ilościowa mikroanaliza chemiczna. Tłum. z ros. Z. Łosian. 1952, s. 372, zł 49.—
- Küster F.: Logarytmiczne tablice analityczne. Tłum. z niem. Z. Jarnuszkiewicz i W. Riedl. 1952, s. 254, zł 34.— (w oprawie)
- Modrzejewski B.: Pomiar pH. 1952, s. 265, zł 41.—
- Olczakowski W., Ficki Z.: Woda w zakładach przemysłowych. 1952, s. 258, zł 35.—
- kiernicza. Tom I - Barwidła. 1951, s. 224, zł 20.—. Tom
- Pajewski K.: Technologia i technika malarstwo-lakier-nioza. Tom I — Barwidła. 1951, s. 224, zł 20.—. Tom II — Pokosty, lakiery i inne surowce lakiernicze. 1952, s. 187, zł 25.—. Tom III — Lakiernictwo. 1952, s. 198, zł 27.—
- Pischinger E.: Praktyczne wskazówki dla obsługi suszarni sodowych. 1952, s. 38, zł 5.—
- Plaskura W.: Ochrona tworzyw konstrukcyjnych w budowie aparatury chemicznej. 1952, s. 116, zł 9.—
- Riedl R.: Urządzenia i ruch gazowni. Tłum. z czeskiego L. Obidowicz i J. Czaplicka. 1952. s. 588, zł 80.—
- Szenker R.: Ważniejsze zadania technika ruchu oddziału wieżowego w wytwórni kwasu siarkowego. 1952, s. 166, zł 18.—
- Świętosławski W.: Fizykochemia węgla kamiennych i procesu koksowania. 1953, s. 231, zł 27.— (w oprawie)

Zasady techniki laboratoryjnej. Praca zbiorowa. 1952, s. 235, zł 24.50

Zawadzki J.: Technologia chemiczna nieorganiczna. Część 1, wyd. 2, 1951, s. 418, zł 30.—. Część 2. 1952, s. 619, zł 67.—

Barron H.: Nowoczesne kauczuki syntetyczne. Tłum. z ang. Z. Matuszewski i Ł. Matuszewska. 1952, s. 477, zł 55.— (w oprawie)

Książki wydane poprzednio

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki

