

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (32) IX

NR 11

LISTOPAD 1953

TREŚĆ:

	Str.		Str.
E. Treszczanowicz i J. Abramowicz — Wkład uczonych ZSRR do światowej nauki o katalizie . . .	545	K. Akerman i K. Lasiewicz — O rozpuszczalności fosforanów termofosfatu magnezowego w 2% kwasie cytrynowym	578
K. Akerman i P. Hoffmann — Rezultaty pomocy radzieckiej w przemyśle kwasu siarkowego i nawozów fosforowych	556	H Eichart, J. Golanko i K. Gorczyca — Andezyt i jego wykorzystanie w przemyśle chemicznym	578
W. Zieliński — Osiągnięcia nauki rosyjskiej i radzieckiej w dziedzinie syntezy kauczuków	558	S. Bartkowicz — Środki bielące optycznie	581
W. Tomassi, W. Jódzewicz, W. Sojecki i M. Horoszewicz — Uproszczona metoda postępowania przy stosowaniu elektrod drugiego rodzaju	560	E. Z. — Normowanie techniczne procesu produkcji karbidu	584
M. Bukała, J. Majewski i W. Rodziński — Aparat do oznaczania prężności par nasyconych metodą statyczną	564	B. Szatański — O tzw. naczyniach „bezcisnieniowych“	588
Zb. Jedliński i J. Sawlewicz — O produktach utleniania ługów posulfitowych	568		
M. Struszyński, T. Nowicka i Z. Marczenko — Fotokolorymetryczne oznaczanie srebra za pomocą p-dwumetyloaminobenzylidenorodaniny	574	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
		R. Szczepanik — Izomeryczne monometylonaftaleny, VI ZE ŚWIATA	589 597
		KRONIKA	598



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Э. Трещанович и Г. Абрамович — Вклад ученых СССР в мировую науку катализа	545
К. Акерман и П. Гофман — Результаты помощи СССР в польской промышленности серной кислоты и фосфорных удобрений	556
В. Зелинский — Достижения русской науки в области синтеза каучуков	558
В. Томасси, В. Иодзевич, В. Соецкий и М. Хорошевич — Упрощенный метод применения электродов второго рода	560
М. Букала, Я. Маевский и В. Родзинский — Аппарат определяющий упругость паров статическим методом	564
З. Едлинский и Я. Савлевич — Продукты окисления отработанных сульфитных щелоков	568
М. Струшинский, Т. Новицкая и С. Марченко — Фотоколориметрическое определение серебра п-диметиламинобензилиденроданином	574
К. Акерман и К. Ляевич — Растворимость фосфатов магниевого термофосфата в 2% лимонной кислоте	578
Г. Эйхарт, Я. Голянюк и К. Горчица — Андезит и его использование в химической промышленности	578
С. Барткович — Оптические белильные средства	581
Э. З. — Техническое нормирование производственного карбидного процесса	584

БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ
ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Р. Щепаник — Изомерные монометилнафталины, VI	589
ЗА РУБЕЖОМ	597
ХРОНИКА	598

CONTENTS

	Page
Share of USSR in World's Investigation of Catalysis — by E. Treszczanowicz and J. Abramowicz	545
The Results of USSR Aid in the Industry of Sulphuric Acid and Phosphorous Fertilizers in Poland — by K. Akerman and P. Hoffmann	556
Attainments of Russian Science in Rubber Synthesis — by W. Zieliński	558
A Simplified Method of Using Second Kind Electrode — by W. Tomassi, W. Jodziewicz, W. Sojecki and M. Horoszewicz	560
The Apparatus to Determine the Pressure of Vapour by a Static Method — by M. Bukala, J. Majewski and W. Rodziński	564
Products of Oxidation of Spent Sulphite Liquors — by Zb. Jedliński and J. Sawlewicz	568
Photocolorimetric Determination of Silver with p-Dimethylaminobenzylidenerhodanine — by M. Struszyński, T. Nowicka and Z. Marczenko	574
Solubility of Phosphates of Magnesium Termophosphate in 2% Citric Acid — by K. Akerman and K. Lasiewicz	578
Andesite and Its Utilization in Chemical Industry — by H. Eichart, J. Golanko and K. Gorczyca	578
Optical Bleaching Agents — by S. Bartkowicz	581
Technical Standardization of the Carbide Production — by E. Z.	584

BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE
MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY

Isomeric Monomethylnaphthalenes, Part VI — by R. Szczepanik	589
FROM THE WORLD	597
CHRONICLE	598

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 kalendarzowy.

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.

Dotyczy to 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. Zmacyński 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 14.XI.53 r. Druk ukończ. 20.XI.53 r. Obj. 3 1/2 ark. druk. 11,2 ark. wyd. Nakład Papier druk sat. V kl. A1 60 g. Zakł. Graf. RSW „Prasa“, Warszawa, Smolna 12. Z. 1977. 4-B-16992.

Wkład uczonych ZSRR do światowej nauki o katalizie

E. Treszczanowicz i J. Abramowicz

Instytut Chemii Ogólnej



541.128 (47)

Chemicy radzieccy w oparciu o szczytne tradycje nauki rosyjskiej w dziedzinie chemii, której przedstawicielami byli uczeni tej miary co Łomonosow, Zinin, Butlerow, Mendelejew, Markownikow i inni, wnieśli duży wkład w kształtowanie się nowych dyscyplin nauki chemicznej.

Jako jeden z najobszerniejszych nowych kierunków badań chemii radzieckiej wymienić należy dziedzinę katalizy. W tym odcinku zwłaszcza w katalizie organicznej uczeni radzieccy mają poważne osiągnięcia.

Do najpoważniejszych nieprzemijających pozycji wkładu uczonych radzieckich do nauki o katalizie zaliczyć należy:

1. Wykazanie, że w kinetyce procesów katalitycznych duże znaczenie ma fakt ograniczonego miejsca na powierzchni, na którym odbywa się reakcja.

2. Stwierdzenie wybitnego znaczenia w katalizie chemicznej aktywowanej adsorpcji, nad prawami i mechanizmem której z poważnymi wynikami pracowali uczeni radzieccy¹⁾: S. Z. Rogiński, M. M. Dubinin, A. W. Kisielow.

3. Ugruntowanie przez N. D. Zielńskiego²⁾, W. A. Kazańskiego, Lebiediewa i in. podstaw katalitycznych chemii węglowodorów, która jest naturalną i potężną podstawą szeregu gałęzi techniki.

4. Wprowadzenie przez N. D. Zielńskiego³⁾ i A. A. Bałandina⁴⁾ i ich szkołę twórczego pojęcia o grupach charakterystycznych oraz wskazanie na ważne znaczenie geometryczne „odpowiedniości” wymiarów i kształtu cząsteczek substratów z odległościami w siatce i formami spotykanymi na powierzchni kryształów ciała stałego.

5. Wprowadzenie przez S. Z. Rogińskiego⁵⁾ do teorii aktywnej powierzchni termodynamicznego ujęcia zjawiska aktywności ciała stałego, określanej ilością posiadanej przez nie swobodnej energii.

Teoria przesylenia określiła warunki tworzenia się aktywnych stałych katalizatorów, co wniosło naukowe ujęcie do dotychczas czysto empirycznej dziedziny przygotowania katalizatorów.

6. Stworzenie przez N. J. Koboziowa⁶⁾ i F. F. Wolkensztejną⁷⁾ oryginalnych poglądów na strukturę powierzchni aktywnej. Np. wg teorii zespołów (ensemble) Koboziowa miejsca aktywne mają fazę bezpostaciową, a faza krystaliczna jest jej nośnikiem. Teoria mikrodefektów (Wolkensztejna) wiąże miejsca aktywne z usterkami sieci krystalicznej.

7. Wysiunięcie przez Piszczewskiego⁸⁾ pionierskiej idei o znaczeniu zjawisk elektronowych w katalizie. Idee te rozwijane są przez F. F. Wolkensztejną⁹⁾ w teorii elektronowej oddziaływania cząsteczek zaadsorbowanych na kontakt, promotorowania i zatrucia oraz w teorii niejednorodnej powierzchni na skutek istnienia usterek. M. in. F. F. Wolkensztejn wykazał istnienie zależności pomiędzy katalityczną aktywnością półprzewodnika i jego przewodnictwem elektrycznym.

W świetle teorii elektronowej¹⁾ (S. Z. Rogiński) zabarwienie kontaktu i własności katalityczne substancji katalizującej są związane z budową elektronową atomów, z których składa się substancja.

8. Wykrycie przez N. N. Siemionowa¹⁰⁾ i jego szkołę ukrytych jednorodnych procesów w katalizie niejednorodnej, jak procesów homogenicznych w warstwach zaadsorbowanych, a przez Polakowa¹¹⁾ ze współpracownikami reakcji łańcuchowych niejednorodnie — jednorodnych. Wreszcie odkrycie (S. Z. Rogiński) typu katalizy zachodzącej przez samo tylko zagęszczenie lub kondensację, co ma miejsce przy zanikaniu atomów, jonów, rodników i nie wymaga obniżenia energii aktywacji.

9. Wykazanie przez N. Emanuela¹²⁾ i M. W. Polakowa¹³⁾ znaczenia prehistorii układu reagującego ze względu na powstawanie i zanikanie rodników.

10. Założenie przez A. N. Bacha^{14a)} i jego szkołę podstaw naukowych pod enzymologię i procesy utleniania.

11. Opracowanie przez S. Z. Rogińskiego^{1, 11)} Epsztajna¹²⁾ klasyfikacji reakcji i procesów katalitycznych.

12. Podjęcie przez S. Z. Rogińskiego¹⁾ pierwszych prób stworzenia klasyfikacji katalizatorów w oparciu o przebieg mechanizmu reakcji na nich zachodzących oraz naturę sił działających na cząsteczki reagujące.

Poza tym zostały dokonane zasadnicze osiągnięcia w rozwoju teorii procesów w warunkach bardziej złożonych, charakterystycznych dla aparatów przemysłowych, w których szybkość przepływu substratów, wymiana ciepła, dyfuzja substratów oraz wpływ ścianek reaktora określają przebieg procesu.

Todes, Borieskow, Przerzecki, Rubinsztejn, Zeldowicz, Frank-Kamieniecki, Diakonow, Rojter, Oroczo i inni stworzyli nowy dział makroskopowej kinetyki niejednorodnych reakcji gazowych. Lewicz i Frumkin, Elowicz i Żabrowa położyli podstawy pod dział makroskopowej kinetyki procesów niejednorodnych w fazie ciekłej.

Duże znaczenie w zakresie możliwości poznania katalizy przypisuje się w ZSRR pracom nad procesami jednostkowymi. Jest to najliczniejszy dział prac katalitycznych, prowadzonych również przez Instytuty Akademii Nauk.

Badania procesów jednostkowych sprowadzające się w pierwszym rzędzie do poznania mechanizmów reakcji dają możliwość lepszego i systematyczniejszego poznania wpływu poszczególnych parametrów genezy kontaktu na jego aktywność, selektywność, trwałość oraz kierunek ewentualnych reakcji ubocznych.

Szeroko rozwinięte badania procesów jednostkowych wyjaśniły cały szereg podstawowych zagadnień z dziedziny kinetyki reakcji katalitycznych.

Badania na przykład nad reakcjami katalizy nieodwracalnej rzuciły zupełnie nowe światło na cały szereg stosowanych

już od dawna chemicznych procesów wielkoprzemysłowych jak odwodornianie i krakowanie.

Wykrycie mechanizmu izomeryzacji alkinów na węglowodory o podwójnych sprzężonych wiązaniach otwiera perspektywę do otrzymywania tak poszukiwanych i nieodzownych w gospodarce narodowej półproduktów.

W ZSRR dokonano już poważnych osiągnięć w poznaniu takich procesów jednostkowych jak uwodornianie, odwodornianie, cyklizacja, izomeryzacja, alkiłowanie, utlenianie daleko posunięte i inne.

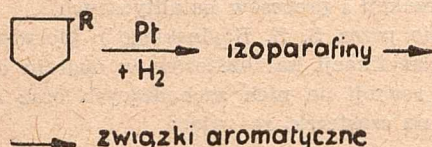
Ponieważ prace te u nas są często niedoceniane, jedynie zresztą ze względu na nieznaną przedmiotu, uważaliśmy za słuszne poświęcić im więcej miejsca.

Uwodornianie

Wcześniejsze prace N. D. Zielinskiego nad uwodornianiem w fazie gazowej, w obecności platyny i palladu, osadzonych na węglu aktywnym lub azbeście, prowadzone były niezależnie do prac Sabatiera. Między innymi w pracach tych stwierdzono wysoką aktywność osmu już w temp. poniżej 100°C i przydatność jego szczególnie do uwodorniania furanu.

Wiele ciekawego wniosły prace szkoły N. D. Zielinskiego nad otwieraniem pierścienia podczas uwodorniania związków cyklicznych. N. D. Zielinski stwierdził, że trwałość węglowodorów cyklicznych rośnie w szeregu: 3-, 4-, 5-, 6-członowych pierścieni zgodnie z zasadami stereochemii.³⁾

Wspólnie z B. A. Kazanskim, A. F. Plate i in. zauważył on na homologach cyklopentanu katalityczne otwieranie cykli pięcioczłonowych. Reakcja ta posiada duże praktyczne znaczenie, gdyż pozwala przeprowadzać w obecności różnych katalizatorów pięcioczłonowe węglowodory cykliczne, zawarte w ropie naftowej, w węglowodory o otwartym łańcuchu i aromatyzować je.^{1, 13)}

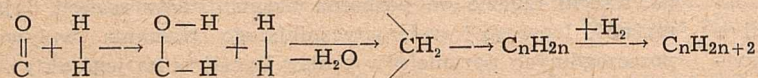


W pracowniach N. D. Zielinskiego wykonano szereg prac nad syntezą benzyny z CO i H₂ metodą Fischera-Tropscha (Orłowa). Głównym ich celem było szczegółowe wyjaśnienie mechanizmu tej reakcji i wykazanie nierealności wcześniej podanych przez innych badaczy schematów procesów:

- syntezy poprzez związki tlenowe oraz
- syntezy poprzez powstawanie węglików.

N. D. Zielinski wspólnie z J. T. Eidusem,¹⁴⁾ wprowadzając do środowiska reakcji obok CO i H₂ benzen, otrzymywali toluen i wykazali w ten prosty sposób realność powstawania rodników CH₂ w warunkach syntezy benzyny. Dane kinetyczne wskazują, że chociaż zachodzi istotnie tworzenie się węglików, nie można tego uważać za etap syntezy i źródło powstawania rodników metylenowych, gdyż przebiega ono znacznie wolniej od powstawania węglowodorów.¹⁴⁾

Podany przez nich schemat syntezy jest następujący:



Prawidłowe wyjaśnienie mechanizmu znalazło uznanie za granicą oraz potwierdzenie na podstawie badań na innej drodze, (badania z pomocą atomów znaczących) tak, że zostało ono ogólnie przyjęte.

Badania nad mechanizmem syntezy węglowodorów z CO i H₂ nad kontaktami żelaznymi prowadzili A. N. Baszki-

row^{15,16)} ze współpracownikami i ostatnio I. B. Rapoport ze współpracownikami.¹⁷⁾

Obszerne prace nad kontaktem radzieckim do syntezy Fischera-Tropscha w oparciu o nośniki pochodzenia krajowego prowadzili W. Karżawin i współpracownicy, I. B. Rapoport, B. N. Dołgow, J. T. Eidus, B. A. Kazanski, A. M. Rubinstein i inni.¹⁸⁾

Badania te doprowadziły do znalezienia przydatnej w charakterze nośnika kontaktu ziemi z Kisatibi.

Katalityczna hydrokondensacja olefin z tlenkiem węgla w obecności wodoru jest już od dość dawna przedmiotem ciągłych badań szkoły N. D. Zielinskiego.

W wyniku tych badań ustalono, że już przy ciśnieniu atmosferycznym i w temp. 190°C w produktach reakcji obecne są związki tlenowe, głównie alkohole. Podobna reakcja pod ciśn. 150–200 atm. i przy temp. 130–190°C w obecności katalizatora kobaltowego znana jest za granicą pod nazwą syntezy „okso“.

W wykonanych ostatnio pracach pod normalnym ciśnieniem stwierdzono, że w nieobecności tlenku węgla nie zachodzi hydrokondensacja mieszaniny etylenowodorowej, propylenowodorowej i butylenowodorowej.¹⁹⁾ Podobnie jak CO działają kondensująco na mieszaninę etylenu i wodoru alkohole metylowy i etylowy.²⁰⁾

Kinetykę uwodorniania różnych związków indywidualnych z punktu widzenia wpływu ich budowy na szybkość reakcji badali N. D. Zielinski,²¹⁾ A. A. Bałandin,²²⁾ Kazanski²³⁾ i inni. Wyprowadzono szereg uogólnień dotyczących prawidłowości, jakie występują w zaobserwowanych przykładach przeszkód przestrzennych. Np. nagromadzenie grup metylowych przy pięcioczłonowym pierścieniu obniża jego szybkość uwodorniania się rozszczepieniem.²⁴⁾

M. E. Wolpin i A. F. Plate²⁵⁾ stwierdzili np., że obecność grupy ketonowej w cyklicznych siedmioczłonowych sprzężonych układach (o dwu nienasyconych wiązaniach) wywołuje zjawisko cyklicznej dezaktywacji podwójnych wiązań.

B. A. Kazanski i I. E. Gruszko²⁶⁾ na podstawie licznych doświadczeń nad uwodornianiem mieszanin związków nienasyconych (m. in. mieszanin trójpodstawionych etylenów w obecności platyny, palladu i niklu) uważają, że na zjawisko selektywności podczas uwodorniania wpływa nie tylko budowa (liczba podstawników przy węglach związanych podwójnym wiązaniem wg Lebiediewa) lecz i istota tych podstawników, jak też rodzaj katalizatora.

I. A. Musajew²⁷⁾ całkowicie selektywnie prowadził uwodornianie węglowodorów nienasyconych w mieszaninach z węglowodorami aromatycznymi w obecności miedzi osadzonej na azbeście.

Poza tym zagadnienie selektywności badali A. A. Zinowiew²⁸⁾ w procesie uwodorniania tłuszczów oraz D. W. Sokolski i W. A. Druż²⁹⁾ w procesie uwodorniania dwumetyloacetylenylokarbinolu.

Pionierskie prace Ipatiewa nad uwodornianiem pod ciśnieniem były podstawą dla późniejszych prac nad uwodornianiem różnych związków wielkocząsteczkowych oraz upłynianiem węgla. Prace te prowadzili w ZSRR Niemcow³⁰⁾, Oroczo³¹⁾ i inni.

Prace W. Lewinej³²⁾ i A. Frumkina, S. Ju. Elowicza i G. M. Żabkowej³³⁾ przyczyniły się do ugruntowania działu makroskopowej kinetyki procesów niejednorodnych uwodorniania w fazie ciekłej.

Ostatnio E. A. Stolarow i O. M. Todes³⁴⁾ pierwsi podjęli badania kinetyki uwodorniania w obecności nieruchomego (stacjonarnego) kontaktu w fazie ciekłej. Stwierdzili oni, że uwodornianie w obecności nieruchomego kontaktu w fazie

cieklej jest bardziej złożonym procesem, niż uwodornianie przy użyciu sproszkowanego kontaktu.

Dyfuzja wodoru podczas uwodorniania w obecności nieruchomego kontaktu nie jest parametrem ograniczającym sumaryczną szybkość procesu, jak to ma miejsce w obecności kontaktu sproszkowanego.

Ostatnie prace A. A. Ałczudżana³⁶⁾ i A. W. Frosta³⁵⁾ zwróciły uwagę na niepowtarzalność wyników obserwowaną również przez innych autorów podczas uwodorniania w obecności palladu (czerni palladowej i palladu gąbczastego). Na podstawie dokładnych badań wysunięto przypuszczenie, że katalizatorem uwodornienia jest stały układ Pd-H, który powstaje przy działaniu wodoru na Pd.

Z tego punktu widzenia obserwowane nienormalne zmiany szybkości uwodorniania w zależności od genezy układu (występowanie podczas uwodorniania np. benzenu ujemnych współczynników temperaturowych w pewnych zakresach temperatur, wzrost aktywności katalizatora po obróbie powietrzem i inne) są następstwem zmian fazowych $\alpha \rightleftharpoons \beta$ układu Pd — H w procesie uwodorniania i zmian warunków, w jakich ten układ się znajduje. Przemiany nieaktywnej β fazy układu Pd — H w aktywną fazę α i odwrotnie mogą być obserwowane w różnych warunkach, co zależy od początkowego stanu układu warunków uwodorniania, procentów uwodorniania itp.

Szereg ciekawych prac wykonał L. H. Freidlin ze współpracownikami³⁷⁾ nad badaniem rodzaju wiązań dwóch form wodoru występującego w kontakcie niklowym Raneya (wodoru zaabsorbowanego i zaadsorbowanego). Stosując chemiczną metodę odgazowywania (usuwania wodoru) stwierdził on, że wódor zaabsorbowany bierze udział w budowie miejsc aktywnych kontaktu.

Nad scharakteryzowaniem energii wiązań obu rodzajów wodoru z powierzchnią kontaktu pracowali ostatnio D. W. Sokolski i N. A. Druż.³⁸⁾

Odwodornianie

Już we wcześniejszych pracach N. D. Zielinskiego zostały przeprowadzone w szerokim zakresie podstawowe badania nad odwodornianiem różnych typów węglowodorów. Wykryto przy tym zjawisko selektywnego odwodorniania sześcioczłonowych węglowodorów cyklicznych, wyznaczając zakres temp. 300—320° wolny od reakcji ubocznych.

Najlepszym katalizatorem są tu platyna, pallad, jak również nikiel na tlenku glinu. Zdolne do odwodorniania są również związki heterocykliczne — piperidyna i inne.

Węglowodory parafinowe, olefinowe, węglowodory cykliczne cztero-, pięcio-, siedmio-, ośmioczłonowe, jak też sześcioczłonowe, które nie są hydroaromatyczne, np. gem.-dwumetylo-cykloheksan, spirocykloheksan, fenchan i inne, nie są zdolne do odwodorniania w podanych warunkach.³⁾

Na podstawie dalszych prac N. D. Zielinski i A. A. Bałandina wysunęli zasadę „odpowiedniości” struktury kontaktu i cząsteczek substratu, wskazując katalizatory odwodorniania w oparciu o odpowiedniość formy i rozmiarów cząsteczek substratu i krystalicznej siatki.

Odległości międzyatomowe oraz stopień pokrycia powierzchni substratu w czasie reakcji nie są jednak wg A. A. Bałandina jedynymi czynnikami, które wpływają na katalityczną aktywność kontaktu. Duże znaczenie posiadają również energetyczne właściwości układu substrat — kontakt przejawiające się w jego zdolnościach chemisorpcyjnych. Równania podane przez A. A. Bałandina ujmują energetyczne warunki doboru kontaktu do reakcji.³⁹⁾

W ostatnich latach zostało opanowane odwodornianie węglowych łańcuchów nad tlenkiem chromu. Zbadana została w ZSRR kinetyka i określone warunki odwodorniania całego szeregu węglowodorów nasyconych, jak butanu do butylenu i butadienu, alkiłowanych związków aromatycznych oraz alkiłowanych węglowodorów o pierścieniach skondensowanych do odpowiednich związków z grupą nienasyconą w bocznym łańcuchu.⁴⁰⁾ Wyprowadzono szereg uogólnień (A. A. Bałandina i współpracownicy) oraz po raz pierwszy zwrócono uwagę na ciekawe własności α -metylostyrenu jako monomeru.⁴¹⁾

Korzystny wpływ obojętnych rozcieńczających par i gazów podczas katalitycznego odwodorniania etylobenzenu na wartość styrenu w katalizatach badali B. N. Dołgow, następnie N. D. Zielinski⁴²⁾, A. A. Tołtopiatowa⁴³⁾ ze współpracownikami tłumacząc zjawisko to kinetycznie. N. J. Szujkin i I. I. Lewicki⁴⁴⁾ stwierdzili, że znaczenie rozcieńczających par i gazów polega na przesunięciu równowagi w stronę styrenu, gdyż obniżają one ciśnienie cząstkowe składników mieszaniny w równowadze.

Gładki przebieg procesu odwodorniania węglowodorów hydroaromatycznych umożliwił zbadanie kinetyki i scharakteryzowanie szeregu kontaktów za pomocą określenia energii aktywacji. Były to jedne z pierwszych badań kinetycznych w światowej katalizie organicznej, przeprowadzonych w przepliwie.

Opracowana metoda odwodorniania odgrywa ogromne znaczenie w procesie otrzymywania związków aromatycznych w oparciu o przeróbkę ropy naftowej i niektórych frakcji z upłynniania węgla, zawierających węglowodory hydroaromatyczne (m. in. w metodzie Dehydrierung Hoch Druck, znanej jako D.H.D.).

Badania A. M. Rubinsztejna⁴⁵⁾ i współpracowników dostarczyły wiele ciekawego i ważnego materiału, który świadczy, że np. niskotemperaturowa reakcja uwodorniania przebiega na innych zupełnie miejscach aktywnych tegoż kontaktu niż wysokotemperaturowa reakcja odwodorniania.

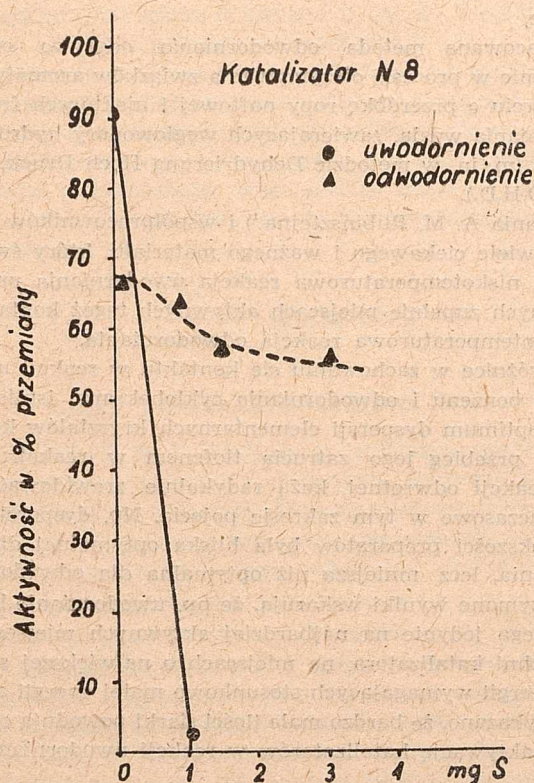
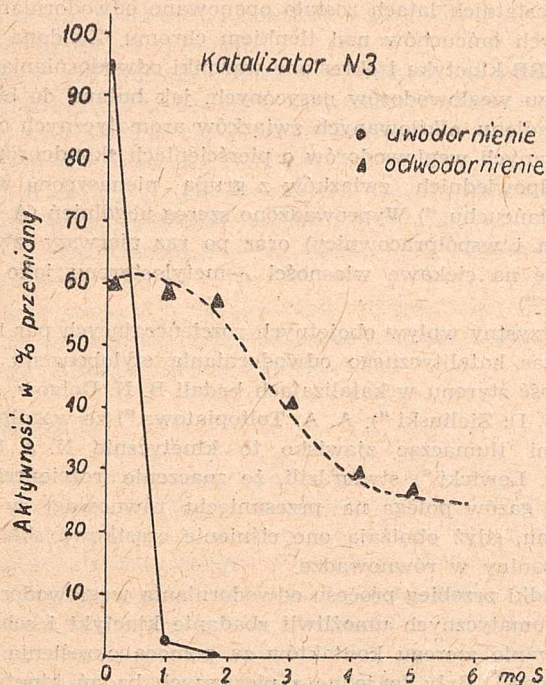
Te różnice w zachowaniu się kontaktu w reakcji uwodorniania benzenu i odwodorniania cykloheksanu, istnienie innego optimum dyspersji elementarnych kryształów kontaktu i inny przebieg jego zatrucia tiofenem w reakcji wprost i w reakcji odwrotnej, każą radykalnie zrewidować nasze dotychczasowe w tym zakresie pojęcia. Np. dyspersja niklu w większości preparatów była bliska optymalnej dla uwodorniania, lecz mniejsza niż optymalna dla odwodorniania.

Otrzymane wyniki wskazują, że np. uwodornianie benzenu przebiega jedynie na najbardziej aktywnych miejscach powierzchni katalizatora, na miejscach o największej swobodnej energii wymagających stosunkowo małej energii aktywacji. Wykazano, że bardzo małe ilości siarki powodują całkowitą dezaktywację katalizatorów w reakcji uwodorniania benzenu.

Reakcja odwodorniania cykloheksanu pod tym względem stawia kontaktowi znacznie mniejsze wymagania (patrz rys. 1).

Różnice w zachowaniu się kontaktu w stosunku do reakcji i reakcji odwrotnej (inne optimum dyspersji, inny przebieg zatrucia itp.) mogą być objaśnione tym, że podczas odwodorniania aktywuje się tylko cząsteczka cykloheksanu, a podczas uwodorniania — zarówno cząsteczka węglowodoru aromatycznego, jak i cząsteczka wodoru.

N. I. Szujkin⁴⁶⁾ ze współpracownikami badając kontakty niklowe (o zawartości 50% Ni) do uwodorniania pierścieni sześcioczłonowych w reakcji ich odwodorniania stwierdzili, że chociaż kontakty te posiadają zdolność odwodorniania pierścieni sześcioczłonowych, jednakże aktywność ich w tej



Rys. 1 — Zmiany aktywności katalizatora w zależności od ilości wchłoniętej trucizny.

reakcji daleka była od optymalnej, ponieważ stosowana metoda przygotowywania zabezpieczała otrzymanie jedynie wysokoaktywnych katalizatorów uwodorniania. Okazało się, że aktywne kontakty nikłowe do odwodorniania, które nie powodują przy tym rozszczepienia cykloheksanu (do 350°C) i dlatego wykazują dużą trwałość aktywności, nie powinny zawierać na nośniku więcej jak 20% Ni.

Kinetyka odwodorniania alkoholi oraz badania nad kontaktami do tych procesów były przedmiotem licznych prac uczonych radzieckich.

Początkowe, systematyczne badania (Kistiakowski, Bałandin i inni) różnych alkoholi (pierwszorzędowych) doprowa-

dziły do wniosku, że podczas przepuszczania par C_2H_5OH , C_3H_7OH , n i $izo-C_4H_9OH$ oraz $izo-C_5H_{11}OH$ szybkość powstawania aldehydów we wszystkich przypadkach, przy danej temperaturze i wobec danego kontaktu, jest stała i nie zależy od długości łańcucha węglowego.

Współczynnik temperaturowy i energia aktywacji są również prawie jednakowe dla wszystkich wymienionych alkoholi.

Dla drugorzędowych alkoholi szybkość reakcji okazała się znacznie większa, a energia aktywacji mniejsza.

Z badań tych wyprowadzono wniosek, że alkohole adsorbowane są w sposób zorientowany w wyniku przytwierdzenia grup $-CH_2OH$ do powierzchni kontaktu, a szybkość reakcji zależy od deformacji grupy funkcyjnej, a nie od połączonego z nią łańcucha węglowodorowego.

Dopiero A. H. Bork⁴⁵⁾ w pracach swych zwrócił uwagę na to, że szybkości odwodorniania alkoholu izobutyłowego i izoamylowego są odpowiednio mniejsze (w przybliżeniu o 6,5 i 10%) niż alkoholu etylowego. Szybkość odwodorniania $n-C_3H_7OH$ również jest mniejsza niż alkoholu etylowego. Fakty te wymagają wprowadzenia istotnych poprawek do wyżej podanych wniosków.

Różnice w szybkościach odwodorniania A. H. Bork tłumaczy wpływem przestrzennym podstawników w cząsteczkach alkoholi, różnymi okresami „życia” cząsteczek alkoholi na aktywnych miejscach.

W ciągu ostatnich lat w wyniku właśnie prac radzieckich nad kinetyką reakcji niejednorodnych, a odwodorniania w szczególności zostały podane przez A. A. Bałandina⁴⁶⁾ i A. W. Frosta^{47,48,49)} nowe ogólne i uproszczone równania dla reakcji jednocząsteczkowych w przepływie.

W równania tych stała szybkości reakcji zależy od wielkości stosunkowych współczynników adsorpcyjnych produktów reakcji na kontakcie, które określa się w badanym zakresie temperatur.

Współczynniki te oznacza się na podstawie wyników pomiarów kinetycznych przeprowadzonych z podwójnymi mieszaninami substratu i produktu reakcji. Metodyka tych pomiarów oraz sposób obliczania zostały opracowane przez A. H. Borka⁵⁰⁾ Np. w przypadku badania odwodorniania alkoholu izopropylowego przepuszcza się przez kontakt mieszaniny o różnej zawartości alkoholu izopropylowego z acetonem lub wodorem obserwując zmianę kinetyki A. H. Bork⁵⁰⁾, O. K. Bogdanowa i A. P. Szczegłowa⁵¹⁾ oraz A. A. Tołstopiatowa⁵²⁾ i współpracownicy wykazali, że stała szybkości reakcji odwodorniania alkoholi nie zależy od ciśnienia (w zakresie 760–27 mm Hg).

W związku z tym równanie ulega dalszemu wygodnemu uproszczeniu.

W ostatnich latach zwrócono uwagę na duże znaczenie w reakcjach kontaktowych przedwykładniczego współczynnika K_0 w równaniu Arrheniusa:

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT}$$

Roginski i Rozenkiewicz⁵³⁾ niezależnie od innych badaczy uzasadnili na podstawie mechaniki kontaktowej zależność liniową:

$$\lg K_0 = aE + b$$

Badania kinetyczne A. E. Agronomowa⁶⁰⁾ nad odwodornianiem alkoholu izopropylowego wykazały istnienie liniowej zależności $\lg K_0$ od E dla różnie przygotowanych preparatów tlenku cynku.

Analiza obserwowanej zależności dała możliwość postawienia ciekawych wniosków co do ilości miejsc aktywnych, wielkości ich energii aktywacji itp.

Dalsza praca A. E. Agronomowa została wykonana przy zastosowaniu (równolegle do kinetycznej) metody rentgenow-

skiej oraz adsorpcyjnej. Agronomow wykazał, że badane preparaty różnią się wielkością powierzchni, przy czym aktywność katalizatora ma ten sam kierunek wzrostu co wielkość powierzchni właściwej. Wykazano dalej, że wielkość powierzchni wchodzi jako czynnik do mnożnika przedwykładniczego, a równanie stałej szybkości posiada postać:

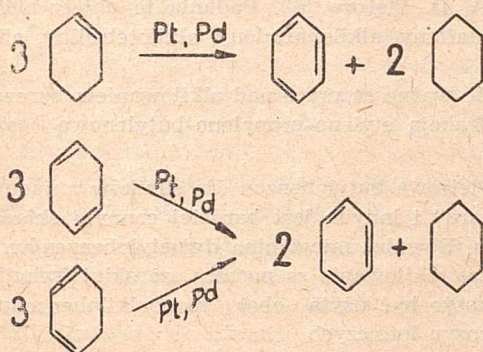
$$K = S \cdot K' \cdot e^{-E/RT}$$

Reakcja „katalizy nieodwracalnej“

Dawniej już odkryta i w ten sposób nazwana przez N. D. Zielińskiego¹⁾ praktycznie nieodwracalna reakcja dysproporcjonowania wodoru zachodzi w obecności platyny i palladu podczas przemian niecałkowicie wysyconych pierścieni aromatycznych.

Tak np. cykloheksen, w nieobecności katalizatorów trwały jeszcze w 500°C, daje w 100°C nad platyną i palladem ilościowo benzen i cykloheksan.

Reakcję tę obserwowano na dużej ilości przykładów, czasem dość złożonych. Najprostsze z nich są następujące:

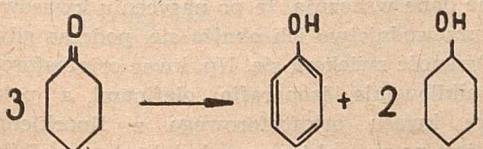


Oba izomery cykloheksadienu (—1,4 i —1,3) w obecności Pt i Pd ulegają natychmiast przemianom na benzen i cykloheksan; dalsza przemiana cykloheksanu w benzen i cykloheksan zachodzi wolniej.

Reakcje nieodwracalnej katalizy są w zupełnej zgodzie z termodynamiką tych układów. Nieodwracalna kataliza częściowo uwodornionych pierścieni aromatycznych przebiega w temperaturach stosunkowo niskich. W temperaturach wyższych z powstającego w nieodwracalnej katalizie uwodornionego sześciocionowego pierścienia zaczyna wydzielać się wódór i z nieodwracalną katalizą kojarzy się odwodornianie. Ostatnie badania kinetyki uwodorniania benzenu wskazują, że nieodwracalna kataliza ma miejsce w mechanizmie katalitycznego uwodorniania. Uwodornianie benzenu przebiega poprzez stadium „katalizy nieodwracalnej“, a nie stopniowego wysycania się pierścienia wodorem, jak sądzono dotychczas. Jest zupełnie prawdopodobne, że kataliza nieodwracalna jest etapem również w mechanizmie katalitycznego odwodorniania.²⁾

Powstający podczas odwodorniania cykloheksanolu do cykloheksanonu, w obecności kontaktu stopowego Zn — Fe, cykloheksen, benzen i cykloheksan tworzą się następnie jako produkty reakcji katalizy nieodwracalnej i dehydratacji³⁾.

Zjawisko katalizy nieodwracalnej, badane dotychczas głównie w obecności kontaktów uwodorniająco-odwodorniających, zauważył A. D. Pietrow również nad kontaktem Al_2O_3 .^{4,5,6)}



Np. cykloheksanon⁵⁾ nad Al_2O_3 w 390—450°C podlega przemianie katalizy nieodwracalnej (obserwowanej dawniej nad

Pd) dając fenol i cykloheksanol, przy tym ten ostatni w warunkach doświadczenia ulega całkowicie dehydratacji do cykloheksenu.

Odkrycie zjawiska katalizy nieodwracalnej wywarło — i ciągle wywiera — duży wpływ na formowanie się nowoczesnych poglądów o organicznej katalizie niejednorodnej.

Analogiczne reakcje dysproporcjonowania (przemieszczenia) wodoru mają duże znaczenie w takich procesach technicznych, jak krakowanie katalityczne i dehydrogenizacyjny reforming w obecności glinokrzemianów.

Dehydratacja

Kontaktowa reakcja powstawania etylenu z alkoholu etylowego była w ostatnich latach tematem kilku ciekawych prac radzieckich. L. H. Freidlin i A. M. Lewit⁷⁾ badając kinetykę dehydratacji szeregu alkoholi w obecności trójzasadowego fosforanu wapnia, stwierdzili że jest on bardzo aktywnym selektywnie działającym katalizatorem (zawierającym w gazie 98—99% węglowodorów nienasyconych).

Jest łatwo dostępny, gdyż przygotowuje się go z chlorku wapnia i fosforanu amonu.

Badając wpływ ciężaru cząsteczkowego, położenia grupy OH w cząsteczce alkoholu i struktury węglowodorowego rodnika na kinetykę reakcji, wyżej wymienieni autorzy stwierdzili, że najłatwiej podlegają dehydratacji alkohole drugorzędowe, następnie alkohole izo, a najtrudniej — alkohole normalne.

Szybkość dehydratacji alkoholi normalnych zmniejsza się ze zmniejszeniem ciężaru cząsteczkowego.

Przy podstawianiu grupą metylową wodoru przy atomach węglowych α i β obserwuje się obniżenie energii aktywacji, podobnie jak obserwowano wcześniej dla reakcji dehydratacji w obecności innych kontaktów.

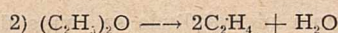
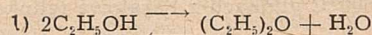
Z porównania szybkości dehydratacji alkoholu etylowego i eteru dwuetylowego autor wyciągnął wniosek, że eter dwuetylowy niekoniecznie musi być produktem pośrednim powstawania etylenu z alkoholu w obecności fosforanu wapnia. Do podobnego wniosku doszli niektórzy badacze zachodni.

Dotychczasowe prace w tym przedmiocie, ze względu na stosowaną niezbyt dokładną lecz jedyną w tym czasie metodykę oznaczania eteru dwuetylowego, budziły poważne zastrzeżenia niektórych uczonych radzieckich⁸⁾.

Obecnie dzięki zastosowaniu przez K. W. Topczijewa i współpracowników⁹⁾ specjalnej nowej metody oznaczania eteru dwuetylowego w mieszaninach z alkoholem etylowym przeprowadzone zostały badania kinetyczne oraz badania mechanizmu procesu nad sztucznie przygotowanymi glinowo-krzemowymi kontaktami tlenkowymi.

Wykazały one, że stopień przemiany alkoholu wzrasta w miarę zwiększania się procentowej zawartości tlenku glinu w katalizatorze.

Wbrew twierdzeniom innych autorów¹⁰⁾ okazało się, że proces zachodzi poprzez tworzenie się eterów wg schematu reakcji:



W związku z tym zostały poddane rewizji dotychczasowe prace nad kinetyką tego procesu. Podano równania ujmujące kinetykę dehydratacji alkoholu wyprowadzone z ogólnego równania niejednorodnych katalitycznych reakcji G. M. Panchenkowa dla przypadku, gdy substrat adsorbuje się słabo, a produkty reakcji silnie. Podane równania uwzględniły powstawanie eteru w następczym schemacie (a nie w równoległym

biegnącej reakcji) oraz odwracalność reakcji pierwszego stadium procesu — przemiany alkoholu w eter.

Badania A. H. Borka i S. W. Kiriłowa⁽¹⁾ wykazały niezależność dehydratacji alkoholu nad tlenkiem glinu od ciśnienia (w zakresie 31,7—766,4 mm Hg), co świadczy o pełnym pokryciu nawet przy niskich badanych ciśnieniach katalitycznie aktywnej powierzchni.

Szukając związku pomiędzy adsorpcją na katalizatorze i kinetyką procesów niejednorodnych, T. W. Antipina i A. W. Frost⁽²⁾ określali współczynniki adsorpcyjne wody na kontakcie Al_2O_3 na podstawie bezpośrednich pomiarów, w temperaturach 340—415°C, izoterm adsorpcji i porównywali ze współczynnikami adsorpcyjnymi oznaczonymi w oparciu o badania kinetyki dehydratacji alkoholu etylowego (badania opublikowane wcześniej).

Jak wynika z danych tych autorów, dla izoterm adsorpcji wody na kontaktach w zakresie temperatur 340—415°C istnieje zależność liniowa, co odpowiada adsorpcji Langmuira.

Współczynniki, oznaczone z izoterm adsorpcji, są poza tym znacznie wyższe ($\sim 10^+2$) od współczynników obliczonych z danych kinetycznych. Wynika stąd, że istota miejsc adsorpcyjnych jest inna niż miejsc katalitycznych (aktywnych).

Badania rentgenowskie G. S. Żdanowa, W. P. Kotowa i G. D. Lubarskiego⁽³⁾ nad kontaktami przygotowanymi w oparciu o wodorotlenek glinu przyczyniły się do ustalenia struktury i dyspersji preparatów tlenków glinu, otrzymywanych w różnych warunkach. Ocena równoległa tych preparatów pozwoliła wskazać jako najaktywniejszy γ - Al_2O_3 oraz określić ściślejsze warunki jego tworzenia się.

Wpływ wymiarów elementarnych kryształków na porowatość, powierzchnię właściwą i aktywność katalizatorów z γ - Al_2O_3 zauważył A. M. Rubinsztajn⁽⁴⁾ ze współpracownikami w reakcji dehydratacji HCOOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ i $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

Aktywność kontaktów przygotowanych z różnych frakcji wodorotlenku glinu metodą odwrotną do sedymentacji frakcjonowanej nie była jednakowa. Najbardziej aktywny katalizator otrzymano z wodorotlenku o najgrubszym ziarnie (51—52Å). Wszystkie preparaty mniej i bardziej aktywne, jak stwierdzono metodą rentgenowską, składały się wyłącznie z γ - Al_2O_3 .

W pracy A. M. Rubinsztajna stwierdzono następnie, że dla porównawczej oceny kontaktów reakcyj organicznych należy stosować takie metody pomiaru powierzchni, które charakteryzują nie ogólną (oznaczaną za pomocą azotu) lecz efektywną, aktywną powierzchnię właściwą, tj. powierzchnię dostępną dla cząsteczek organicznych o danych wymiarach. Nie powinna ona obejmować części powierzchni zawartej w mikroporach niedostępnych dla cząsteczek reagujących. W związku z tym wprowadzono pojęcie efektywnej powierzchni właściwej.

Wykonano również kilka prac poświęconych wykorzystaniu naturalnych złóż gumbrinu oraz innych gliniek jako katalizatorów dehydratacyjnych alkoholi jednowodorotlenowych.

Stosunkowo dobre wyniki⁽⁵⁾ osiągnięto na aktywowanych przez prażenie w 600°C glinkach z Saratowa (glinokach Sokolowskich).

Przedstawione badania niewątpliwie są cenne dla nas ze względu na opanowanie takich procesów, jak: dehydratacja alkoholi jednowodorotlenowych dla otrzymywania olefin, a w szczególności izobutylenu, etylenu, eteru (pro narcosi), alkirowanie związków aromatycznych przy użyciu alkoholi, alkirowanie alkoholami aniliny przy azocie, otrzymywanie akrylonitrylu z etylenocyjanohydryny drogą dehydratacji, procesy kondensacji i wiele innych.

Alkirowanie

W oparciu o znane szeroko prace Ipatiewa nad alkirowaniem olefin w fazie gazowej pod ciśnieniem w obecności stałego kontaktu, zawierającego kwas ortofosforowy, dotychczas pracuje kilkadziesiąt instalacji w USA, produkujących benzynę polimeryzacyjną.

Szereg Patentów i prac, jakie ogłoszono ostatnio z dziedziny alkirowania związków aromatycznych olefinami lub alkoholami w fazie gazowej w celu otrzymania toluenu, etylobenzenu i izopropylbenzenu, przeważnie są oparte na modyfikowanym katalizatorze Ipatiewa.

Zagadnienie alkirowania jest specjalnie szeroko obecnie opracowywane w ZSRR, przy czym badania prowadzone są w kierunku alkirowania w fazie gazowej w temperaturach wyższych olefinami lub alkoholami oraz alkirowanie olefinami w fazie ciekłej w temperaturach niższych.

Badania nad syntezą i własnościami przeciwstukowymi różnorodnych związków, między innymi alkirozwiązków, prowadził A. D. Pietrow^(6, 69). Badania te objęły alkirobenzeny, alkiroafteny, alkiroaftaleny, alkirotetraliny, alkirodekalinę.

Szczególnie ważne są prace nad alkirowaniem benzenu butylenem i frakcją etyleno-propyleno-butylenową gazów z pirolizy.

Według Pietrowa butylobenzen dla silników z nadmuchem typu „Packard“ i innych jest bardziej cennym składnikiem niż izooktan. Również mieszanina dwuetylobenzenu, otrzymana podczas alkirowania za pomocą szerokiej frakcji olefin z pirolizy, może być użyta obok monoalkiobenzenu jako składnik benzyn lotniczych.

W pracy nad alkirowaniem benzenu alkoholem etylowym i izopropylowym w obecności kontaktu tlenkowego glinowo-krzemowego w temp. 450°C M. B. Turowa-Poljak i współpracownicy⁽⁷⁾ stwierdzili możliwość otrzymywania w przepływie pod normalnym ciśnieniem zadowalających wydajności etylo- i izopropylbenzenu. Wydajność alkiobenzenu — w przeliczeniu na wprowadzony alkohol — zależy od szybkości objętościowej zasilania: 0,03—28%, 0,18—25%, 0,66—15% etylobenzenu; 0,66—49% n-propylbenzenu; 0,66—54% izopropylbenzenu.

Przy wykorzystaniu gazów poreakcyjnych, składających się z odpowiednich olefin, wydajność alkiobenzenu może być podwojona. Wg autorów przypuszczalny mechanizm procesu badanego polegać ma na tym, że alkirowanie alkohola zachodzi nie drogą bezpośredniej kondensacji benzenu z alkoholem ($\text{benzen} + \text{alkohol} \longrightarrow \text{alkiobenzen} + \text{woda}$) lecz poprzez uprzednią dehydratację alkoholu. Powstająca w tej reakcji olefina w stanie aktywnym reaguje z benzenem, dając alkiobenzen ($\text{olefina} + \text{benzen} \longrightarrow \text{alkiobenzen}$).

W zakresie alkirowania w fazie ciekłej prowadzone są ostatnio podstawowe badania nad nowymi katalizatorami. Topczijew^(71, 72) ze współpracownikami badali równolegle przewodnictwo elektryczne i aktywność szeregu znanych i nowych katalizatorów: H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BF}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{BF}_3$, H_3PO_4 .

Otrzymane dane wskazują, że po nasyceniu kwasów fluorkiem boru przewodnictwo ich obniża się, podczas gdy katalityczna aktywność zwiększa się. Np. kwas ortofosforowy nie powoduje alkirowania izoparafin olefinami, a połączenie cząsteczkowe kwasu ortofosforowego z fluorkiem boru $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ jest nowym aktywnym katalizatorem alkirowania izobutanu etylenem, propylenem i butylenem. Na podstawie przeprowadzonych badań Topczijew ze współpracownikami

stwierdzili, że dla różnych katalizatorów np. H_2SO_4 i $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{BF}_3$ nie ma ogólnej zależności pomiędzy przewodnictwem elektrycznym i wynikającym stąd stężeniem jonów katalizatora a katalityczną aktywnością.

Uważają oni jednak, że przewodnictwo właściwe katalizatora w zakresie badania jednego i tego samego katalizatora może służyć jako wygodna metoda charakteryzowania aktywności tego typu katalizatora kwaśnego.

A. W. Topczijew, Ja. M. Pauszkin i L. J. Siergaczew⁷³⁾ wykazali następnie, że katalizator $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ jest jednym z najlepszych w reakcji alkilowania olefinami w fazie ciekłej nie tylko izoparafin lecz i benzenu. Równolegle prowadzone badania zmian przewodnictwa elektrycznego katalizatora w czasie alkilowania dowiodły, że w obu przypadkach aktywność katalityczna oraz przewodnictwo elektryczne obniżają się nieznacznie w czasie wielokrotnego stosowania. Tymczasem podczas polimeryzacji olefin w tych samych warunkach w obecności nawet najbardziej aktywnego katalizatora polimeryzacji (jakim jest $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$) obserwowano znaczne i szybkie obniżanie się aktywności katalitycznej i przewodnictwa elektrycznego na skutek powstawania kwaśnych estrów. Nieznaczne lecz stopniowe obniżanie się aktywności katalizatora podczas alkilowania tłumaczyć należy dlatego powstawaniem z olefiny i kwasu kwaśnych estrów, posiadających niskie przewodnictwo i nie sprzyjających jonizacji oraz obniżeniem się stężenia głównej substancji przewodzącej prąd elektryczny i wywołującej katalizę.

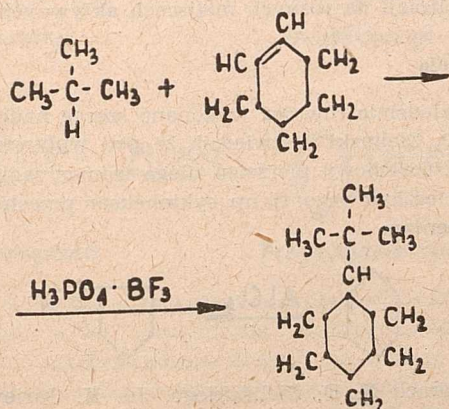
Duże wydajności izopropylbenzenu w procesie alkilowania za pomocą $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ przy nieznacznym powstawaniu poliizopropylowych pochodnych są warunkowane wysokim stosunkiem benzenu do propenu.

Przy alkilowaniu naftalenów olefinami otrzymuje się alkilonaftaleny. Wykazano, że jeszcze łatwiej przebiega reakcja alkilowania benzenu olefinami z utworzeniem alkilobenzenu.

Jak wyżej wspomniano przy alkilowaniu izoparafin olefinami w obecności licznych katalizatorów otrzymuje się parafiny o większej częstotliwości niż węglowodory wyjściowe. Cykloheksen różni się od olefin dużą skłonnością do polimeryzacji. Jak wykazały badania Ja. M. Pauszkin i A. K. Żomowa⁷⁴⁾ w obecności $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{AlCl}_3$ cykloheksen nie alkiluje izoparafin lub alkiluje je z trudnością ulegając głównie polimeryzacji.

Reakcję cykloalkilowania izoparafin cykloheksenem z utworzeniem jedynie alkilonaftenów po raz pierwszy przeprowadzili Ja. M. Pauszkin i A. K. Żomow stosując wprowadzony przez nich nowy katalizator $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$.

Przy cykloalkilowaniu np. izobutanu otrzymuje się izobutylcykloheksan.



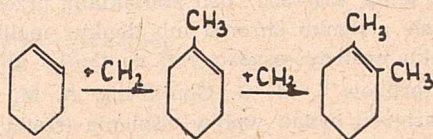
Należy wspomnieć również o bardzo ciekawych pracach N. D. Zielinskiego nad eksperymentalnym wykryciem rod-

ników metylujących na podstawie ich metylującego działania.

Np. cykloheksan przy 350°C nad niklem ulega rozszczepieniu i daje metylcykloheksan, dwumetylocykloheksan, toluen i ksyleny. Benzen dodawany do tlenku węgla i wodoru w warunkach syntezy Fischera-Tropscha daje toluen itd.

N. D. Zielinski i N. I. Szujkin⁷⁵⁾ obserwowali rozpad cyklopentanu i cykloheksanu na metylenowe rodniki również nad niklem osadzonym na tlenku glinu w temperaturze $350-375^\circ$ i alkilowanie nimi benzenu z utworzeniem toluenu i ksylenu.

Ja. T. Eidus i N. I. Jerszow⁷⁶⁾ stwierdzili, że pod normalnym ciśnieniem w mieszaninie cykloheksenu, CO i H_2 w warunkach hydrokondensacji zachodzi metylowanie cykloheksenu rodnikami metylenowymi.



Nie stwierdzono przy tym powstawania 1,3- i 1,4-dwumetylo — podstawionych.

Metodę kontaktowego alkilowania aniliny alkoholem metylowym w fazie gazowej pierwsi opracowywali Polacy — E. i K. Smoleńscy. N. I. Szujkin, A. N. Bytkowa i A. F. Jermielina⁷⁷⁾ alkilując anilinę metylowym lub etylowym alkoholem w obecności mieszanych kontaktów, zawierających oprócz Al_2O_3 znaczniejsze ilości Fe_2O_3 , otrzymywali wyłącznie odpowiednie pochodne mono.

K. Ławrowski, A. Michnowska i L. Oleńchenko⁷⁸⁾ badali alkilowanie aniliny butenem w obecności sztucznie przygotowanych glinokrzemianów i stwierdzili, że głównie powstają przy tym aminy z podstawioną w pierścieniu grupą. Alkylowaniu towarzyszy krakowanie, destruktywne alkilowanie z utworzeniem — n-toluidyny.

A. W. Kikiwadze i H. I. Areszidze⁷⁹⁾ stosując gumbrin jako kontakt, prowadzili alkilowanie aniliny alkoholem metylowym. W temp. $350^\circ, 400^\circ, 450^\circ$ otrzymywali oni monometyloanilinę z odpowiednimi wydajnościami: 38, 56 i 29%, nie stwierdzając powstawania dwumetyloaniliny.

Ustalono jednak, że powstają przy tym toluidyny z wydajnością od 5,9 do 14%.

M. B. Turowa-Poljak, N. W. Borunowa i E. S. Siemionowa⁸⁰⁾, jako kontakt do dehydratacji prowadzącej do alkilowania aniliny stosowali naturalny glino-krzemian, którego głównym składnikiem jest montmorylonit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. W temp. 350° uzyskiwano wydajność 87—89% etyloaniliny licząc na wprowadzoną do reakcji anilinę.

W obecności węgla, wysyconego kwasem fosforowym, zachodzi również alkilowanie aniliny alkoholem, przy czym otrzymuje się głównie etyloanilinę.

Cyklizacja

N. D. Zielinski niejednokrotnie obserwował zwiększenie liczby pierścieni podczas odwodorniania, np. powstawanie fluorenu z dwufenylometanu, fenantrenu z symetrycznego dwufenyloetanu itd. Szczególnego teoretycznego i praktycznego znaczenia nabrała jednak cyklizacja dopiero od czasu jednoczesnego i niezależnego odkrycia przemiany węglowodorów parafinowych w aromatyczne przez trzy grupy radzieckich uczonych: B. A. Kazanskiego i A. F. Plate, B. L. Mołdawskiego i G. D. Kanuszer, W. I. Karzewego, M. G. Siewierianinową i A. I. Siową.

Metoda ta stała się pomostem pomiędzy chemią związków tłuszczowych i aromatycznych. Odkryła ona nowe źródło otrzymywania aromatyków, jakim jest ropa naftowa. Celem opracowanego procesu technicznego, który stosowany jest szeroko również poza granicami ZSRR, jest otrzymanie wysokiego gatunku aromatyzowanej benzyny o liczbie oktowej 80 lub związków aromatycznych, głównie toluenu. W pierwszym przypadku wychodzi się z frakcji benzyn i ligroin o stosunkowo szerokich granicach temperatur wrzenia, w drugim przypadku — stosuje się frakcje wrzące w granicach 85—115°, a zawierające n-heptan i metylocykloheksan.

W warunkach procesu oprócz cyklizacji parafin C₆, C₇, i C₈ zachodzi równolegle odwodornianie zawartych w surowcu naftenów oraz izomeryzacja alkilocyklopentanów.

Proces prowadzi się w fazie gazowej pod normalnym ciśnieniem w temp. 450—550° nad kontaktami przeważnie składającymi się z tlenku chromu lub tlenku molibdenu, niekiedy tlenku wanadu, osadzonymi na tlenku glinu.

O. D. Sterligow²¹⁾, M. G. Gonikberg, A. M. Rubinsztejn i B. A. Kazanski badali wpływ ciśnienia (rzędu 2000—20 000 at. podczas tabletkowania kontaktu) na aktywność i strukturę glinowo-molibdenowego katalizatora i stwierdzili, że wprawdzie obserwuje się obniżenie aktywności właściwej kontaktu, lecz w związku ze wzrostem ciężaru nasypowego o 54% występuje wzrost zdolności produkcyjnej katalizatora w procesie dehydrocyklizacji n-heptanu i w reakcji odwodorniania cykloheksanu. Ważne jest to, że ze zwiększaniem się ciśnienia wzrasta trwałość aktywności tabletkowanego kontaktu w przybliżeniu o 67—77% w obu badanych reakcjach. Badania rentgenowskie nie wykryły zmian w pierwotnej (rentgenowskiej) strukturze.

Oprócz ciekłego katalizatu w procesie aromatyzacji powstaje gaz bogaty w wodór; równocześnie na katalizatorze odkłada się koks. Ilość koksu, jak się okazało, może być znacznie zmniejszona przez zastosowanie ciśnienia wodoru.

Cykl pracy kontaktu (okres od jednej regeneracji do następnej), w zależności między innymi od jakości surowca, waha się w szerokich granicach (12—200 godzin). Po tym czasie kontakt należy regenerować spalając wydzielony węgiel podczas przedmuchiwania powietrzem.

Obecnie prowadzi się intensywne badania nad wyjaśnieniem mechanizmu reakcji w celu lepszego opanowania procesu technologicznego. Radzieckie badania nad mechanizmem procesu cyklizacji oparte są głównie na pomiarach kinetycznych, jak oznaczanie współczynników temperaturowych i energii aktywacji dla oddzielnych domniemyanych etapów procesu oraz procesów współbieżnych.

P. D. Obolencew²²⁾ i Ju. N. Usow. podchodząc krytycznie do pierwszych prac kinetycznych Karżewa²³⁾ i Sorokina, przeanalizowali znaczenie oddzielnych przemian, zachodzących podczas cyklizacji węglowodorów parafinowych (n-heptanu) i olefinowych (2-metyloheksenu-2) nad katalizatorem chromowym. Zasadniczymi kierunkami przemian kontaktowych tych węglowodorów jest według nich tworzenie się aromatyków, koksu i gazu, ubocznymi — powstawanie związków nienasyconych przy cyklizacji heptanu i parafinowych przy cyklizacji 2-metyloheksenu-2. Hepten jest ubocznym, a nie pośrednim produktem cyklizacji heptanu, jak dotychczas uważali Pitkethly i Steiner²⁴⁾.

Powstawanie koksu i węglowodorów gazowych, aromatyków i węglowodorów olefinowych, a również aromatyków i węglowodorów parafinowych, zachodzi równolegle.

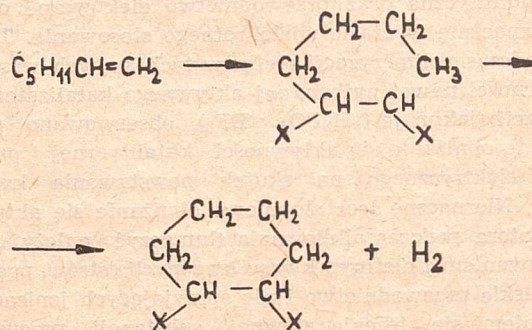
Fakt wydzielania się w procesie cyklizacji większej ilości wodoru niż to odpowiada powstającym węglowodorom, tł-

maczy się reakcjami odwodorniania związanymi z powstawaniem koksu.

A. F. Plater²⁵⁾ i G. A. Tarasowa już we wcześniejszych swych pracach wypowiadali się za tym, że reakcja cyklizacji węglowodorów nasyconych przebiega dwiema drogami: pewna część węglowodorów nasyconych ulega bezpośrednio przemianie w aromaty, druga jednak daje alkeny, część których dalej przechodzi w aromaty.

W związku z tym autorzy przeprowadzili badania wpływu położenia podwójnego wiązania w węglowodorze nienasyconym na jego cyklizację.

Zgodnie z dotychczasowymi poglądami o mechanizmie cyklizacji węglowodorów nienasyconych tylko związki z krańcowym położeniem podwójnego wiązania, tj. alkeny-1, zdolne są do tej reakcji:



Badania wykazały, że obok reakcji cyklizacji przebiega reakcja izomeryzacji wyjściowych heptenów z przesunięciem podwójnego wiązania, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę heptenu-1, -2, -3.

Wydaje się, że izomeryzacja nie sprzyja cyklizacji, gdyż hepten-3 skłonny jest bardziej do reakcji ubocznych.

Porównawcze badania zachowania heptenu-1 i heptenu-3 w tym procesie wykazały, że w analogicznych warunkach hepten-1 daje więcej aromatyków niż hepten-3.

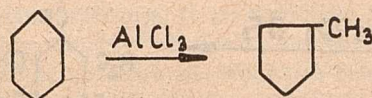
Przy dehydrocyklizacji heptenu-3 w dużym stopniu występuje równolegle przebiegająca reakcja rozpadu (destrukcja) cząsteczki (zawartość olefin w gazie 6%, parafin 18%), co powoduje bardziej szybkie „zatrucie” kontaktu.

W przypadku heptenu-1 gaz bogatszy jest w wodór, a ilość koksu większa niż w obecności heptenu-3 tworzy się nie w reakcji destrukcji lecz w wyniku daleko posuniętej polimeryzacji. Prawdopodobnie polimer, reagując z wyjściowym węglowodorem, ulega dysproporcjonowaniu wodoru, w wyniku czego powstaje „koks” i hepten.

Na podstawie porównania wyników aromatyzacji trzech podwójnych mieszanin: heptan — hepten, hepten — toluen i heptan — toluen wysunięto wniosek, że heptan i hepten podlegają cyklizacji na różnych miejscach aktywnych.

Izomeryzacja

W tej dziedzinie również wykonano szereg nader ważnych prac. N. D. Zielinski²⁶⁾ stwierdził, że pod wpływem chlorku glinu sześcioczłonowy pierścień ulega izomeryzacji do pięcioczłonowego, tj. np. cykloheksan przechodzi w metylocyklopentan.

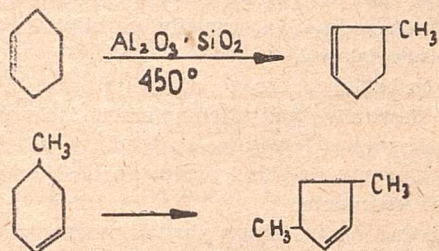


Dalsze prace N. D. Zielińskiego, Ju. K. Juriewa, R. Ja. Lewinej i M. B. Turowej wykazały, że podaną wyżej izomeryzacja sześcioczłonowego pierścienia w pięcioczłonowy w

obecności chlorku glinu jest odwracalna i że wyższe homologi cyklopentanu łatwo przechodzą w homologi cykloheksanu.

Szczególnie interesujące są badania N. D. Zielinskiego⁸⁷⁾ i Ju. A. Arbuzowa nad izomeryzacją sześciocząłowego pierścienia w fazie gazowej w obecności katalizatorów tlenkowych.

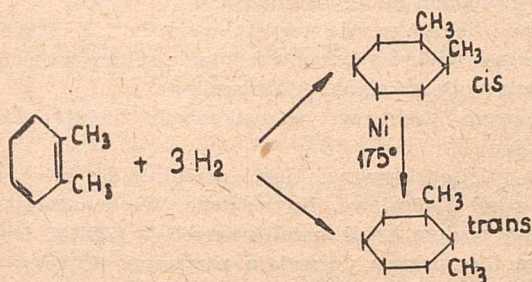
Wprawdzie cykloheksan nie ulega w tych warunkach izomeryzacji, jednak cykloheksen i metylocykloheksen łatwo izomeryzują się nad $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ do homologów cyklopentenu:



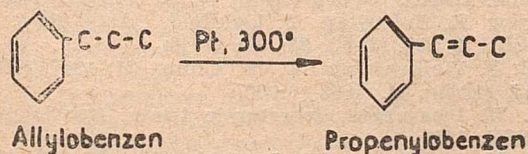
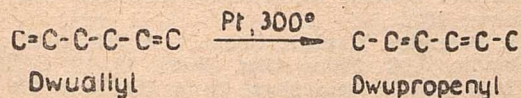
Okazało się, że tlenek chromu jest zupełnie nieprzydatny dla tego rodzaju izomeryzacji.

Szczególnie ciekawa jest wykryta przez N. D. Zielinskiego⁸⁸⁾ i E. I. Margolisa⁸⁹⁾ stereoisomeryczna przemiana o-ksylenu obserwowana podczas jego uwodorniania w fazie gazowej.

W temperaturze 50 — 70° nad osmem otrzymuje się tylko cis — 1—2 dwumetylocykloheksan, a nad niklem w 175° formę trans tego węglowodoru. Forma cis całkowicie przechodzi w formę trans:

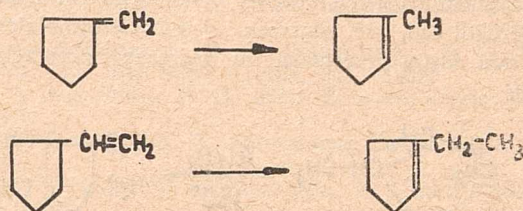


N. D. Zielinski^{90), 91), 92)} i R. Ja. Lewina stwierdzili, że izomeryzacja nienasyconych węglowodorów alifatycznych i węglowodorów aromatycznych z nienasyconym bocznym łańcuchem zachodzi łatwo w obecności platyny w 300°. Wiązania podwójne wędrują z położenia α w położenie β do środka cząsteczki lub do pierścienia benzenowego:

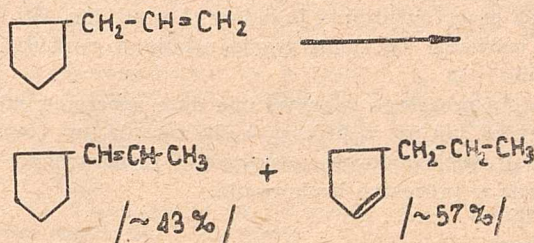


Już O. G. Filippow przy przepuszczaniu metylenocyklobutanu nad Al_2O_3 w 300° otrzymywał 1-metylenocyklobuten-1. Systematycznie przeprowadzone przez R. Ja. Lewinę i współpracowników prace nad kontaktową izomeryzacją niektórych pięciocząłowych i sześciocząłowych węglowodorów cyklicznych z podwójnym wiązaniem w pierścieniu lub łańcuchu bocznym wykazały szereg prawidłowości⁹³⁾.

Stwierdzono mianowicie, że podczas przepuszczania alkenylocyklopentanów (metyleno-, winylo-, allylocyklopentanu) nad tlenkiem chromu na tlenku glinu w 250° wiązanie podwójne przemieszcza się z łańcucha bocznego do pierścienia i pozostaje przy atomie węgla alkilowanym:



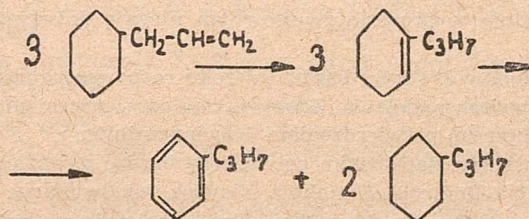
Na przykładzie allylocyklopentanu udało się wykazać kolejność przemieszczania się wiązania podwójnego w pierścieniu.



Analogicznie zachowują się alkenylocykloheksany z tą różnicą, że dalsze przemieszczanie wiązania podwójnego w pierścieniu obserwowano w większym stopniu dla metylenocykloheksanu niż dla winylo- i allylocykloheksanu.

Następnie stwierdzono, że podczas kontaktu z tlenkiem chromu na tlenku glinu w 250° pięcio- i sześciocząłowe 1-alkilocykloalkeny-1 wykazują znacznie większą trwałość, niż izomeryczne 1-alkilocykloalkeny-2.

Wszystkie badane sześciocząłowe cykliczne węglowodory alkenylocykloheksany i alkylocykloheksany w warunkach kontaktowej izomeryzacji częściowo ulegały reakcji katalizy nieodwracalnej:

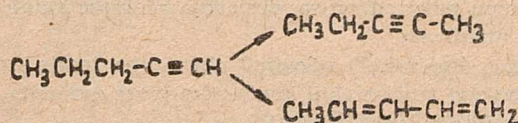


R. Ja. Lewina⁹⁴⁾ i współpracownicy wykazali izomeryzujące działanie tlenku chromu na allylobenzen i dwuallylobenzen.

Przy zastosowaniu tlenku chromu osadzonego na tlenku glinu otrzymywano z dobrą wydajnością dwuallyl, a w 4-fenylobutan-1 podwójne wiązanie wędrowało z α nawet w położenie γ .

Izomeryzujące działanie tlenku chromu i innych kontaktów w temp. 200—250° (tak jak dla alkenów-1) R. Ja. Lewina⁹⁵⁾ i E. A. Wiktorowa stwierdziły również dla alkinów-1, przy czym potrójne wiązanie z końca cząsteczki przemieszczało się do środka.

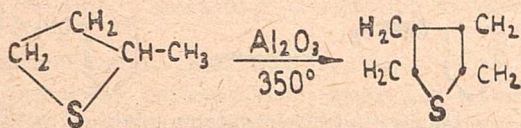
Okazało się jednak, że alkiny-1 izomeryzują równocześnie w innym kierunku — potrójne wiązanie przechodzi w dwa podwójne tworzące sprzężony układ np.:



Na przykładzie oktiadienu -1,7 wykazano⁸⁵⁾, że w obecności powyższych kontaktów powstaje oktadien — 3,5.

Ju. K. Juriew⁸⁶⁾, S. W. Diatłowicka i I. S. Lewi wykryli ciekawy pierwszy przykład izomeryzacji kontaktowej z powiększaniem cyklu nasyconego heterocyklicznego układu nie zawierającego grupy funkcyjnej w łańcuchu bocznym.

Stwierdzili oni, że siarczek α -metylotrójmetylenowy w 350°C nad Al_2O_3 przechodzi w siarczek czterometylenowy (tiofan).



Należy podkreślić, że reakcja izomeryzacji oprócz dużego teoretycznego ma poważne praktyczne znaczenie, gdyż daje możliwość przeprowadzania pożądanych przemian. Np. w przemyśle prowadzi się izomeryzację n-butanu, n-pentanu i n-heksanu.

W wielu procesach odgrywa ona duże znaczenie, gdyż jest ich etapem, jak np. w procesach alkilowania (np. izoparafin), cyklizacji węglowodorów nasyconych i nienasyconych C_6 , C_7 i C_8 oraz w procesach krakowania.

Utlennianie

Uczeni radzieccy zrobili wiele dla wyjaśnienia całego szeregu nie zbadanych dotąd zagadnień w dziedzinie utleniania węglowodorów i osiągnęli cenne wyniki.

Na szczególną uwagę zasługują powszechnie znane teorie członków Akademii Bacha⁸⁷⁾ oraz Siemionowa⁸⁸⁾ wyjaśniające mechanizm utleniania węglowodorów.

Each na podstawie badania produktów utleniania wysunął teorię spalania węglowodorów poprzez tworzenie się stadiów pośrednich — nadtlenków. Podstawą tej teorii jest przypuszczenie, że cząsteczki tlenu przechodząc przez stan aktywny w okresie indukcyjnym procesu utleniania tworzą z cząsteczkami węglowodorów nietrwałe tlenki a następnie nadtlenki. Te ostatnie w procesie gwałtownym ulegają dalszemu utlenieniu.

Siemionow stworzył bardzo szeroko rozpowszechnioną teorię łańcuchową spalania. Zdobywa ona coraz więcej znaczenia dzięki licznym potwierdzeniom doświadczalnym.

W Związku Radzieckim cały szereg bardzo poważnych badaczy, jak Rogiński, Zimakow, Ełowicz, Miedwiediew, Bruns, Borieskow, Rawicz, Margolis i Todes, zajmuje się zagadnieniami utleniania katalitycznego.

M. B. Rawicz⁸⁹⁾ w monografii o powierzchniowym bezpłomieniowym spalaniu podał wyniki prac wykonanych w Związku Radzieckim osobiście oraz przez innych uczonych. Spalanie powierzchniowe bezpłomieniowe, potraktowane jako proces katalityczny i rozszerzone poza gazami również na paliwa płynne i stałe stało poważnym wkładem w podniesienie techniki i ekonomiki wykorzystania energetycznego paliw. Poza tą gospodarczą zdobyczą prace powyższe rzuciły nowe światło na procesy utleniania (spalania) katalitycznego.

Rogiński ze współpracownikami wypracował elektronową teorię kontaktów i podał ciekawe uogólnienia dotyczące kontaktów do utleniania w zależności od ich zabarwienia⁹⁰⁾.

Wg jego teorii substancje zabarwione zawierające atomy, których elektrony łatwo ulegają pobudzeniu lub przechodzą do poziomu przewodnictwa, posiadają zdolność katalizowania reakcji utleniania.

Ostatnio Rogiński⁹¹⁾ rozwinął chemiczną teorię formowania aktywnej powierzchni kontaktów przez rozmaite dodatki (tzw. modyfikowanie kontaktu).

Na podstawie tej teorii L. Ja. Margolis i O. M. Todes zbadali katalizatory magnezowo-chromowe i miedziowo-chromowe modyfikowane kwasem fosforowym i azotanem baru do tzw. daleko posuniętego utleniania. Badania prowadzono nad izooktanem utlenianym tlenem⁹²⁾. Wykazali oni, że dodatki do katalizatora powodują nie tylko zmianę energii aktywacji E, ale również wpływają równolegle na zmiany wielkości $1g K_0$ (czyli logarytmu tzw. „współczynnika częstości“ w równaniu Arrheniusa).

Istnieje cały szereg prac dotyczących tzw. łagodnego utleniania, których jednak ze względu na zbyt dużą ilość nie sposób jest przedstawić.

Z nowszych badań na uwagę zasługują prace S. R. Rafikowa i B. W. Suworowa nad utlenianiem w fazie gazowej terpentyny, n-cymolu, tetraliny i dekaliny¹⁰⁰⁾. Badacze ci ustalili mechanizmy reakcji i przedstawili schematy pośrednich stadiów utleniania.

G. G. Poljak i W. Ja. Sztern zbadali mechanizm utleniania propylenem tlenem, przeprowadzając przy tym dokładny bilans materiałowy wszystkich produktów reakcji¹⁰¹⁾.

Zakończenie

Jak widać z powyższego, osiągnięcia uczonych radzieckich w dziedzinie procesów jednostkowych są bardzo poważne.

Nawet prace o charakterze początkowo czysto teoretycznym znalazły praktyczne zastosowanie w ZSRR i poza jego granicami. Pomimo dużych postępów w dziedzinie procesów jednostkowych, wiele zagadnień katalizy jest w dalszym ciągu nie rozwiązane i na nie skierowane są wysiłki licznych kolektiwów naukowych ZSRR. Do takich należy najtrudniejszy w katalizie problem doboru kontaktu.

Zajmuje się nim przede wszystkim szkoła S. Z. Rogińskiego. Interesujące wielu badaczy zagadnienie selektywności procesów opracowuje szkoła A. A. Bałandina.

Mechanizm procesów jednostkowych badają Kazanski, Plate i inni.

Istota miejsc aktywnych jest przedmiotem intensywnych badań szkół Koboziowa, Rogińskiego, Wolkensztejna.

Wysoki poziom szkół katalitycznych w ZSRR, ich praca planowa i zespołowa pozwalają przypuszczać, że te zagadnienia, od których zależy dalszy rozwój procesów jednostkowych, zostaną rozwiązane pomyślnie.

Literatura

1. Problemy kinetiki i kataliza. Praca zbiorowa pod red. S. Z. Rogińskiego, Moskwa — Leningrad, t. V — 1948, t. VI — 1949, t. VII — 1949.
2. Akademik Nikołaj Dmitriewicz Zielinski, AN ZSRR, Moskwa 1952.
3. A. A. Bałandin, Z. phys. Chem., **2**, 289, (1929); A. A. Bałandin, J. T. Eidus, Usp. Chim., **18**, 15, (1949)
4. S. Z. Rogiński, Acta phys. Chim. USSR, **4**, 729 (1936); Z. fiz. Chim. **15**, 708 (1941)
5. N. J. Koboziow, Z. fiz. Chim., **13**, 1, (1939); Acta phys. Chim. USSR, **9** 805 (1938); N. J. Koboziow, L. Nikołajew, Z. Zubowicz, J. Goldfeld, Acta phys. Chim. USSR, **2**, 289, (1946); **21**, 469, (1946)
6. F. F. Wolkensztejn, Z. fiz. Chim., **21**, 1317, (1947); **23**, 917, (1949); **24**, 1068, (1950)
7. L. W. Piszczewski, Izbrannyje trudy, Izdatelstwo AN SSSR, 1936
8. N. N. Siemionow, W. I. Gołdanski, N. M. Czirkow, DAN SSSR, **52**, 783 (1946)
9. M. W. Poljakow, Usp. Chim., **17**, 351, (1948)
10. N. M. Emanuel, Promieźutocznyje produkty słożnych gazowych reakcji, Moskwa-Leningrad, 1946
- 10a. A. N. Bach, Sobranije trudow po chemii i biochemii, AN. SSSR, Moskwa 1950.
- A. N. Bach, W. A. Engelgart, Fermenty, Moskwa — Leningrad, 1940.
11. S. Z. Rogiński, DAN SSSR, **67**, 1, 97, (1947)

12. D. A. Epsztejn, *Tiechnologičeskaja klasifikacija chimičeskich reakcji*, Moskwa 1946; *Ž. prikl. Chim.*, **19**, 10, 125 (1946)
13. A. M. Rubinsztejn, *Usp. Chim.*, **20**, 4, 393 (1951)
14. N. D. Zielinski, J. T. Eidus, *Izw. AN SSSR, OChN*, 489, (1949); 190, (1942);
15. A. N. Baszkirow, Ju. B. Kagan, *DAN SSSR*, **67**, 6, 1029, (1949)
16. A. N. Baszkirow, Ju. B. Kriukow, *DAN SSSR*, **78**, 2, (1951)
17. I. B. Rapoport, M. M. Lewkowicz, *DAN SSSR*, **84**, 4, 725, (1952)
18. Nauczno-issledowatielskije roboty chimičeskich institutow i laboratorii AN SSSR za 1941-1943; I. B. Rapoport, *Iskustwiennoje židkoje topliwo*, Moskwa, 1949; J. T. Eidus, *Usp. Chim.*, **19**, 1, 32, (1950)
19. J. T. Eidus, N. D. Zielinski, K. W. Puzicki, N. I. Jerszow, *Izw. AN SSSR, OChN*, 145, (1952)
20. J. T. Eidus, I. W. Gusiewa, *Izw. AN SSSR, OChN*, 1075, (1952)
21. N. D. Zielinski, I. B. Łosik, *Izw. AN SSSR OChN*, 57, (1941)
22. A. A. Bałandin, *Izw. AN SSSR OChN*, 339, (1945)
23. B. A. Kazanski, G. T. Tatiewosjan, *Ž. obszcz. Chim.*, **9**, 1458, (1939)
24. B. A. Kazanski, A. W. Koperina, M. I. Batujew, *Izw. AN SSSR OChN*, 503, (1948)
25. M. E. Wolpin, L. F. Plate, *DAN SSSR*, **70**, s. 843, (1950)
26. B. A. Kazanski, I. E. Grusko, *DAN SSSR*, **87**, 5, 767, (1952)
27. I. A. Musajew, *DAN SSSR*, **66**, 6, 1097, (1949)
28. A. A. Zinowiew, *Ž. prikl. Chim.*, **23**, 1, 99, (1950)
29. D. W. Sokolski, W. A. Druž, *Ž. Fiz.*, **26**, 3, 364, (1952)
30. S. N. Obriadczikow, *Tiechnologia niefti*, Moskwa-Leningrad, 1947
31. D. I. Oroczko, *Tieorietičeskije osnovy wiedienja sintiezow židkich topliw*, Moskwa-Leningrad, 1951
32. W. Lewicz, *Ž. fiz. Chim.*, **22**, 6, 711, 721, (1948)
33. S. J. Ełowicz, G. M. Żabrowa, *Ž. fiz. Chim.*, **19**, 4, 239, (1945)
34. E. A. Stolarow, O. M. Todes, *Ž. fiz. Chim.*, **26**, 1, 80, (1952); **27**, 3, 370, (1953)
35. A. A. Alczudżan, A. W. Frost, *Ž. fiz. Chim.*, **26**, 7, 1007, 1015, (1952)
36. A. A. Alczudżan, *Ž. fiz. Chim.*, **26**, 11, 12, 1591, 1600, 1730, (1952)
37. L. H. Freidlin, N. I. Ziminowa, *DAN SSSR*, **74**, 5, 955, (1950)
38. D. W. Sokolski, W. A. Druž, *Ž. fiz. Chim.*, **26**, 3, 4, 364, 484, (1952)
39. A. A. Bałandin, *Ž. obszcz. Chim.*, **16**, 6, 793, (1946)
40. A. A. Bałandin, G. M. Marukian, *DAN SSSR*, **55**, 2, 127, (1947); *Ž. prikl. Chim.*, **19**, 2, 206, (1946)
41. N. D. Zielinski, G. M. Marukian, O. K. Bogdanowa, *Ž. prikl. Chim.*, **14**, 161, (1941)
42. A. A. Tołstopiatowa, *Ž. obszcz. Chim.*, **17**, 2182, (1947)
43. N. I. Szujkin, I. I. Lewicki, *Izw. AN SSSR OChN*, 592, (1952)
44. N. I. Szujkin, H. M. Minaczew, L. M. Fieofanowa, *Izw. AN SSSR OChN*, 93, (1953)
45. A. H. Bork, *Ž. fiz. Chim.*, **14**, 1288, (1940)
46. A. A. Bałandin, *Ž. obszcz. Chim.*, **12**, 153, (1942)
47. A. W. Frost, *Wiestn. Mosk. Uniw.* Nr 3, 4, 111, (1946)
48. T. W. Antipina, I. W. Smirnowa, A. W. Frost, *Wiestn. Mosk. Uniw.* Nr 2, 55, (1948)
49. A. P. Ballod, L. W. Gurwicz, R. W. Karobow, A. W. Frost, *Wiestn. Mosk. Uniw.*, Nr 2, 57 (1951)
50. A. H. Bork, *Ž. phys. Chem.*, **33**, 54, (1936)
51. O. K. Bogdanowa, A. P. Szczegłowa, *Izw. AN SSSR OChN*, 464, (1945)
52. A. A. Tołstopiatowa, L. A. Hejfic, W. W. Patrikiejew, *Wiestn. Mosk. Uniw.*, Nr 2, 47, (1951)
53. S. Z. Rogiński, *Rosenkevitsch, Ž. phys. Chem.*, (B) **10**, 47, (1930)
54. A. E. Agronomow, *Wiestn. Mosk. Uniw.*, Nr 2, 109, Nr 11, 41, (1951)
55. E. Treszczanowicz, *Badania nad kontaktami cynkowo-żelazowymi w reakcji odwodnienia cykloheksanolu*, *Prace GICHp*, **4**, 36, (1952)
56. A. D. Pietrow, *Ž. Rus. Ch. Obszcz.*, **60**, 1435, (1928)
57. P. Bartlett, G. Woods, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2933, (1940)
58. I. N. Nazarow, I. L. Kotlarewski, N. W. Kuzniecowa, *Ž. obszcz. Chim.*, **24**, 1147 (1952)
59. L. H. Freidlin, A. M. Lewit, *Izw. AN SSSR OChN*, 163, (1952)
60. K. W. Topczijew, K. Jun. Pin, *Wiestn. Mosk. Uniw.*, Nr 12, 39, Nr 2, 89, (1953)
61. A. H. Bork, S. W. Kiriłow, *Ž. fiz. Chim.*, **26**, 224, (1952)
62. T. W. Antipina, A. W. Frost, *Wiestn. Mosk. Uniw.*, Nr 8, 111, (1952)
63. A. M. Rubinsztejn, W. E. Wasserberg, N. A. Pribitkowa, *Izw. AN SSSR OChN*, 323, (1952)
64. F. A. Slisarenko, N. G. Czen, *Ž. prikl. Chim.*, **23**, 812, (1950)
65. A. D. Pietrow, A. W. Woronowa, *DAN SSSR*, **31**, 8, (1941)
66. A. D. Pietrow, M. A. Czelcowa, *Ž. obszcz. Chim.*, **12**, 87, (1942)
67. A. D. Pietrow, D. N. Andriejew, *Ž. obszcz. Chim.*, **12**, 1, 2, 95, (1942)
68. A. D. Pietrow, M. W. Wittich, *Izw. AN SSSR OChN*, 4, (1944)
69. A. D. Pietrow, D. N. Andriejew, A. W. Woronowa, E. Kaplan, *Nauczno-issledow. roboty chim. institut. i laborat. AN SSSR za lata 1941-43*
70. M. B. Turowa-Poljak, G. I. Lewi, L. M. Wołkowa, M. E. Kuźmowa, *DAN SSSR*, **89**, 3, 495, (1953)
71. A. W. Topczijew, J. M. Pauszkin, T. P. Wiszniakowa, M. W. Kuraszow, *DAN SSSR*, **80**, 4, (1951)
72. J. M. Pauszkin, M. W. Kuraszew, *DAN SSSR*, **88**, 6; **89**, 1, (1953)
73. A. W. Topczijew, J. A. Pauszkin, L. I. Siergaczew, *DAN SSSR*, **64**, 1, 81, (1949)
74. J. M. Pauszkin, A. K. Żomow, *DAN SSSR*, **90**, 6, 1047, (1953)
75. N. D. Zielinski, N. I. Szujkin, *DAN SSSR*, **4**, 255, (1934)
76. J. T. Eidus, N. I. Jerszow, *DAN SSSR*, **87**, 433, (1952)
77. J. Szujkin, A. N. Bytkowa, A. F. Jermilina, *Ž. org. Chim.*, **6**, 774, (1936)
78. K. Ławrowski, A. Michnowska, L. Oleńczenko, *DAN SSSR*, **64**, 345, (1949)
79. A. W. Kikiwadze, H. J. Areszidze, *Ž. obszcz. Chim.*, **23**, 4, 596, (1953)
80. M. B. Turowa-Poljak, N. W. Borunowa, E. S. Siemionowa, *Ž. obszcz. Chim.*, **23**, 6, 1024, (1953)
81. O. D. Sterligow, M. G. Gonikberg, A. M. Rubinsztejn, B. A. Kazanski, *Izw. AN SSSR OChN*, 28, (1953)
82. P. D. Obolencew, J. N. Usow, *Ž. obszcz. Chim.*, **21**, 1438, (1951)
83. W. J. Karzew, P. Z. Sorokin, *Ž. fiz. Chim.*, **12**, 48, (1938)
84. R. C. Pitkethly, H. Steiner, *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 979, 1010, (1939)
85. A. F. Plate, G. A. Tarasowa, *Ž. obszcz. Chim.*, **22**, 5, 765, (1952)
86. N. D. Zielinski, M. B. Turowa-Poljak, *Ž. obszcz. Chim.*, **2**, 666, (1932)
87. N. D. Zielinski, J. A. Arbuzow, *DAN SSSR*, **24**, 793, (1939)
88. N. D. Zielinski, E. J. Margolis, *Ž. obszcz. Chim.*, **2**, 755, (1932)
89. E. J. Margolis, *Ber.*, **65**, 1613, (1932)
90. N. D. Zielinski, R. J. Lewina, *Ber.*, **62**, 1861, (1929)
91. R. J. Lewina, F. Czirikow, *Ž. obszcz. Chim.*, **4**, 1256, (1934)
92. R. J. Lewina, *Ž. obszcz. Chim.*, **6**, 1092, (1935); **16**, 817, (1946); *DAN SSSR*, **86**, 1065, (1950); *Wiestn. Mosk. Uniw.*, Nr 2, 89, (1951)
93. R. J. Lewina, N. N. Miezenkowa, P. A. Akiszin, *Ž. obszcz. Chim.*, **23**, 4, 562, (1952); *Wiestn. Mosk. Uniw.*, Nr 2, 77 (1951); Nr 2, 87; Nr 12, 49, (1952)
94. J. K. Juriew, S. W. Diatłowicka, I. S. Lewi, *Wiestn. Mosk. Uniw.*, Nr 12, 55, (1952)
95. A. N. Bach, *Sbornik izbrannyh trudow*, Leningrad, 1937.
96. N. N. Siemionow, *Ciepnyje reakcji*, Leningrad, 1934.
97. M. B. Rawicz, *Powierchnostnoje bezplamiennoje gorienije*, Moskwa 1949.
98. S. Z. Rogiński, *Ž. fiz. Chim.*, **15**, 1, (1941)
99. L. J. Margolis, O. M. Todes, *Ž. obszcz. Chim.*, **20**, 11, 1981, (1950)
100. S. S. Rafikow, B. W. Suworow, *DAN SSSR*, **82**, 2, 3, 51, 265, 415, (1952)
101. S. S. Poljak, W. J. Sztern, *Ž. fiz. Chim.*, **27**, 3, 341, (1953)

Rezultaty pomocy radzieckiej w przemyśle kwasu siarkowego i nawozów fosforowych

661.25:661.632

K. Akerman i P. Hoffmann

Jednym z mierników rozwoju ekonomicznego i poziomu uprzemysłowienia danego kraju jest wysokość produkcji kwasu siarkowego na jednego mieszkańca.

Obrazem radykalnych zmian gospodarczych naszego kraju w stosunku do okresu przedwojennego jest kolosalny wzrost zapotrzebowania na kwas siarkowy. Gdy w okresie przedwojennym odczuwało się wyraźną nadprodukcję kwasu siarkowego i trudności z ulokowaniem go na rynku krajowym, obecnie mimo kolosalnego rozwoju przemysłu kwasu siarkowego obserwuje się stale wzrastający jego deficyt w związku z rozwojem innych gałęzi przemysłu.

Głównym producentem kwasu siarkowego w okresie przedwojennym był przemysł cynkowy, gdyż w roku 1936 wyprodukował 69% a w 1937 — 61% ogólnej ilości kwasu siarkowego.

Trudności w zbyciu kwasu siarkowego znajdowały swoje odbicie w spadku produkcji kwasu przy załamaniu produkcji cynku oraz procentowym udziale Polski w światowej produkcji tego metalu.

R o k	Wysokość prod. Zn	% udział w prod. światowej	Wskaźnik H_2SO_4 *)
1922	84.700	11.94	—
1924	92.900	9.26	64.0
1926	123.700	10.02	74.0
1928	161.700	11.32	105.5
1930	174.400	12.46	98.0
1932	84.950	10.74	—
1934	92.200	7.78	—
1936	94.300	6.31	69.0
1938			100.0

Taka sytuacja gospodarcza wpływała bardzo niekorzystnie na stan fabryk kwasu siarkowego. Prowadzono gospodarkę ekstensywną traktując oddziały kwasu siarkowego drugoplanowo, ograniczając inwestycje i remonty do niezbędnie koniecznych.

Znajdowało to swoje odbicie w tym, że wszystkie nasze fabryki pracowały na aparaturze przestarzałej stosując mało intensywną technologię.

Rabunkowa gospodarka okupanta a potem działania wojenne zniszczyły większość naszych fabryk kwasu siarkowego.

W roku 1945 nie mieliśmy ani jednej fabryki kwasu siarkowego gotowej do ruchu.

Tempo rozbudowy naszego przemysłu kwasu siarkowego najlepiej zilustrują poniższe cyfry.

R o k	Wskaźnik produkcji *)
1938	100.0
1946	63.2
1947	79.3
1949	140.0
1950	53.0
1953	204.0

*) Wskaźnik produkcji kwasu siarkowego w stosunku do produkcji w roku 1938 przyjętej za 100.

Szalony pośpiech przy odbudowie ze względu na coraz większe zapotrzebowanie na kwas siarkowy przez odbudowujące się inne gałęzie przemysłu chemicznego nie pozwolił na równoczesną modernizację i intensyfikację zakładów. Ograniczono się wyłącznie do rekonstrukcji starych urządzeń. Poza tym nasza kadra fachowa odbudowująca nasz przemysł wychowana na starej technologii nie była przygotowana ani teoretycznie ani praktycznie do intensyfikacji.

Ogólna ekspertyza całego przemysłu chemicznego przeprowadzona przez najwybitniejszych fachowców radzieckich pod koniec roku 50 objęła także przemysł kwasu siarkowego. Można śmiało powiedzieć, że ta pomoc fachowa stanowiła punkt przełomowy w rozwoju polskiego przemysłu kwasu siarkowego.

Celem, do którego dążył nasz przemysł kwasu siarkowego, było osiągnięcie w fabrykach nitrozowych produkcji do około 30 kg kwasu siarkowego z 1 m³ aparatury. Od ekspertów radzieckich dowiedzieliśmy się, że w Związku Radzieckim uzyskuje się już ponad 200 kg H_2SO_4 z m³ aparatury na dobę, że obciążenie pieców, które u nas wynosiło około 100 kg/m² pieca na 24 godziny, podwyższono do 200 — 250 na m² powierzchni prażalnej.

Z ogólnej ilości fabryk nitrozowych w resorcie przemysłu chemicznego tylko 1/4 posiadała systemy wieżowe, reszta pracowała starym systemem komorowym stosując przestarzałą technologię.

Eksperci ujawnili olbrzymie rezerwy w poszczególnych agregatach, wskazali na drogi ich wykorzystania, na konieczne zmiany aparatury oraz reżimów technologicznych.

W wyniku dokładnej analizy stanu naszej aparatury oceniono średnio możliwości podwyższenia wydajności pieców pirtowych o około 50%, zalecono likwidację przestarzałych systemów komorowych i przejście wyłącznie na intensywnie systemy wieżowe o wydajności około 100 kg/m³ aparatury na dobę, podano dokładne wskazówki odnośnie tworzywa do konstrukcji aparatury, sposobu wypełniania wież, obiegów gazów i kwasów.

Na podstawie orzeczeń ekspertów zdecydowano przejść na radziecką technologię oraz przystąpić do modernizacji zakładów kwasu siarkowego.

Efekty wprowadzenia intensywnej metody radzieckiej znajdują swoje odbicie w wysokości produkcji.

Przyjmując produkcję roku 1950 na zakładach podległych Centralnemu Zarządowi Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych za 100 mamy następujące wyniki w latach następnych:

1950	—	100
1952	—	135
1953	—	167
1955	przewidywana	225

Fabryki po przebudowie z ołowianych stały się stalowe i uzyskuje się już w nich wskaźniki wydajności aparatury zbliżone do tych, o których mówili eksperci.

Obciążenie pieców wzrosło do 150 kg/m²/24 h, wydajność aparatury wzrosła kilkakrotnie w stosunku do wydajności przed intensyfikacją. W tym samym przemyśle eksperci radzieccy nauczyli nas metody produkcji dobrego super-

fosfatu, wykazali możliwości trzykrotnego wzrostu wydajności naszej aparatury, dali nam dokładny reżim technologiczny pozwalający na racjonalną i oszczędną gospodarkę surowcową. Ekspersi wskazali również na możliwości podwyższenia jakości produkowanego przez nas superfosfatu pod względem jego własności chemicznych i fizycznych.

Niemniej ważną formą pomocy Związku Radzieckiego jest bardzo szerokie udostępnienie nam fachowej literatury. Pozycje takie jak: „Technologie Siernokisłoty“ prof. Malina, „Sprawocznik Siernokisłotczika“ prof. Malina i prof. Poliakowa, czy „Proizvodstvo siernoj kisłoty kontaktym mietodom“ Amielina — stały się podstawowym źródłem wiadomości z dziedziny kwasu siarkowego i zajęły w literaturze światowej miejsce Lungego czy Waesera.

Na tej literaturze wyszkoliła się i wyrosła pracująca przy intensyfikacji młoda kadra kwasiarzy.

Fachowa literatura z zakresu nawozów fosforowych w postaci monografii Dubowickiego i Szereszewskiego wyeliminowała „starego“ Schuchta i wyprzedziła Sanfourchea

Do rozwiązania trudności piętrzących się przy opanowaniu nowej technologii otrzymywania kwasu siarkowego z anhydrytu w Wizowie przyczyniły się praktyczne, robocze rady inż. Czerniejenki dające możliwości wykorzystania i adaptacji istniejących urządzeń. Praktyka w całej rozciągłości potwierdziła celowość jego sugestii, odnośnie konieczności intensyfikacji suszenia surowca, konieczności wprowadzenia korekcy nadawy na piece i nawietrzania zbiorników. Inż. Czerniejenko dał praktyczne i proste sposoby odpowietrzania zbiorników i transportu i wiele innych cennych rad ruchowych. Jedną z najpoważniejszych pozycji w pomocy Związku Radzieckiego przy rozbudowie naszego przemysłu kwasu siarkowego na bazie surowców krajowych jest wykonanie kompletnej dokumentacji i dostawa urządzeń dla fabryki kwasu siarkowego i siarki opartej o pokłady gipsu, która będzie bez wątpienia najbardziej nowoczesną fabryką, gdzie zastosowane będą urządzenia i szczegóły technologiczne zupełnie nowe po raz pierwszy na świecie.

W zakresie prac badawczych pomoc i rada ekspertów radzieckich okazały się niemniej zbawienne i celowe. Zalecenie ścisłego harmonogramowego planowania w zakresie rozwiązywania zagadnień ścisłej konkretyzacji tematów prac badawczych oraz ograniczenie prac w planie rocznym do kilku tematów okazało się niezmiernie owocne w skutkach.

Ekspersi pokazali nam drogi i możliwości ścisłego powiązania tematyki prac naukowo-badawczych z zagadnieniami produkcji. Rada profesora Maleca w czasie jego bytności na konferencji surowcowej, dotycząca intensyw-

niejszego zajęcia się sprawą termofosfatów topionych, dała w rezultacie przez zrealizowanie jego sugestii aparaturowych opracowanie nowego rodzaju bezkonkurencyjnie taniego nawozu fosforowego o bardzo prostej technologii. Profesor Malec doradzał także rozszerzenie prac nad reakcjami w fazie fluidalnej.

Nie można w tym miejscu pominąć prac nad granulacją i amonizacją superfosfatu prowadzonych przez Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych za przykładem Związku Radzieckiego przy wykorzystaniu radzieckich doświadczeń.

Prace te zostały uwieńczone pozytywnymi rezultatami i w roku bieżącym rolnictwo otrzyma już pierwsze partie superfosfatu granulowanego na skalę przemysłową.

Radzieccy uczeni ze szczególnym naciskiem zwrócili uwagę na krajową bazę surowcową. Po raz pierwszy powstał konkretny plan prac mający na celu zbadanie bazy surowcowej naszego przemysłu chemicznego.

Niezwykle owocną okazała się krajowa narada surowcowa przy udziale uczonych radzieckich i delegatów NRD. Wytyczyła ona główne kierunki poszukiwania i rozpracowania polskich złóż piritonowych, siarki rodzimej oraz dokładnego rozwiązania zagadnienia fosforytów krajowych. Zagadnienie to zdaniem uczonych radzieckich należy postawić w rzędzie kluczowych problemów rozwoju polskiego przemysłu chemicznego.

Nauka radziecka wykazuje dalsze szerokie perspektywy rozwoju naszego przemysłu kwasu siarkowego i nawozów fosforowych. Teoretyczne badania szkoły profesora Malina nad procesem nitrozowym produkcji kwasu siarkowego wykazują dalsze możliwości intensyfikacji produkcji. Według obliczeń teoretycznych górna granica wydajności poszczególnych agregatów przewyższa znacznie wskaźniki uzyskiwane w przodujących zakładach Związku Radzieckiego. Istnieją możliwości obciążenia pieców do 500 kg piritu na m² powierzchni prażalnej, wzrostu wydajności aparatury do 300 kg H₂SO₄/m³/24 h.

Uczeni radzieccy wykazują perspektywy wielokrotnej intensyfikacji produkcji kwasu siarkowego przy zastosowaniu tlenu zamiast powietrza, przy pracy pod zwiększonym ciśnieniem i wiele innych. Wykorzystanie naszej najbogatszej bazy siarkowej gipsów i anhydrytów na tle badań prowadzonych w Związku Radzieckim ma możliwości olbrzymiego rozwoju. Badania nad utylizacją siarki siarczanowej prowadzone są różnymi nowymi drogami, jak fluidyzacja, stapianie i inne.

Przemysł kwasu siarkowego jest dobitnym przykładem szybkiego rozwoju i nieograniczonych perspektyw, jakie można uzyskać przy wzorowaniu się i oparciu o przodującą technikę radziecką.

Pracownicy przemysłu chemicznego! Szybciej zwiększajcie zdolność produkcyjną przedsiębiorstw! Zapewnimy nieprzerwany wzrost produkcji nawozów sztucznych, barwników wysokiej jakości i innych produktów chemicznych w celu zaspokojenia rosnących potrzeb naszego kraju!

Osiągnięcia nauki rosyjskiej i radzieckiej w dziedzinie syntezy kauczków

678.1(47)

W. Zieliński

Punktem wyjścia do rozpoczęcia prac nad syntezą kauczuku było oznaczenie składu chemicznego kauczuku naturalnego (Himly 1847). Od tej pory czołowi chemicy krajów europejskich przez całe pół wieku bezskutecznie usiłowali otrzymać materiał syntetyczny o takim samym składzie jak kauczuk naturalny.

Pod koniec ubiegłego stulecia znaczenie kauczuku w gospodarce każdego postępowego kraju stało się równie ważne jak znaczenie stali, węgla i ropy naftowej. Główną tego przyczyną był rozpoczynający się w tym okresie intensywny rozwój automobilizmu i związane z tym zagadnienie opon. Nic więc dziwnego, że dla niektórych państw europejskich zaopatrzenie rodzimego przemysłu gumowego w surowce własne miało znaczenie nie tylko ekonomiczne, ale było ważne również ze względów strategicznych. Na czele państw, które dążyły do uniezależnienia się od importu kauczuku kroczyły Rosja i Niemcy.

Jak wyżej wspomniano, pierwsze próby otrzymania kauczuku syntetycznego podejmowane przez różnych badaczy w drugiej połowie ubiegłego stulecia kończyły się zawsze niepowodzeniem. Opierano się wtedy na niesłusznym założeniu, że kauczuk syntetyczny musi mieć taki sam skład chemiczny jak produkt naturalny.

Zwrot w dziedzinie syntezy kauczuku nastąpił dopiero w pierwszym dziesięcioleciu bieżącego stulecia, kiedy to zespół uczonych rosyjskich opracował podstawy teoretyczne do rozwiązywania jednego z trudniejszych problemów przemysłu chemicznego, jakim w owe czasy była synteza kauczuku.

Chemia rosyjska podchodząc do zagadnienia syntezy kauczuku była już wyposażona w systematyczne badania prof. Uniwersytetu Kazańskiego A. M. Butlerowa w dziedzinie związków nienasyconych, publikowane już w latach siedemdziesiątych zeszłego stulecia. Obok fundamentalnych prac na temat budowy związków nienasyconych Butlerow był autorem szeregu odkryć mających decydujący wpływ na bieg dalszych prac nad otrzymaniem nowoczesnych kauczków syntetycznych. On pierwszy stwierdził np., że izobutylen polimeryzuje pod wpływem chlorku cynku i kwasu siarkowego. On pierwszy zastosował fluorok boru do polimeryzacji propylenu. Jego badania nad działaniem rozcieńczonego kwasu siarkowego na izobutyleny są do chwili obecnej podstawą prac nad otrzymywaniem izobutyleny z mieszaniny węglowodorów o czterech atomach węgla, otrzymywanych w procesie destylacji rozkładowej pewnych frakcji ropy naftowej. W końcu Butlerow stworzył podwaliny w dziedzinie poznania mechanizmu polimeryzacji związków nienasyconych badając w pierwszym rzędzie najniższe polimery.

Kontynuatorem prac Butlerowa w dziedzinie związków nienasyconych był jego uczeń A. E. Faworski, późniejszy profesor chemii na Uniwersytecie Petersburskim. Faworski wniósł do chemii organicznej niezwykle ważne spostrzeżenia dotyczące mechanizmu izomerycznych przemian związków nienasyconych i stworzył podstawy teoretyczne gruntownego poznania węglowodorów nienasyconych o dwóch wiązaniach sprzężonych, które jak wiadomo są najważniejszymi produktami wyjściowymi do otrzymywania kauczków syntetycznych.

Prace Butlerowa w dziedzinie polimeryzacji izobutyleny rozpoczęte jeszcze w 1873 r. kontynuował dalej uczeń Faworskiego — S. W. Lebediew.

O olbrzymim dorobku naukowym i zasługach Lebediewa napiszemy w dalszej części niniejszego artykułu. Na tym miejscu wspomnimy tylko o jednym bardzo doniosłym spostrzeżeniu, jakie uczynił Lebediew w związku z polimeryzacją izobutyleny. Mianowicie, na podstawie obfitego materiału doświadczalnego zebranego we wcześniejszym okresie swej działalności naukowej, doszedł on do wniosku, że polimery o najlepszych własnościach użytkowych będzie można uzyskiwać prowadząc proces polimeryzacji w temperaturach bardzo niskich (nawet — 125°C). Lebediew był więc już wtedy (1897 r.) na tropie odkrycia kauczuku „niskotemperaturowego“, który tak zaprzęta umysły chemików doby obecnej.

Chemicy rosyjscy już we wcześniejszych swych pracach wykazali, że obok izoprenu również i szereg innych związków nienasyconych można przeprowadzać w kauczukopodobne polimery.

W 1889 r. H. H. Mariuca¹⁾ pierwszy otrzymał dwuizopropylen i zauważył, że węglowodór ten wykazuje skłonność do zestalania się pod wpływem stężonych kwasów.

W 1900 r. uczeń Butlerowa I. L. Kondakow²⁾ opracował warunki przemiany otrzymanego przez siebie dwumetylobutadienu w białą elastyczną masę przypominającą wyglądem kauczuk naturalny. Była to właściwie pierwsza synteza kauczuku.

W następnym roku Kondakow publikuje³⁾ dalsze spostrzeżenia dotyczące polimeryzacji dwumetylobutadienu. Pozostawił on na przechowanie w zalutowanym naczyniu szklanym próbkę dwumetylobutadienu i zauważył, że w ciągu roku węglowodór przeobraził się w gębczą białą masę przypominającą wyglądem kauczuk, różniący się jednak od próbki opisanej poprzednio znacznie większą odpornością na działanie rozpuszczalników. Kondakow stwierdził, że ten nowy polimer posiadał wyższy ciężar cząsteczkowy od opisanego poprzednio.

Te dwa niewątpliwie ważne odkrycia Kondakowa położyły kres dotychczasowemu mniemaniu, że kauczuk syntetyczny można otrzymać jedynie z izoprenu.

Znaczenie tych odkryć zasługuje na podkreślenie również i dlatego, że w kilkanaście lat później, w czasie pierwszej wojny światowej, „polimer Kondakowa“ otrzymywali Niemcy w skali przemysłowej pod nazwą „Methylkautschuk H“.

Spostrzeżenia te przyczyniły się do gruntownej zmiany dotychczasowych poglądów na zagadnienia syntezy kauczuku. Odtąd prace nad syntezą nabierają szerszego zakresu i większej prawidłowości.

Daleko donioślejsze znaczenie posiadają odkrycia S. W. Lebediewa, które sprawiły, że nazwisko to znane jest najszerszym rzeszom chemików całego świata.

Sergiej Wasiliewicz Lebediew urodził się w 1874 r. w Lublinie. Po śmierci ojca jako dziewięcioletni chłopiec przenosi się wraz z rodziną do Warszawy, gdzie kończy szkołę średnią. Następnie rozpoczyna studia na wydziale chemicznym Uniwersytetu Petersburskiego.

W roku 1897 rozpoczyna pracę dyplomową w Zakładzie prof. Faworskiego, gdzie znajduje doskonałe warunki do rozwijania swoich wrodzonych zdolności i zamiłowań do nauk przyrodniczych. Bezpośredni kontakt ze znanym już wówczas profesorem przyczynił się do obrania właściwej dla

uzdolnień Lebediewa drogi w dalszych pracach badawczych.

I mimo, że w roku 1899 zostaje on wydalony z Petersburga za udział w rozruchach studenckich, kończy uniwersytet w roku 1900.

Po kilkuletniej praktyce za granicą, między innymi w Zakładzie Chemii Fizycznej w Sorbonie, wraca do kraju w 1906 r.

Bezpośrednio po powrocie, za radą Faworskiego, Lebediew podejmuje badania nad polimeryzacją związków nienasyconych. Pierwsze ukończone i opublikowane prace dotyczyły polimeryzacji estrów kwasu akrylowego i bromku winylu. Lebediew był pierwszym badaczem, który w związku z polimeryzacją estrów akrylowych zajmował się kinetyką reakcji polimeryzacji.

W roku 1908 rozpoczyna pracę nad polimeryzacją butadienu i jego pochodnych. Dziedzina była obszerna, a przy tym mało zbadana. Z tym większym zapałem zabrał się do niej Lebediew.

Jedną z najbardziej rewelacyjnych wypowiedzi Lebediewa z tego okresu było stwierdzenie poparte pracami doświadczalnymi, że własności elastyczne kauczuku są związane raczej z jego budową przestrzenną niż ze składem chemicznym.

Twierdzenie to przyczyniło się do znacznego rozszerzenia zakresu prac nad syntezą kauczuków, w wyniku czego otrzymano na drodze syntezy produkty o innym składzie niż kauczuk naturalny, a wykazujące mimo to niejednokrotnie lepsze własności niż kauczuk izoprenowy.

Lebediew pierwszy stwierdził, że butadien wykazuje skłonność do polimeryzacji, w wyniku czego otrzymuje się produkt przypominający kauczuk. Na posiedzeniu Rosyjskiego Towarzystwa Fizyko-Chemicznego dnia 3.XII.1909 roku oświadczył on w związku z tym, że nie tylko butadien lecz także inne węglowodory o dwóch sprzężonych wiązaniach podwójnych polimeryzują na produkty podobne do kauczuku. Należy podkreślić, że nie były to jedynie koncepcje myślowe Lebediewa, gdyż opierały się na systematycznych pracach Butlerowa i na eksperymentach własnych w zakresie polimeryzacji izobutyleny, bromku winylu i estrów kwasu akrylowego wykonanych jeszcze w 1908 roku.

Na początku XX wieku nie było jeszcze podstaw do rozpoczęcia produkcji kauczuków syntetycznych na większą skalę. Znałe wtedy były dwa sposoby polimeryzacji. Pierwszy sposób z zastosowaniem kwasu solnego dawał nisko wydajności, drugi sposób polegający na autopolimeryzacji trwał dosłownie lata. W tej sytuacji wyłoniło się zagadnienie skrócenia czasu polimeryzacji. Pierwszą koncepcję w tym kierunku stworzył Lebediew. Postanowił on polimeryzować butadien i jego pochodne w podwyższonej temperaturze, przy czym stwierdził, że w tych warunkach powstają z monomeru dimery i polimery. Stosunek zawartości wymienionych frakcji w mieszaninie reagującej zależy od temperatury prowadzenia procesu. Dalej stwierdził on, że w stałej temperaturze stosunek ten pozostaje stały, czyli w tych warunkach wytwarza się stan równowagi chemicznej. Dalsze prace poparte obfitym materiałem doświadczalnym obejmowały badania mechanizmu procesu polimeryzacji.

Już z powyższych wzmianek widać jasno, że Lebediew był pierwszym badaczem procesu polimeryzacji cieplnej i pierwszym, który dla tego procesu opracował podstawy teoretyczne.

Osiągnięcia Lebediewa w tej dziedzinie zostały następnie potwierdzone w opublikowanych pracach uczonych zachodnio-europejskich, jednakże o wiele lat później.

Inną podstawową pracą Lebediewa było ustalenie wpływu jakości i położenia podstawników w cząsteczce butadienu

na szybkość polimeryzacji jego pochodnych. W tym okresie Lebediew opracował warunki polimeryzacji izoprenu, piperylenu, cyklopentadienu, heksadienu i długiego szeregu innych węglowodorów o podwójnych wiązaniach sprzężonych. Teoretyczne i praktyczne znaczenie odkrytych w związku z tym praw z zakresu chemii fizycznej jest naprawdę olbrzymie.

Przyjęty powszechnie, a ugruntowany dopiero od niedawna pogląd, że reakcja polimeryzacji związków nienasyconych przebiega w trzech etapach, nie jest koncepcją najnowszą. Okazuje się, że zjawisko to zauważył i istotę jego sformułował Lebediew już w roku 1912. Opisał on również wpływ tlenu cząsteczkowego na przebieg polimeryzacji związków nienasyconych. To ostatnie spostrzeżenie odegrało jak wiadomo wielką rolę przy dalszym rozwoju prac nad syntezą kauczuków.

W tym krótkim artykule niesposób nawet pokrótce wspomnieć o olbrzymiej liczbie innych prac wykonanych przez Lebediewa. Ale nawet te prace, które wymieniliśmy, świadczą o tym, jak dalece Lebediew wyprzedził swą epokę.

W pracach tych musiał Lebediew zwalczać niezliczone trudności, jak zdobywanie mało wówczas dostępnych monomerów, opracowywanie nowych metod analitycznych, zwalczanie trudności aparaturowych, synteza produktów pomocniczych i wiele, wiele innych. Wszystko to robił Lebediew samodzielnie i wymagał od swoich uczniów, aby również w podobnych sytuacjach okazywali jak najwięcej inicjatywy i samodzielności.

Praca wykonana przez Lebediewa do roku 1913 zarówno co do rozmiarów jak i znaczenia była imponująca.

W uznaniu jego zasług Rosyjska Akademia Nauk wyróżniła go zaszczytnym odznaczeniem i wysoką premią pieniężną.

Jak dalece chemia rosyjska była przygotowana do rozwiązania problemu kauczuku syntetycznego świadczy fakt, że na wiele lat przed pierwszą wojną światową uczeni rosyjscy byli na tropie odkrycia polimeryzacji pod wpływem metali alkalicznych.

Jeszcze w roku 1899 Kondakow badał przebieg polimeryzacji dwumetylobutadienu nad sodem metalicznym, ale nie przywiązywał do swego odkrycia właściwego znaczenia. W roku 1908 L. M. Kuczerow⁴⁾ zwrócił uwagę, że izopren polimeryzuje pod wpływem sodu, ale tego nie opublikował.

Opisane dotychczas osiągnięcia nauki rosyjskiej traktuje się powszechnie jako pierwszy etap w historii syntezy kauczuku.

W wyniku badań ukończonych w pierwszym etapie ustalono, że wyjściowym monomerem do otrzymywania kauczuków syntetycznych może być nie tylko izopren ale i inne węglowodory nienasycone o dwóch wiązaniach sprzężonych. Poza tym odkrycie możliwości prowadzenia procesu polimeryzacji z użyciem katalizatorów w dużym stopniu upraszczało i przyspieszało przejście od monomerów do polimerów.

Pozostał jeszcze do rozwiązania problem otrzymywania potrzebnych monomerów z surowców dostępnych w kraju.

Problem ten, którego rozwiązanie przypada na lata pierwszej wojny światowej oraz na lata po Rewolucji Październikowej, stanowił główną treść następnego etapu prac nad syntezą kauczuków.

Ten drugi etap prac uczonych radzieckich dał rezultaty o doniosłym znaczeniu i zapewnił im pierwszeństwo przed uczonymi zachodu. W pierwszym rzędzie skierowali oni swe wysiłki na syntezę butadienu.

Do roku 1912 nie było właściwie żadnej metody otrzymywania butadienu na większą skalę. Były już wprawdzie opi-

sane wcześniejsze próby otrzymywania butadienu przez chemików tej miary, co Berthelot, Willstetter, Harries i inni, ale osiągnięcia ich mają jedynie znaczenie teoretyczne, gdyż wychodzili oni ze związków drogich, trudno dostępnych a uzyskiwane przez nich wydajności były tak niskie, że metody te żadnego praktycznego znaczenia nie mają.

Pierwsze realne osiągnięcia w dziedzinie syntezy butadienu zawdzięczamy chemikom rosyjskim, którzy w latach 1902—1906 opublikowali szereg klasycznych prac na temat katalitycznego rozkładu par spirytusu fermentacyjnego.

W 1910 roku O. G. Filippow⁵⁾ opublikował sposób otrzymywania butadienu w procesie katalicznego rozkładu eteru nad metalicznym glinem. Warto tu nadmienić, że Lebediew w swych klasycznych pracach nad polimeryzacją węglowodorów nienasyconych o wiązaniach sprzężonych stosował butadien otrzymywany metodą Filippowa.

Dwie interesujące metody otrzymywania butadienu opisał w roku 1915 I. I. Ostromyslenski⁶⁾. Według jednej z tych metod równocząsteczkową mieszaninę par alkoholu i aldehydu octowego przepuszcza się przez rurę miedzianą napełnioną katalizatorem zawierającym tlenek glinu w temperaturze 440—460°C. W procesie tym tworzy się butadien z dużą wydajnością.

Drugi sposób był wielostopniowy. Produktem wyjścia był tu również alkohol etylowy, który w pierwszym stadium przechodził w aldehyd octowy, potem w aldol, następnie w glikol 1,3-butylenowy i wreszcie w butadien.

Pirogenetycznym rozkładem produktów naftowych w celu otrzymywania butadienu zajmował się B. W. Byzow. Metoda jego nie dająca w początkowym stadium bardziej zadowalających rezultatów została w końcu (1926 r.) tak dalece udoskonalona, że obecnie otrzymywany na tej drodze butadien może już konkurować, a nawet jest tańszy od produktu otrzymywanego ze spirytusu.

Synteza butadienu metodą Lebediewa, która uczyniła autora sławnym na całym świecie, została opracowana już

w okresie po Rewolucji Październikowej. Metoda polegała na przepuszczaniu par alkoholu w temp. 450°C nad katalizatorem odwadniającym — odwodorniającym. W procesie tym obok butadienu powstaje kilkadziesiąt różnych produktów ubocznych, od których butadien należy oczyścić. Wszystko to zostało opracowane w najdrobniejszych szczegółach tak, że Związek Radziecki pierwszy wśród państw europejskich posiadał dane do uruchomienia produkcji kauczuku syntetycznego w skali fabrycznej, co zostało rzeczywiście zrealizowane w latach 1928—32.

W uznaniu zasług, jakie Lebediew położył opracowując podstawy uruchomienia tak ważnej gałęzi rodzimego przemysłu, zostaje on odznaczony w roku 1931 orderem Lenina, a w roku następnym zostaje członkiem rzeczywistym Akademii Nauk ZSRR.

Nauka radziecka nie ograniczyła się oczywiście do syntezy kauczuku butadienowego. Równocześnie z tym postępowały prace nad syntezą winyloacetylenu i nad dalszą przemianą tego produktu na kauczuk chloroprenowy. Opracowane zostały metody produkcji tioplastów oraz kauczków butadienowo-akrylonitrylowych. Wymienione kauczuki produkuje się obecnie w ZSRR w skali przemysłowej.

Scharakteryzowaliśmy tu jedynie najważniejsze prace z dziedziny syntezy kauczuku. Na tym jednak nie koniec. Liczne zespoły uczonych radzieckich kontynuują prace swoich wielkich poprzedników na wielu placówkach badawczych, dla których centralnym ośrodkiem myśli twórczej jest Państwowy Instytut Naukowo-Badawczy Kauczuku Syntetycznego.

L i t e r a t u r a

1. H. H. Mariuca, *Ž. R. F. Ch. O.*, **21**, 434 (1889)
2. I. L. Kondakow, *Ž. prikl. Chim.*, **62**, 166 (1900)
3. Uczeń. *Zapiski Jur. Uniw.*, (1902), 3
4. L. M. Kuczerow, *Ž. R. F. Ch. O.*, **45**, 632 (1913)
5. O. G. Filippow, *Ž. R. F. Ch. O.*, **42**, 364 (1910)
6. I. I. Ostromyslenski, *Ž. R. F. Ch. O.*, **47**, 1472 (1915)

Uproszczona metoda postępowania przy stosowaniu elektrod drugiego rodzaju

W. Tomassi, W. Jodzewicz, W. Sojecki i M. Horoszewicz

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej.

Dane doświadczalne wskazują, że w pomiarach wartości potencjału elektrody o dokładności nie przekraczającej 10 mV można jako elektrodę odniesienia stosować elektrodę drugiego rodzaju o uproszczonej konstrukcji w stężeniach nie niższych od 0,001 n. Błąd wynikający ze stosowania elektrod o budowie uproszczonej zmniejsza się do 1 lub 2 mV ze wzrostem stężenia roztworu koło elektrody.

Экспериментальные данные указывают на то, что в измерениях значения потенциала с точностью не превышающей 10 мВ можно применять в концентрациях не ниже 0,001 н. в качестве стандартного электрода электрод второго рода упрощенной конструкции. Ошибка являющаяся результатом применения электродов упрощенной конструкции уменьшается до 1 или 2 мВ с увеличением концентрации раствора около электрода.

By measuring the value of the potential of electrode with exactness not exceeding 10 mV it is possible (as experimental data show) to use the second kind electrode of simplified design as a standard electrode in concentrations no lower than 0.001 n. The error resulting from the use of the simplified electrodes decreases to 1 or 2 V with the increase of solution concentration near the electrode.

541.135.5

W wykonanej wspólnie z W. Palczewską pracy¹⁾ opisaliśmy prawdopodobny mechanizm działania elektrod drugiego rodzaju, wykazaliśmy, że elektrody te pracują odwracalnie w stosunku do anionu oraz, że można otrzymać prawidłowo pracujące elektrody drugiego rodzaju bez sztucznego pokrywania powierzchni metalu jego trudno rozpuszczalną solą, gdy solą tą wysyci się roztwór otaczający ten metal jako elektrodę.

Zaproponowana przez nas definicja elektrod drugiego rodzaju — *elektroda drugiego rodzaju jest układem utworzonym z metalu zanurzonego w nasyconym roztworze swojej trudno rozpuszczalnej soli, zawierającym również elektrolit dobrze rozpuszczalny o wspólnym anionie z trudno rozpuszczalną solą materiału elektrody* — była podana już wcześniej przez Goodwina²⁾, jednakże niedostatecznie udokumentowana ustąpiła szybko innej, do dziś powszechnie

stosowanej. Ta ostatnia definicja brzmi: *elektrody drugiego rodzaju są zbudowane z metalu pokrytego warstwą swojej trudno rozpuszczalnej soli, zanurzonego w roztworze soli dobrze rozpuszczalnej o wspólnym anionie z solą trudno rozpuszczalną znajdującą się na powierzchni metalu.*

Obecność trudno rozpuszczalnej soli zapewnia oczywiście nasycenie tą solą roztworu w pobliżu elektrody. Jednym z zagadnień, które staraliśmy się rozstrzygnąć w pracy ogłoszonej wspólnie z W. Palczewską, było stwierdzenie, czy pokrycie metalu warstwą trudno rozpuszczalnej soli ma istotne znaczenie dla mechanizmu działania i wartości liczbowych potencjału. Uważaliśmy, że istotne jest tylko wysycenie roztworu tą solą, a uprzednie wytworzenie warstwy może tylko korzystnie wpływać (dla niektórych elektrod) na szybkość ustalania się ich potencjału. Dlatego też sformułowaliśmy na nowo definicję elektrod drugiego rodzaju, chcąc zawrzeć w definicji tylko cechy istotne. Wyjaśnieniu strony technicznej pracy z elektrodami drugiego rodzaju i możliwości zastąpienia powszechnie stosowanych elektrod pokrytych warstwą ich soli przez elektrody nie pokryte poświęcona jest niniejsza praca. Różne elektrody drugiego rodzaju stosowane są bardzo często w pracach elektrochemicznych jako dobre elektrody odniesienia. Jako przykłady najczęściej stosowanych wymienimy elektrodę kalomelową Hg , Hg_2Cl_2 , KCl aq oraz elektrodę srebro-chlorek srebra Ag , $\text{AgCl}_{(s)}$, HCl aq. Elektrody drugiego rodzaju dają dobrze na ogół znane i bardzo dobrze reprodukuje się wartości swych potencjałów.

Przyrządzenie elektrody drugiego rodzaju nie jest trudne dla elektrochemika mającego pewną praktykę w tej dziedzinie, może jednak sprawić sporo trudności chemikowi nie wyspecjalizowanemu w tych zagadnieniach, któremu elektroda drugiego rodzaju potrzebna jest tylko jako narzędzie pracy. Najwygodniej jest oczywiście wtedy otrzymać to narzędzie gotowe. Z tego też względu elektrody kalomelowe nasycone są produkowane fabrycznie i znajdują się w sprzedaży. Najtrudniejszą częścią procesu wytworzenia elektrody drugiego rodzaju jest otrzymanie na powierzchni stałej fazy metalicznej (nie dotyczy to więc przypadku rtęci) warstwy jej soli trudno rozpuszczalnej. Istnieją tu metody termiczne, elektrochemiczne i kombinowane prowadzące do tego celu, są one jednak nieraz kłopotliwe i wymagają wprawy i zręczności od eksperymentatora.

Gdyby natomiast konstruować elektrody drugiego rodzaju ściśle według podanej przez nas definicji, a więc zanurzając w odpowiednim roztworze czystą fazę metaliczną, to przygotowanie takiej elektrody nie wymaga żadnych kwalifikacji ani doświadczenia.

Zbadaliśmy szczegółowo działanie takich elektrod drugiego rodzaju o uproszczonej konstrukcji dla elektrod srebro-chlorek srebra, srebro-bromek srebra, srebro-jodek srebra. Pewną liczbę spostrzeżeń mamy również dla elektrody kalomelowej nasyconej i elektrody ołów-chlorek ołowianawy. Dowodem tego, że takie uproszczenie konstrukcji pociąga praktyków swoją wygodą, jest stosowanie niekiedy drutu srebrnego zamiast elektrody srebro-chlorek srebra przy potencjometrycznym miareczkowaniu jonu chlorowego roztworem soli srebra³⁾. W dalszym ciągu tekstu elektrodą drugiego rodzaju o budowie uproszczonej będziemy nazywali półogniwo utworzone z fazy metalicznej i roztworu wysyconego solą trudno rozpuszczalną tego metalu i zawierającego dobrze rozpuszczalny elektrolit o wspólnym anionie z tą solą.

Elektroda srebro-jodek srebra

Przeprowadziliśmy pomiary nad ogniwem zbudowanym z nasyconej elektrody kalomelowej jako elektrody porównawczej i elektrody drugiego rodzaju srebro-jodek srebra o budowie klasycznej lub uproszczonej (elektrodą drugiego rodzaju o budowie klasycznej będziemy tu nazywali elektrodę zawierającą osad soli trudno rozpuszczalnej na powierzchni fazy metalicznej elektrody). Elektroda drugiego rodzaju znajdowała się w roztworze jodku potasowego wysyconym jodkiem srebra w atmosferze azotu. Cały układ umieszczono w termostacie powietrznym utrzymującym temperaturę na poziomie $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$. Pomiar siły elektromotorycznej prowadzono za pomocą potencjometru „Polytronics Co” Toronto POT-01 z dokładnością do $1 \cdot 10^{-4}\text{V}$. Mieszanie się roztworów obu półogniw było uniemożliwione.

Przyjęliśmy z literatury:

potencjał elektrody kalomelowej nasyconej 0,2415V

potencjał normalny elektrody srebro-jodek srebra

— 0,1480V

średni współczynnik aktywności jodku potasowego $f_{\text{c}+}$

dla stężenia 0,1 m/l	0,776
0,01 „	0,905
0,001 „	0,965

Na podstawie tych danych obliczyliśmy siły elektromotoryczne naszych ogniw dla tych trzech stężeń jodku potasowego w pobliżu elektrody drugiego rodzaju.

Do pomiaru zestawiliśmy w jednym półogniwie kilka elektrod drugiego rodzaju srebro-jodek srebra o obu typach budowy, uzyskując w ten sposób możliwość jednoczesnego prowadzenia dla nich pomiaru w stosunku do tej samej elektrody kalomelowej. Elektroda srebro-jodek srebra o budowie uproszczonej była po prostu drutem srebrnym lub platynowym posrebrzanym zanurzonym w roztworze jodku potasowego wysyconym jodkiem srebra. We wszystkich pomiarach elektroda kalomelowa była dodatnia w stosunku do drugiej.

Wyniki uzyskane dla roztworu 0,1n KJ

Teoretycznie obliczona wartość siły elektromotorycznej wynosi 323,8 mV. Po trzech dobach pozostawiania w roztworze elektrody srebro-jodek srebra o budowie klasycznej, ogniwa zawierające ją wykazały siłę elektromotoryczną: 327,5, 327,6 i 327,6 mV. Ogniwo o elektrodzie uproszczonej zaś 311,1 mV. Po miesięcznym okresie przebywania w roztworze stwierdzono dla ogniwa o elektrodzie klasycznej 328,5 mV, dla ogniwa o elektrodzie uproszczonej 325,1 mV.

Wyniki uzyskane dla roztworu 0,01n KJ

Teoretycznie obliczona wartość siły elektromotorycznej wynosi 268,6 mV. Po pięciu dobach ogniwa o klasycznych elektrodach wykazały siłę elektromotoryczną 269,2 oraz 272,9 mV; ogniwa o elektrodach uproszczonych: 251,0 oraz 248,1 mV. Po miesiącu uzyskaliśmy 273,1 mV i 282,2 mV (ostatnia liczba dla ogniwa z elektrodą uproszczoną).

Wyniki uzyskane dla roztworu 0,001 n KJ

Wartość teoretyczna 211,1 mV.

Po trzech dobach ogniwo z elektrodą klasyczną wykazało 212,9 mV; ogniwo z elektrodą uproszczoną wykazało 211,8 mV. Po dwóch tygodniach odpowiednio 215,2 oraz 220,1 mV. Elektrody pozostawione nadal w swych roztworach po 4 tygodnie (dla wszystkich stężeń) nie wykazały różnic w wartości potencjału w porównaniu z ostatnią dla każdego stężenia wartością.

Elektroda srebro-bromek srebra

Elektrodę tę zbadaliśmy w szerszym zakresie stężeń niż poprzednią, gdyż dla stężeń: 0,2, 0,1 0,01 i 0,001n KBr. Pomiar wykonano w temperaturze $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, siłę elektromotoryczną mierzono potencjometrem Polytronics jak poprzednio oraz potencjometrem Radiometer PHM-3h (ostatnim z dokładnością do 1 mV). Zasada prowadzenia pomiaru w części pracy była taka sama, gdyż elektrodą odniesienia była albo elektroda kalomelowa nasycona, albo również elektroda drugiego rodzaju o budowie klasycznej $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Br}_{2(s)} / \text{KBr aq}$ porównywana z elektrodą kalomelową. W ten ostatni sposób zbadano zachowanie się elektrod srebro-bromek srebra w roztworach o stężeniach 0,2 i 0,1 n. Roztwór w pobliżu badanej elektrody był zawsze wysycony bromkiem srebra.

a. Pomiar w stosunku do elektrody $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Br}_{2(s)} / \text{KBr aq}$

W elektrodzie porównawczej zastosowano roztwór 0,1n KBr.

Liczbowe dane wyjściowe:

Potencjał normalny elektrody porównawczej 0,1397 V.

Potencjał normalny elektrody badanej 0,0713 V.

Współczynniki aktywności molowej jonu bromkowego (25°C):

stężenie 0,2 n	0,728
0,1 n	0,777

Wyniki uzyskane dla roztworu 0,2n KBr

Obliczona wartość siły elektromotorycznej wynosi 84,5 mV; elektroda srebro-bromek srebra była zawsze ujemna w stosunku do porównawczej.

Elektrody badane o budowie klasycznej dawały wyniki (po jednej dobie) od 80,5 do 85 mV, elektrody o budowie uproszczonej od 78 do 84 mV (również po jednej dobie).

Wyniki uzyskane dla roztworu 0,1n KBr

Teoretycznie obliczona wartość siły elektromotorycznej 68,4 mV. Elektrody o budowie klasycznej dawały po 1 dobie wartości od 67,5 do 69 mV, elektrody o budowie uproszczonej od 60 do 75 mV, przeważnie od 64 do 69 mV.

b. Pomiar w stosunku do elektrody kalomelowej nasyconej

Wyjściowe dane liczbowe:

potencjał elektrody kalomelowej nasyconej	0,2415 V
„ normalny elektrody srebro-bromek srebra	0,0713 V

średnie współczynniki aktywności molowej bromku potasowego:

dla stężenia	0,01 n	0,903
„ „	0,001	0,965

Wyniki uzyskane dla roztworu 0,01n KBr

Elektroda badana była biegunem ujemnym w zestawionym ogniwie. Obliczona wartość siły elektromotorycznej — 49,6 mV. Po jednej dobie:

I (ogniwa z elektrodą klasyczną) 49,0 i 52,4 mV

II (ogniwa z elektrodą uproszczoną) 130,0 i 149,5 mV

Po dwóch tygodniach:

I 48,3 i 49,0 mV

II 49,0 i 59 mV

Po trzech tygodniach:

I 48,3

II 37 i 39 mV

Wyniki uzyskane dla roztworu 0,001n KBr

Obliczona wartość siły elektromotorycznej 7,8 mV.

Elektroda kalomelowa powinna być biegunem ujemnym, badana dodatnim.

Siła elektromotoryczna wykazywała duże wahania zarówno dla ogniw z elektrodami o budowie klasycznej jak i uproszczonej. Elektrody badane zmieniały znak w stosunku do kalomelowej, dając względem niej wartości od -22 do $+2,4$ mV (elektrody klasycznej) oraz od -5 do $+13,6$ (elektrody uproszczone). Elektrody uproszczone dawały lepsze wyniki i bardzo rzadko wykazywały nieprawidłowy znak.

Elektroda srebro-chlorek srebra

Elektrodę tę zbadano w roztworach chlorku potasowego o stężeniach 0,2n 0,1n i 0,01n oraz w roztworach kwasu solnego o stężeniach 0,1n, 0,01n i 0,001n.

W pomiarach prowadzonych w roztworach chlorku potasowego korzystano z potencjometrów Polytronics i Radiometer oraz elektrody kalomelowej nasyconej jako elektrody odniesienia. W przypadku roztworów kwasu solnego termostat powietrzny zastąpiony był wodnym, elektrodą porównawczą była elektroda wodorowa, przyrządem pomiarowym — potencjometr Polytronics. W jednej serii pomiarów zastosowano roztwór kwasu solnego 0,001n i elektrodę kalomelową nasyconą jako elektrodę odniesienia. Roztwory dookoła elektrod badanych wysycono chlorkiem srebra.

a. Pomiar w stosunku do elektrody kalomelowej nasyconej

Wartość jej potencjału przyjmowano jak poprzednio. Potencjał normalny elektrody srebro-chlorek srebra 0,2224 V. Współczynniki aktywności molowej jonu chlorkowego w roztworach chlorku potasowego:

stężenie 0,2n	0,719
„ 0,1n	0,769
„ 0,01n	0,901

Wyniki uzyskane dla roztworu 0,2n KCl

Obliczona wartość siły elektromotorycznej 30,7 mV, elektroda badana jest dodatnia w stosunku do kalomelowej. Po 1 dobie uzyskano wyniki:

I (ogniwa z elektrodą klasyczną) — od 32,9 do 33,5 mV

II (ogniwa z elektrodą uproszczoną) — od 28,6 do 38 mV

Wyniki uzyskane dla roztworu 0,1n KCl

Obliczona wartość siły elektromotorycznej 46,8 mV. Po 1 dobie uzyskano:

I od 47 do 50,6 mV.

II od 44 do 56 mV, przeważnie 45 do 47 mV.

Wyniki uzyskane dla roztworu 0,01n KCl

Obliczona wartość siły elektromotorycznej 101,9 mV.

Po 1 dobie uzyskano:

I od 103 do 116 mV.

II od 98 do 113 mV, przeważnie od 98 do 109 mV.

Dla uzupełnienia danych o zachowaniu się uproszczonej elektrody srebro-chlorek srebra w roztworze chlorku potasowego, przytoczmy z pracy jednego z nas z W. Palczewską¹⁾, że dla nasyconego roztworu chlorku potasowego elektrody o budowie klasycznej i elektrody uproszczone dają identyczne wartości potencjałów, zgodne z obliczeniem teoretycznym.

Wyniki uzyskane dla 0,001n HCl w stosunku do elektrody kalomelowej.

Zestawiono ogniwo o schemacie: elektroda kalom./KCl aq nasyc./klucz elektrolityczny (1,8nKCl aq + 1,8nKNO₃aq)/0,001nHCl aq nasyc. w stos. do AgCl/Ag (lub Ag,AgCl_(s)).

Elektroda badana była dodatnim biegunem tego ogniwa. Obliczona wartość siły elektromotorycznej 158,8 mV.

Okres moczenia elektrod w kwasie solnym przed rozpoczęciem pomiarów wynosił 9 tygodni:

Po jednej dobie w roztworze 0,001n HCl:

I 140,0

II 140,0

Po tygodniu:

I 151,0, 152,2

II 146,7, 139,0, 133,2

Po 4 tygodniach:

I 152,6 mV

II 152,0, 149,0, 154,0 mV.

b. Pomiar w stosunku do elektrody wodorowej

Potencjał normalny elektrody srebro-chlorek srebra przyjęto jak poprzednio.

Średnie współczynniki aktywności dla chlorowodoru w roztworze wodnym przyjęliśmy:

stężenie 0,1n	0,796
„ 0,01n	0,904
„ 0,001n	0,966

Wyniki uzyskane dla 0,1n HCl

Obliczona wartość siły elektromotorycznej 352,4 mV.

Elektroda badana jest biegunem dodatnim w ogniwie.

Siła elektromotoryczna ogniów po 1 dobie:

I (ogniwa z elektrodami o budowie klasycznej) 351,40; 351,25 mV.

II (ogniwa z elektrodami o budowie uproszczonej) 361,46; 361,70 mV.

Siła elektromotoryczna po 5 dobach:

I 351,20 mV

II 355,20; 357,40 mV.

Po trzech tygodniach:

I 351,37 mV

II 358,76 i 360,88 mV.

Wyniki uzyskane dla 0,01n HCl

Obliczona wartość siły elektromotorycznej 464,14 mV.

Po jednej dobie (jedna doba dotyczy trzymania elektrod w kwasie 0,01n, całkowity okres zanurzenia w kwasie solnym obejmuje okres 6 tygodni):

I 462,80 mV

II 462,80; 469,8; 440,10 mV

Po dwóch dobach:

I 463,00 mV

II 465,10; 469,15; 459,55 mV

Po dwóch tygodniach:

I 463,20 mV

II 463,50; 465,00; 461,40 mV.

Wyniki uzyskane dla 0,001n HCl

Obliczona wartość siły elektromotorycznej 579,01 mV.

Całkowity uprzedni okres zanurzenia elektrod w kwasie solnym 9 tygodni.

Po jednej dobie w 0,001n HCl:

I 655,50; 655,00 mV

II 655,00; 653,00 mV.

Elektroda rtęć-chlorek rtęciawy (elektroda kalomelowa)

Elektrodę tę zbadano we wspomnianej już pracy jednego z nas z W. Palczewską¹⁾, wyniki podajemy tu dla uzupełnienia naszych pomiarów.

Zastosowanie nasyconego roztworu chlorku potasowego, co odpowiadałoby elektrodzie kalomelowej nasyconej w przypadku klasycznej budowy elektrody, dawało od razu identyczną wartość potencjału dla elektrody o budowie uproszczonej i klasycznej. Najwyższe obserwowane odchylenia nie przekraczały 2 mV.

Elektroda ołów-chlorek ołowiawy

Elektroda ta została zbadana w ramach innej pracy⁴⁾.

Stwierdzono dla stężeń: 0,2n, 0,1n i 0,05n KCl w temperaturach 25°C i 35°C (w atmosferze azotu) prawidłowe funkcjonowanie elektrody Pb/PbCl₂aq (roztw. nasyc.) + KCl aq o budowie uproszczonej. Odchylenia wartości potencjału elektrody nie przekraczały 3 mV w stosunku do obliczeń teoretycznych. Przepisy dotyczące posługiwania się tą elektrodą nie mówią o pokrywaniu jej osadem chlorku ołowiawego, zalecają tylko otaczanie jej osadem tej soli. We wspomnianej pracy stwierdzono, że stykanie się elektrody z osadem jest zbędne do jej dobrego funkcjonowania. Zastosowanie roztworu 0,01n KCl dawało już rozbieżności w wartości potencjału mierzonego i obliczonego sięgające kilkunastu miliwoltów zarówno wówczas, gdy osad stykał się z elektrodą, jak i gdy się z nią nie stykał.

Wnioski.

Na podstawie przedstawionych tu danych doświadczalnych można wyprowadzić kilka wniosków.

1) Zastosowanie elektrody drugiego rodzaju o budowie uproszczonej nie prowadzi do błędów w oznaczaniu wartości potencjału większych od 2 mV dla stężonych roztworów otaczających elektrodę (np. nasycony roztwór chlorku potasowego). Szczególnie duże znaczenie praktyczne może mieć elektroda kalomelowa nasycona o budowie uproszczonej; stanowić ją będzie czysta rtęć stykająca się z roztworem nasyconym względem chlorku potasowego i kalomelu; obecność kryształów tych soli może być pożyteczna dla zapewnienia stanu nasycenia przy drobnych zmianach temperatury.

2) W zakresie średnich stężeń (od 0,2n do 0,01n) elektrody o budowie uproszczonej mogą być stosowane w tych pomiarach, w których dopuszczalny będzie błąd 10 mV.

3) Dla stężenia 0,001n długie stykanie się (ok. 2 miesiące przed pomiarem) metalu z roztworem chlorku lub kwasu solnego pozwala na uzyskanie tej samej dokładności (10 mV).

Należy tu zwrócić uwagę, że w tym stężeniu elektrody drugiego rodzaju o budowie klasycznej też dają wyniki nieprawidłowe^{5, 6, 7)} mniej więcej w tym samym stopniu co elektrody uproszczone.

Zalecalibyśmy jako sposób postępowania przy korzystaniu z elektrod drugiego rodzaju o budowie uproszczonej stałe przechowywanie drutów z odpowiedniego metalu we właściwych roztworach (np. srebro w roztworze kwasu solnego lub chlorku potasowego wysyconego chlorkiem srebra). Po okresie 2 miesięcy druty te mogą być stosowane w takich samych roztworach jako elektrody drugiego rodzaju. Przy czym po tak długim stykaniu się z roztworem nie powinny dać błędu większego niż 5 mV w zakresie stężeń od 0,2n do 0,01 i większego niż 10 mV dla stężeń 0,001 n.

Otrzymano 3.IX.53 r.

Literatura:

1. W. Tomassi i W. Palczewska, Roczniki Chem, 27, 116 (1953)
2. H. M. Goodwin, Z. physik. Chem, 13, 577 (1894)
3. B. Modrzejewski, Pomiary pH, Warszawa 1952
4. W. Tomassi, B. Lipka i K. Juszczyk, praca pt. „Badania nad ogniwem o dwóch elektrodach drugiego rodzaju” zgłoszona do druku w Zeszytach Politechnicznych Politechniki Warszawskiej
5. G. A. Linhart, J. Am. Chem. Soc., 41, 1175 (1919)
6. A. A. Noyes, J. H. Ellis, J. Am. Chem. Soc. 39, 2532 (1917)
7. W. R. Carmody, J. Am. Chem. Soc. 51, 2905 (1929)

Aparat do oznaczania prężności par nasyconych metodą statyczną

M. Bułala, J. Majewski i W. Rodziński

Laboratorium II Katedry Chemii Organicznej Politechniki Wrocławskiej

Opracowano nowy typ aparatu do pomiarów prężności par nasyconych metodą statyczną w zakresie ciśnień do ok. 1200 mm Hg. Do pomiarów wystarcza ok. 5 cm³ cieczy. W zestaw aparatury wchodzi manometr z dowolną cieczą manometryczną, nie stanowiący integralnej części całości aparatury. Temperaturę układu ustala się przy pomocy termostatu Hoesplera. Jednorazowe napełnienie aparatu badaną cieczą pozwala wykonać serię pomiarów w dowolnych temperaturach w sposób ciągły przy stosowaniu bardzo prostych manipulacji. Zwarta konstrukcja aparatu zapewnia jego szczelność i małe wymiary.

Разработан новый тип аппарата для измерений упругости насыщенных паров статическим методом в пределах давлений до ок. 1200 мм Hg. Для измерений достаточно количество до ок. 5 см³ жидкости. К аппарату присоединен манометр, не составляющий интегральной части аппаратуры, с произвольной манометрической жидкостью. Температура системы стабилизируется термостатом Гейслера. Одним наполнением аппарата исследуемой жидкостью может быть проведена серия измерений в произвольных температурах непрерывным способом применением простейших манипуляций. Компактность конструкции аппарата обеспечивает его плотность и небольшие размеры.

A new type of apparatus for pressure measurements of saturated vapour by a static method in range of pressure till ca 1200 mm Hg has been worked out. Ca 5 cc of liquid is sufficient for the measurement. The manometer with any liquid comprised in the apparatus does not form its integral part. The temperature of the system is stabilized by a Hoespler thermostat. A single filling of the apparatus with the investigated liquid permits to carry out continuously a series of measurements in various temperatures by using very simple technique of operation. Compact design of the apparatus assures its tightness and small size.

541.123.2.034.6

Prężność par nasyconych cieczy jest podstawową własnością fizyczną dla obliczeń mających zastosowanie w dziedzinie destylacji np. wyznaczania krzywych równowagi ciecz - para mieszanin i obliczania współczynników aktywności. Ponadto inne dziedziny inżynierii chemicznej między innymi absorpcja, adsorpcja, chłodnictwo wymagają znajomości tego parametru do obliczeń aparatury przemysłowej i ustalania właściwego reżimu jej pracy. Wielkość tę wyznacza się doświadczalnie i podaje w formie tabelarycznej lub graficznej w postaci tzw. krzywej prężności par nasyconych jako funkcji temperatury.

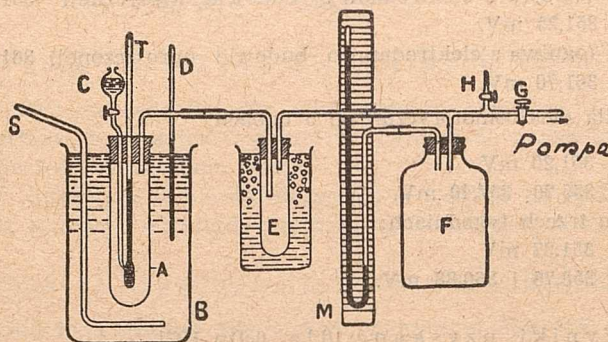
Metody pomiaru prężności par nasyconych można podzielić na dwa rodzaje:

- 1) dynamiczne
- 2) statyczne.

Pierwsze polegają w zasadzie na pomiarze temperatury wrzenia cieczy pod różnymi ciśnieniami. Krzywą prężności par wyznacza się zmieniając ciśnienie zewnętrzne i mierząc odpowiadające im temperatury wrzenia cieczy. W metodach statycznych pozwala się cieczy na ustabilizowanie prężności swych par w stanie nasycenia w danej temperaturze. Najprostszym przykładem może być wprowadzenie cieczy na powierzchnię rtęci do rurki barometrycznej, przy czym prężność par spowoduje odpowiednie obniżenie się słupa rtęci.

Dla zilustrowania metody dynamicznej opisano aparaturę i sposób postępowania wprowadzony przez Ramsaya i Younga (1), stosowany często po dzień dzisiejszy (rys. 1). Zestaw składa się z naczynia A, gdzie wprowadza się ciecz,

dla której należy wyznaczyć prężność par nasyconych, wkraplacza cieczy C, wkraplacza par E, manometru M, butli - buforu ciśnienia F i łaźni grzejnej B. Do układu podłącza się pompę dla uzyskania zmniejszonego ciśnienia. Banieczka z ręką termometru T owinięta jest watą, do której doprowadza się ciecz z wkraplacza C. Po umieszczeniu w wkraplaczu C cieczy, z którą należy wykonać pomiary,

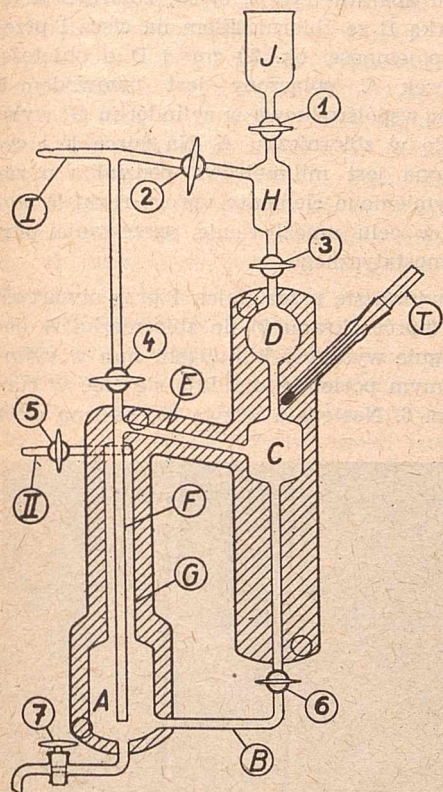


Rys. 1. Aparatura do pomiaru prężności par nasyconych metodą dynamiczną.

obniża się ciśnienie w układzie za pomocą pompy oraz nastawia na odpowiednią wartość temperaturę łaźni B. Następnie dozuje się ciecz kroplami z wkraplacza do naczynia A i zwilża watę na bańce termometru. Na skutek parowania cieczy zmieniać się będzie początkowo temperatura wskazywana przez termometr T do chwili, kiedy ustali się temperatura wrzenia pod danym ciśnieniem. Pomiary wykonuje się dla różnych ciśnień. Opisana aparatura składa się z kil-

ku elementów, co utrudnia kontrolę warunków pomiaru i komplikuje jej obsługę. Wraz ze sposobem przeprowadzania pomiarów jest to źródłem szeregu błędów.

Prężność par nasyconych można wyznaczyć dokładnie metodą ebuliometryczną Świątosławskiego (2) przestrzegając



Rys. 2. Nowy aparat do oznaczania prężności par nasyconych metodą dynamiczną.

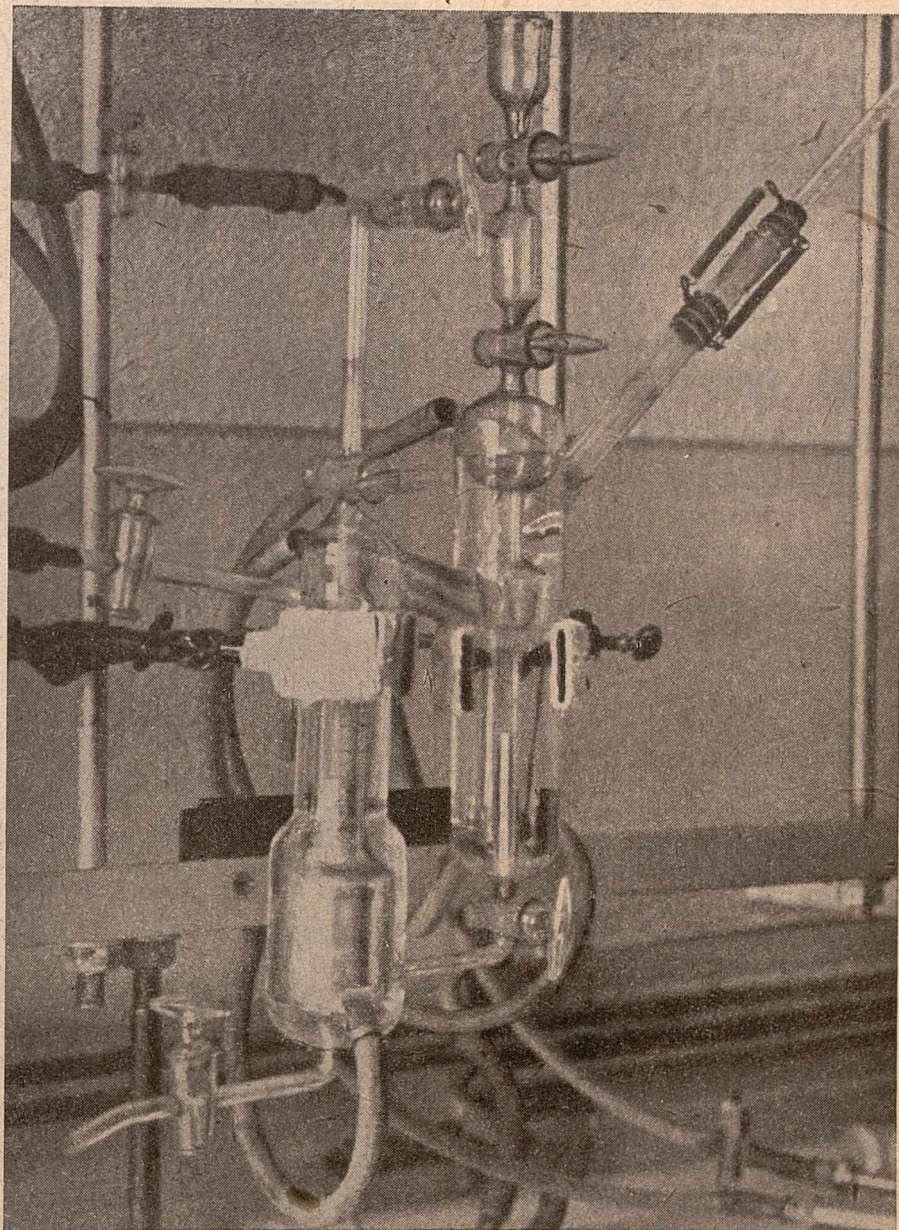
ściśle wszystkich zaleceń autora. Jako przykład innych metod dynamicznych służyć mogą: metoda Smitha — Menziesa (3) i Benta — Francela (4). Metody dynamiczne wymagają w większości przypadków znacznych ilości cieczy (8) oraz — ze względu na sposób wykonywania pomiarów — bardziej rozbudowanego zestawu aparatury. Szersze rozpowszechnienie metod statycznych nie przyjęło się zasadniczo na skutek trudności napotykaných przy „odgazowywaniu” samej aparatury oraz pozbawieniu cieczy rozpuszczonych w niej gazów trwałych czyli tzw. „odgazowaniu” cieczy w sposób możliwie prosty (7). Obecność gazów trwałych powoduje w tych metodach bardzo poważne błędy. Jak już wspomniano nad cieczą znajdują się pary nasycone tej cieczy w danej temperaturze. Wyznaczenie krzywej prężności par polega na pomiarze tej prężności, która ustala się sama w różnych temperaturach. Zrozumiałe więc jest, że obecność gazów trwałych czyni pomiary nieściśłymi powodując za wysokie wyniki. „Odgazowanie” cieczy przeprowadza się również w urządzeniach osobnych (8) lub w aparatach służących

do wyznaczania par nasyconych. Proces polega najczęściej na podgrzewaniu (często destylacji) lub wymrażaniu cieczy pod zmniejszonym ciśnieniem. Przed właściwym pomiarem przestrzeń, do której wprowadza się ciecz, ewakuuje się z gazów trwałych przy pomocy pompy próżniowej dyfuzyjnej. Jako przykład pomiarów statycznych można przytoczyć metody: Smitha — Menziesa (5), Jollyego — Briscoea (6), Chandlera (7), Tschamlera — Kohlera (8).

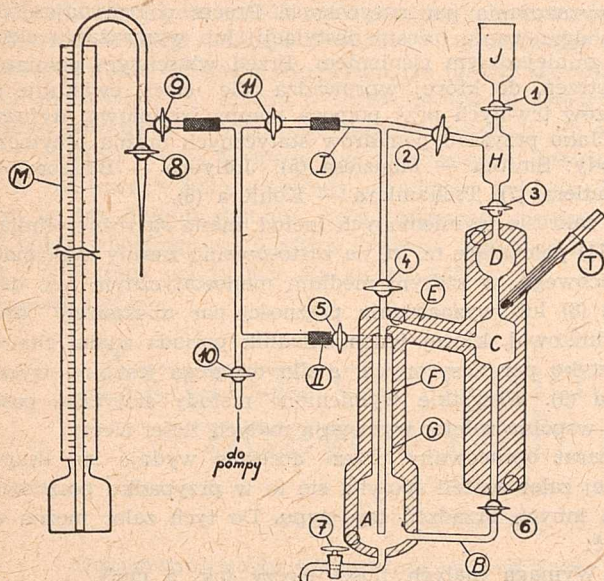
W zakresie wymienionych metod znane są różne odmiany (10, 11) polegające m. in. na zastosowaniu zasady manometru różnicowego, w którym medium manostatycznym jest dana ciecz (6) lub wyznaczaniu prężności par mieszaniny dwuskładnikowej, której jeden składnik posiada znaną charakterystykę par nasyconych, a dla drugiego jest ona wyznaczana (9). Wszystkie wymienione metody statyczne posiadają wspólną zaletę: wymagają małych ilości cieczy.

Aparat opracowany przez autorów wydaje się skupiać więcej zalet aniżeli spotyka się to w przypadku poszczególnych innych urządzeń tego typu. Do tych zalet można za liczyć:

1. Wymaga małych ilości cieczy (ok. 5 cm³).
2. „Odgazowanie” odbywa się bezpośrednio w aparacie,



Rys. 3. Fotografia aparatu.



Rys. 4. Zestaw aparatury pomiarowej.

co upraszcza sposób postępowania i skraca czas pomiarów.

3. Unika się konieczności ewakuowania aparatu z gazów trwałych. Sposób stwarzania przestrzeni parowej nad cieczą gwarantuje lepsze eliminowanie z niej gazów trwałych niż może to uczynić najlepsza pompa dyfuzyjna.
4. Unika się konieczności zainstalowania manometru jako integralnej części składowej aparatury. Dla pomiarów prężności można podłączyć manometr z dowolną cieczą manometryczną. Przestrzeń manometryczna nie styka się bezpośrednio z przestrzenią parową w aparacie.
5. Całość układu utrzymywana jest w stałej temperaturze przy pomocy termostatu. Temperatura ta nie wpływa na wskazania manometru (na medium manometryczne).
6. Aparat stanowi zwartą całość. Urządzeniami pomocniczymi podłączanymi do aparatu są tylko pompa próżniowa i manometr. Zapewnia to szczelność i trwałość mechaniczną aparatury.
7. Wykonywanie pomiarów jest proste, polega w zasadzie na manipulacji jednym kranem (Nr 5).

Cechy ujemne można uważać za typowe dla większości aparatów tego rodzaju:

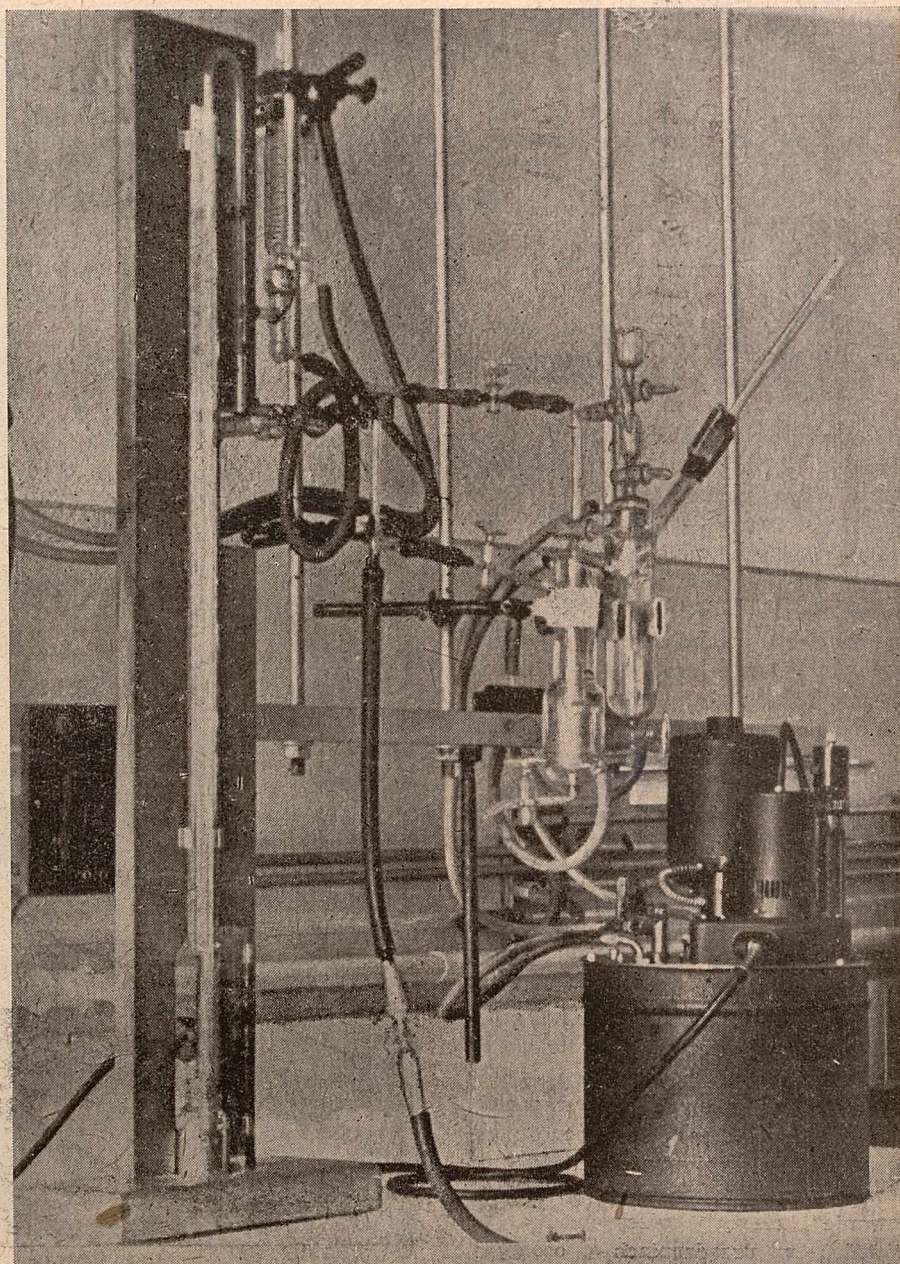
- a) Ciecz, dla której wyznacza się prężność par nasyconych, nie może reagować z rtęcią.
- b) Zakres ciśnień ze względu na tworzywo aparatu (szkło) może sięgać tylko nieco powyżej ciśnienia atmosferycznego (do 1000—1200 mm Hg).

c) Konieczność wymiany rtęci po wykonaniu serii pomiarów dla danej cieczy.

Opis aparatu i postępowania

Istotnymi częściami aparatu (rys. 2, 3) są: zbiorniczek na rtęć A połączony rurką B ze zbiorniczkiem na ciecz i przestrzeń parowa C o pojemności ok. 20 cm³ i D o objętości ok. 15 cm³. Zbiorniczek C połączony jest przewodem E z rurką F umieszczoną współśrodkowo w cylinderku G; wylot tej rurki znajduje się w zbiorniczku A. Na rurce F i cylinderku G wytrawiona jest milimetrowa podziałka o zakresie 0—80 mm. Wymienione elementy oprócz rurki B otoczone są płaszczem w celu umożliwienia ogrzewania przy pomocy medium termostatycznego.

Odgazowaną rtęć nalewa się przez lejek I przy otwartych wszystkich kranach (oprócz kranu 7) do zbiorniczka A dopóki poziom jej osiągnie wysokość kilkunastu mm w cylinderku G. Na tym samym poziomie znajduje się rtęć w rurkach F i nad kranem 6. Następnie wlewa się badaną ciecz



Rys. 5. Fotografia aparatury pomiarowej.

przez lejek I do zbiorniczka H, a dalej do zbiorniczka C poniżej wylotu rurki E. Ciecz odgazowaną można również zassać z mierniczka H do zbiorniczka C po uprzednim ewakuowaniu aparatury. Z kolei w celu usunięcia resztek gazów z aparatury włącza się pompę próżniową olejową lub wodną do przewodu I przy otwartych kranach 2, 3, 4, 6, co powoduje podniesienie się słupów cieczy w rurkach F i w układzie CD. Poziomy wyprowadza się ponad krany 3 i 4, po czym zamyka się je. Słupek rtęci nad kranem 4 i cieczy nad kranem 3 przyczyniają się dodatkowo do uszczelnienia wymienionych kranów. W czasie tej czynności opadł poziom rtęci w cylinderku G. Następnie zamyka się kran 2 i przełącza pompę próżniową na przewód II. Jednocześnie włącza się obieg cieczy termostatycznej do płaszcza aparatu w celu otrzymania żądanej temperatury pomiaru. Temperaturę kontroluje się precyzyjnym termometrem rtęciowym T z podziałką co $0,1^{\circ}\text{C}$. Otworzenie kranu 5 powoduje opadnięcie słupów cieczy w rurce F i układzie C—D, nad którymi powstaje przestrzeń parowa badanej substancji pozbawiona gazów trwałych. Manipulując kranem 5 doprowadza się rtęć w cylinderku G do wysokości przewyższającej poziom rtęci w rurce F, którego wskaźnikiem jest poziom rtęci w przewodzie B—C. Powyższą manipulację przeprowadza się przy podłączonym manometrze do przewodu II. Ustalenie się prężności par nasyconych wymaga maksimum 0,5 godz. czasu utrzymywania układu w stałej temperaturze przy pomocy ultratermostatu Hoepplera. Manometr M posiada kran 8 z rurką kapilarną, przez którą wprowadza się powietrze do układu pomiarowego przy otwartym kranie 5 do chwili zrównania się poziomów rtęci w cylinderku G i rurce F. Wprowadzone powietrze jak również medium manometryczne nie styka się bezpośrednio z przestrzenią parową badanej cieczy. Pozwala to na użycie dokładniejszych manometrów napełnionych cieczami lżejszymi od rtęci np. ftalanem butylu, amylu, których gęstość jest znacznie mniejsza od rtęci, co daje dokładniejsze wyniki pomiarów. Przy zrównanych poziomach rtęci prężność par nasyconych substancji odpowiada ciśnieniu panującemu w cylinderku G nad rtęcią, które jest mierzone bezpośrednio w podłączonym do układu manometrze. Odczyt na manometrze dokonuje się w momencie zrównania się w/w poziomów rtęci. Pomiaru prężności par można dokonać również przy wyższym poziomie rtęci w rurce F niż w cylinderku G uwzględniając powyższą poprawkę przez odjęcie różnicy ciśnień w układzie F—G od ciśnienia odczytanego na manometrze M. Różnicę poziomów rtęci odczytać można z podziałek milimetrowych na rurce F i cylinderku G. Po wykonaniu pomiaru w danej temperaturze układ podgrzewa się do temperatury wyższej przez odpowiednie nastawienie termostatu, a po ustaleniu się prężności par w nowej temperaturze powtarza się manipulację tylko kranem 8 w sposób opisany wyżej i dokonuje odczytu na manometrze. W taki sposób zmieniając kolejno temperaturę można wyznaczyć krzywą prężności par dla badanej cieczy. Zakres temperatur zależny jest od doboru medium termostatycznego. W wynikach należy uwzględnić prężność par rtęci szczególnie w wyższych temperaturach.

Część eksperymentalna

Do pomiarów wzięto czterochlorek węgla i chloroform w bardzo czystym stanie („pro analisi”) o własnościach fizykochemicznych podanych w tabeli 1.

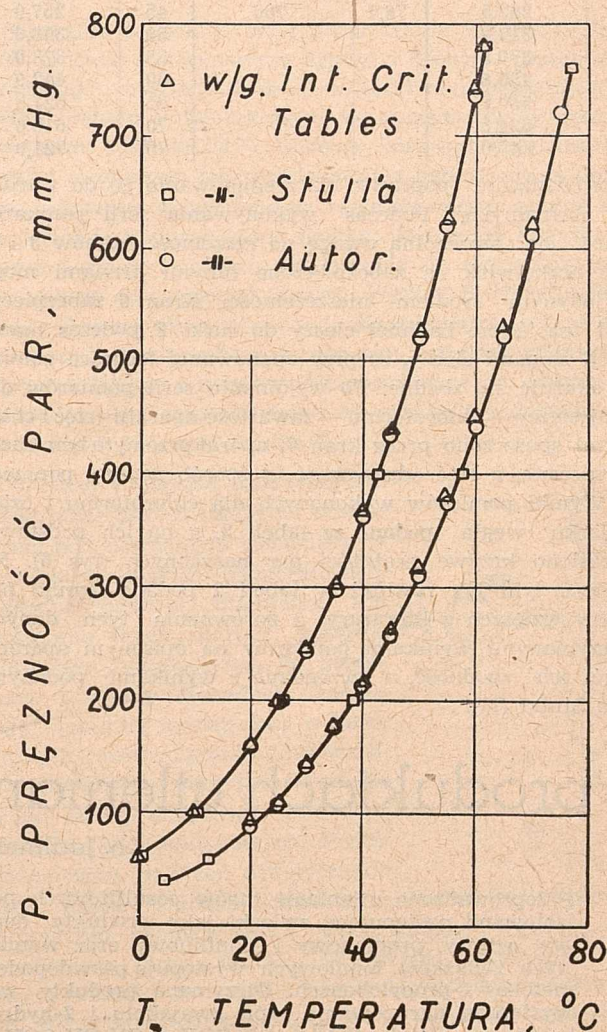
Wymienione substancje uprzednio odgazowano przez dwugodzinne ogrzewanie ich do wrzenia pod chłodnicą zwrotną, a następnie przedestylowano. Ciecze wyżej wrzące można

Tabela 1

Własności fizykochemiczne badanych substancji.

Nazwa substancji	t. wrz. ⁷⁶⁰	d_4^{20}	n_D^{20}
CHCl_3	61,0	1,489	1,4456
CCl_4	76,7	1,595	1,4630

odgazować bezpośrednio w aparacie pod ciśnieniem zmniejszonym nakładając na lejek I chłodnicę zwrotną podłączoną do pompy próżniowej. Również rtęć została odgazowana

Rys. 6. Wykres krzywych prężności par nasyconych dla CHCl_3 i CCl_4

przez ogrzanie jej (ok. 3 godz.) pod chłodnicą zwrotną pod zmniejszonym ciśnieniem. Zestaw całej aparatury przedstawiają rys. 4 i 5. Manometr rtęciowy M typu barometrycznego połączony jest z aparatem przy pomocy kranu 9, kran 8 natomiast pozwala na dopuszczanie powietrza przez rurkę kapilarną do układu pomiarowego. Ewakuowanie całości aparatury odbywa się przy użyciu pompy próżniowej podłączonej do przewodu, na którym znajduje się kran 10. Do aparatu uprzednio sprawdzonego na szczelność (krany smarowane smarem silikonowym dla wysokiej próżni) wprowadzono odgazowaną rtęć w ilości ok. 70 cm^3 , a następnie ok. 5 cm^3 odgazowanej cieczy. Technikę wykonywania pomiarów podano przy opisie aparatury. Przy odczytywaniu wysokości słupa rtęci w manometrze M trzeba pamiętać

T a b e l a 2
Prężności par nasyconych czterochlorku węgla i chloroformu

Czterochlorek węgla, CCl ₄						Chloroform, CHCl ₃					
wg Int. Crit. Tables △		wg Stulla □		wg autorów ○		wg Int. Crit. Tables △		wg Stulla □		wg autorów ○	
t °C	p mm Hg	t °C	p mm Hg	t °C	p mm Hg	t °C	p mm Hg	t °C	p mm Hg	t °C	p mm Hg
20	91,0	4,3	40	20	88,2	0	61,0	0,5	60	20	159,1
25	114,5	12,3	60	25	108,4	10	100,5	10,4	100	25	198,6
30	143,0	23,0	100	30	140,3	20	159,6	25,9	200	30	244,8
35	176,2	38,3	200	35	176,1	25	199,1	42,7	400	35	298,2
40	215,8	57,8	400	40	215,8	30	246,0	61,3	760	40	362,0
45	262,5	76,7	760	45	257,0	35	301,3			45	436,0
50	317,2			50	308,6	40	366,4			50	520,3
55	379,3			55	373,0	45	439,0			55	621,0
60	450,8			60	442,9	50	526,0			60	733,1
65	530,9			65	521,5	55	626,0				
70	622,3			70	612,0	60	739,6				
80	841,0			75	721,0	60,9	760,0				

o wprowadzeniu poprawki na zredukowanie go do warunków normalnych. Podczas wykonywania serii pomiarów zwraca się szczególną uwagę na szczelność kranów 3 i 4, które aczkolwiek są zabezpieczone innymi kranami mogą być jedynym źródłem nieszczelności. Kran 6 zabezpiecza przed przejściem badanej cieczy do rurki F podczas manipulacji słupami cieczy, co przy opanowanej technice pomiarów okazuje się zbędne. Po wykonaniu serii pomiarów dla jednej cieczy — chloroformu — zawartość aparatu (rtęć i chloroform) spuszczone przez kran 7, aparat przemyto benzenem i wysuszono, a rtęć odgazowano w sposób podany poprzednio. Wyniki pomiarów wykonanych dla chloroformu i czterochlorku węgla podano w tabeli 2, a na ich podstawie wykreślono krzywe prężności par nasyconych (rys 6). Na wykresie tym jak również w tabeli 2 podano wyniki pomiarów wziętych z literatury; z porównania tych danych z otrzymanymi wynikami pomiarów na opisanym aparacie widać ich zgodność, a szczególnie z wynikami podanymi przez Stulla (11).

Aparat wykonali wg projektu autorów mistrzowie szklarscy ob. Bartkowski Adam i Fritz Tadeusz, pracownicy Wytwórni Szkła Laboratoryjnych Politechniki Wrocławskiej, za co składamy im w tym miejscu podziękowanie.

Otrzymano 12.9.53.

L i t e r a t u r a

1. Ramsay, Young, J. chem. Soc. 47, 42 (1885)
2. Świętosławski, W., „Ebuliometria“ Kraków (1936)
3. Smith, Menzies, J. Am. chem. Soc., 32, 897 (1910)
4. Bent, H. E., Francel, R. J., ibid. 70, 634 (1948)
5. Smith, Menzies, ibid., 32, 1914 (1910)
6. Jolly, V. G., Briscoe H. V. A., J. chem. Soc., 130, 2154 (1926)
7. Chandler R. C., J. phys. Chem., 44, 574 (1940)
8. Tschamler H., Kohler F., Mh. Chem. 81, 463 (1950)
9. Bent H. E., Krinbill, C. A., J. Am. chem. Soc., 72, 2757 (1950)
10. International Critical Tables, Mc Graw — Hill Book Co — New York, 1928
11. Stull D. R., Ind. Eng. Chem., 39, 517 (1947).

O produktach utleniania ługów posulfitowych*

Zb. Jedliński i J. Sawlewicz

Przeprowadzono utlenianie ługów posulfitowych pod zwykłym ciśnieniem i zbadano produkty reakcji. Wyizolowano następujące związki jako produkty degradacji kwasów ligninosulfonowych: kwasy — szczawowy, octowy, propionowy i wanilinowy oraz waniline, gwajakol i 2-hydroksy-1,3-dwumetoksybenzen. Z innych związków fenolowych występują prawdopodobnie, 4-hydroksy-3-metoksy-1-etylobenzen i 4-hydroksy-3-metoksy-1-propylobenzen. Otrzymane produkty wskazują, że w kompleksach kwasów ligninosulfonowych występują ugrupowania typu gwajakolu i 2-hydroksy-1,3-dwumetoksybenzen z krótkimi łańcuchami bocznymi: $>\text{HOC}-\text{CON}<$; $\text{CH}_3\text{COH}<$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}<$. Sądząc z uzyskanych wyników większa część grup sulfonowych przylga się do atomów węgla łańcuchów bocznych kwasów ligninosulfonowych związanych bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym. Opracowano metodę otrzymywania związków fenolowych i waniliny z ługów posulfitowych.

Описано окисление сульфитных отработанных щелоков и исследованы продукты реакции. Выделены следующие соединения в качестве продуктов деградации лигносульфоновых кислот: щавелевая, уксусная, пропионовая и ванилиновая кислоты и ванилин, гваяколь и 2-гидрокси-1,3-диметоксибензол. Из других фенольных соединений встречаются по всей вероятности 4-гидрокси-3-метокси-1-этилбензол и 4-гидрокси-3-метокси-1-пропилбензол. Полученные продукты указывают на то, что в комплексных соединениях лигносульфитных кислот встречаются группы типа гваяколя и 2-гидрокси-1,3-диметоксибензола с небольшими боковыми цепями $>\text{HOC}-\text{CON}<$; $\text{CH}_3\text{COH}<$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}<$. Полученные результаты указывают на то, что большая часть сульфоновых групп присоединяется к атомам углерода боковых цепей лигносульфоновых кислот, непосредственно связанных с ароматическим кольцом. Разработан метод получения фенольных соединений и ванилина из сульфитных отработанных щелоков.

Oxidation of spent sulphite liquors under normal pressure and investigation of products obtained have been described. Following compounds have been isolated as products of degradation of ligninsulphonic acids: oxalic, acetic, propionic and vanillic acids, vanillin, guaiacol and 2-hydroxy-1,3-dimethoxyben-

* Artykuł niniejszy stanowi streszczenie fragmentów pracy kandydackiej Zb. Jedlińskiego.

zene. The presence of phenolic compounds: 4-hydroxy-3-methoxy-1-ethylbenzene and 4-hydroxy-3-methoxy-1-propylbenzene is also assumed. The obtained products give evidence that the groups of the type of guaiacol and of 2-hydroxy-1,3-dimethylbenzene with short lateral chains: $>\text{HOC}-\text{COH}<$; $\text{CH}_3\text{COH}<$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}<$ are present in ligninsulphonic acids complexes. These results show that the majority of sulphonic groups are connected with the atoms of coal in lateral chains of ligninsulphonic acids directly bound to the aromatic ring. The method of obtaining liquors has been worked out.

676.1.022.168

Racjonalne wykorzystanie ługów posulfitowych produktu ubocznego powstającego przy otrzymywaniu celulozy metodą siarczynową stanowi problem o doniosłym znaczeniu gospodarczym, posiadający zarazem aspekt teoretyczny z uwagi na niewyjaśnioną jeszcze całkowicie budowę ligniny i kwasów ligninosulfonowych.

W ługach posulfitowych zostaje około połowy masy drewna, z czego główną część stanowi lignina w postaci kwasów ligninosulfonowych (lignosulfonian wapniowy). Ponadto w ługach występują cukry powstałe z rozkładu hemiceluloz i częściowo celulozy, jak galaktoza, mannoza, glikoza, ksyliza oraz w mniejszych ilościach inne połączenia organiczne. Ze związków nieorganicznych występują głównie siarczyny i siarczany wapnia.

Nie ma dotychczas ogólnej metody ekonomicznego i całkowitego wykorzystania ługów posiarczynowych. Sprawa badań nad przemysłowym wykorzystaniem ługów jest wciąż aktualna i wiąże się ściśle z zagadnieniem budowy ligniny i kwasów ligninosulfonowych.

Chemia ligniny i próby ustalenia jej wzoru strukturalnego były przedmiotem prac wielu autorów. Pomimo znacznego dorobku w tej dziedzinie nie udało się dotychczas całkowicie wyświetlić budowy ligniny. Szczególne trudności sprawia ustalenie charakteru i budowy ligniny występującej w przyrodzie, panuje bowiem przekonanie, że podczas wyodrębniania z drewna tą czy inną metodą lignina ulega dużym zmianom. Grupa badaczy z Hilpertem, Friesem i Zerebowym^{1,2,3)} na czele reprezentuje pogląd o węglowodanowej budowie ligniny. Nikitin, Szorygina, Erdtman, Freudenberg, Hibbert^{4,5,6,7,8)} są zdania, że lignina jest produktem kondensacji związków aromatycznych, prawdopodobnie pochodnych fenylopropanu. Według Freudenberga reszty fenylopropanowe połączone są wiązaniami eterowymi, względnie mogą być skondensowane z wytworzeniem pierścienia benzopirany lub benzofuranu (I–IV).

Wzory Freudenberga były zakwestionowane przez autorów radzieckich. Opierając się na wynikach wykonanych w ostat-

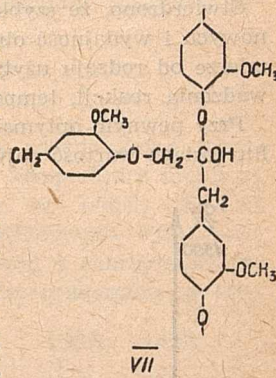
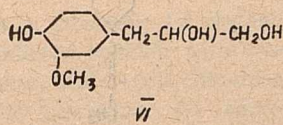
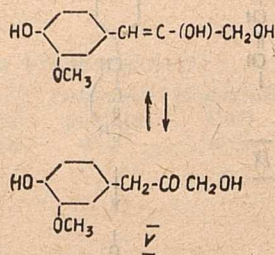
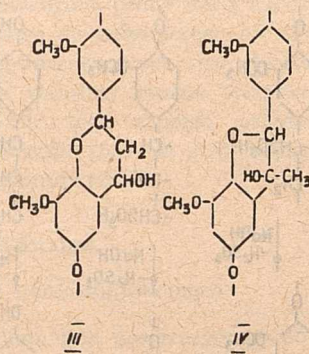
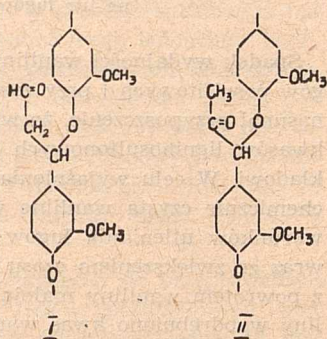
nych latach prac, w których ligninę poddawano działaniu sodu metalicznego w ciekłym amoniaku, Szorygina i współpracownicy^{5,9)} dochodzą do wniosku, że większa część elementów strukturalnych ligniny związana jest w cząsteczkach ligniny wiązaniami typu eterowego: $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$. Główną cegiełkę w budowie ligniny stanowi według autorów radzieckich alkohol β -hydroksykoniferylowy (V) lub uwodorniony alkohol β -hydroksykoniferylowy (VI).

Szorygina proponuje wzór strukturalny ligniny (VII).

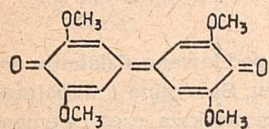
W procesie siarczynowym lignina z drewna przechodzi w kwasy ligninosulfonowe (sole), związki niejednorodne o wysokim ciężarze cząsteczkowym wahającym się w szerokich granicach: 1500–20000¹⁰⁾. Budowa kwasów ligninosulfonowych i mechanizm ich powstawania z ligniny nie są dotychczas całkowicie wyjaśnione, co wiąże się między innymi z nieznaną budową samej ligniny. Jest wciąż kwestią dyskusyjną sposób i miejsce przyłączania się elementów kwasu siarkowego do cząsteczek ligniny. Według E. Hägglunda lignina z drewna ulega w procesie siarczynowym nieznacznym zmianom, czego dowodem jest ten sam charakter widm absorpcyjnych ligniny i kwasów ligninosulfonowych. Autor ten uważa kwasy ligninosulfonowe za szczególnie dogodny materiał do studiów nad ligniną¹¹⁾.

W pracy niniejszej utleniano ługi posulfitowe pofermentacyjne powietrzem pod normalnym ciśnieniem w stosunkowo niskich temperaturach. Łagodne warunki utleniania nie stosowane przez innych autorów pozwalały przypuszczać, że otrzymane produkty degradacji zachowują strukturę występującą w kompleksach kwasów ligninosulfonowych. Z mieszaniny poreakcyjnej wyodrębniono szereg produktów utlenienia kwasów ligninosulfonowych. Przedstawicielami połączeń alifatycznych były niższe kwasy: szczawiowy, octowy, propinowy; z połączeń aromatycznych wyodrębniono wanilinę, kwas wanilinowy oraz fenole. W skład substancji fenolowych wchodził gwaajakol i 2-hydroksy-1,3-dwumetoksybenzen. We frakcjach fenoli ciekłych występowały prawdopodobnie 4-hydroksy-3-metoksy-1-propylobenzen i 4-hydroksy-3-metoksy-1-etylobenzen, na co wskazywały własności fizyczne tych związków oraz ich pochodnych benzoilowych. Wyodrębnione substancje identyfikowano na podstawie reakcji charakterystycznych, temperatur topnienia, wyników analizy elementarnej oraz własności ich pochodnych. 2-hydroksy-1,3-dwumetoksybenzen, związek nie opisany dotychczas jako produkt utlenienia kwasów ligninosulfonowych czy ligniny, przeprowadzono w pochodną chinonową (VIII), co potwierdziło jego budowę.

Zbadanie produktów degradacji kwasów ligninosulfonowych, otrzymanych w wyniku ostrożnego utleniania ługów posulfitowych, wykazało, że w cząsteczkach kwasów ligninosulfonowych występują ugrupowania aromatyczne typu gwaajakolu, jak również 2-hydroksy-1,3-dwumetoksybenzen. Obecności proponowanych przez Freudenberga rodników pi-



peronylowych nie udało się stwierdzić. Część wyodrębnionych związków aromatycznych ma zachowane krótkie, nasycone łańcuchy boczne. Część łańcuchów bocznych ulega w trakcie reakcji utlenieniu, czego dowodem jest wytworzenie się pew-



VIII

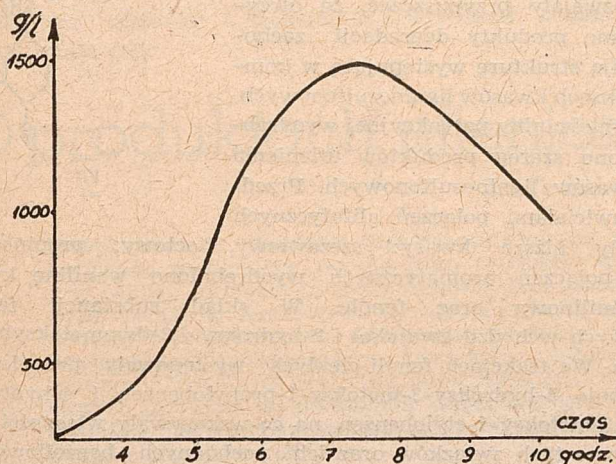
nej ilości niższych kwasów tłuszczowych i aromatycznych połączeń tlenowych, jak wanilina i kwas wanilinowy. Stwierdzenie w produktach degradacji obecności niższych kwasów: szczawio-

wskiego, octowego, propionowego wskazuje, że w łańcuchach bocznych kwasów ligninosulfonowych (lub ligniny) mogą występować ugrupowania typu: $\text{>HOC} - \text{COH} <$, $\text{CH}_3 - \text{COH} <$, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COH} <$.

Pewne dalsze wskazówki co do budowy kwasów ligninosulfonowych dało zbadanie mechanizmu reakcji utleniania kwasów ligninosulfonowych do waniliny. Wanilinę czyli aldehyd 4-hydroksy-3-metoksybenzoesowy otrzymał po raz pierwszy z ługów posulfitowych Grafe¹²⁾ ogrzewając ługi z wapnem w zatopionej rurze. W latach następnych ukazał się cały szereg prac na ten temat¹³⁻²⁷⁾. W cytowanej literaturze istnieją dość duże rozbieżności odnośnie prowadzenia i wydajności procesu, na co zwrócił uwagę również W. M. Nikitin²⁸⁾. W celu sprawdzenia niektórych danych poddawano utlenianiu ługi posulfitowe zmieniając parametry procesu. Wyniki tych doświadczeń wyjaśniły pewne niezgodności, a ponadto pozwoliły wysnuć wnioski na temat budowy kwasów ligninosulfonowych i mechanizmu ich powstawania z ligniny drewna w procesie otrzymywania celulozy metodą siarczynową.

Stwierdzono, że szybkość utleniania kwasów ligninosulfonowych i wydajność otrzymywanej waniliny zależą w dużej mierze od rodzaju użytych ługów posulfitowych, czasu prowadzenia reakcji, temperatury, katalizatorów.

Przy pewnym optymalnym czasie reakcji wydajność waniliny osiąga wartość najwyższą, a następnie spada (wykres 1).

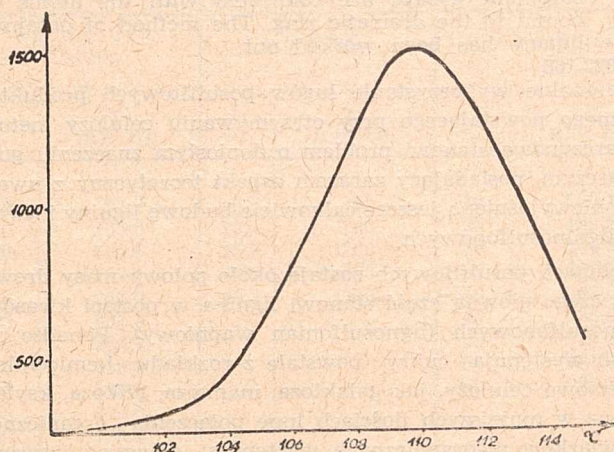


Wykres 1. Wpływ czasu ogrzewania na wydajność (w g krystal. waniliny na litr ługów wyjściowych).

Czas, po którym wydajność osiąga maksimum, zależy od rodzaju ługów i temperatury ogrzewania. Im wyższa temperatura, tym krótszy czas jest potrzebny dla uzyskania optymalnej wydajności. Zależność uzyskiwanych wydajności waniliny od temperatury ilustruje wykres 2.

Próby utleniania ługów posulfitowych w obecności pewnych metali i tlenków metalicznych wykazały katalizujący wpływ tych substancji na przebieg procesu. Wyniki otrzymane potwierdzają częściowo rezultaty Lautscha, Plankenkörna i Klinka¹⁹⁾, jak również Pearla²⁰⁾. Ze zbadanych katali-

zatorów największe działanie ma odpowiednio przyrządzony wodorotlenek kobaltu lub miedzi, Tlenek żelazowy i dwutlenek manganu działają słabiej.

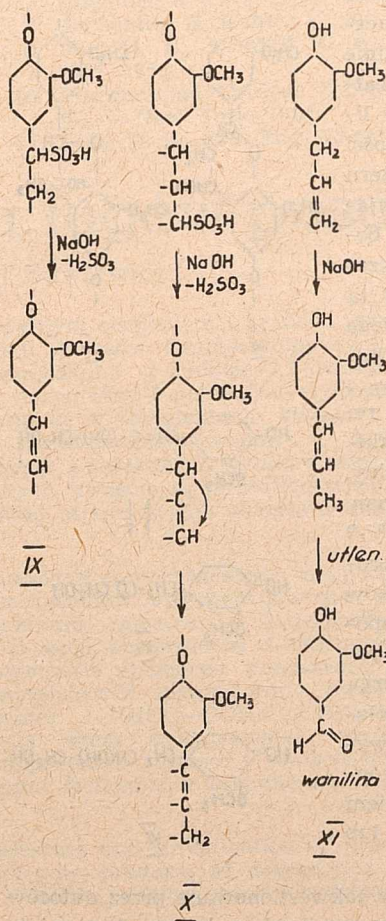


Wykres 2. Wpływ temperatury na wydajność (w g krystal. waniliny na litr ługów wyjściowych).

Spadek wydajności waniliny przy dłuższym ogrzewaniu ługów posulfitowych i przy zastosowaniu wysokich temperatur nasunął przypuszczenie, że wytworzona w wyniku utleniania kwasów ligninosulfonowych wanilina ulega następnie rozkładowi. W celu wyjaśnienia tego faktu poddano utlenianiu chemicznie czystą wanilinę w warunkach analogicznych do warunków utleniania ługów posulfitowych. Okazało się, że wraz ze zwiększeniem czasu ogrzewania ilości odzyskiwanej z powrotem waniliny maleją. Z produktów utleniania waniliny wyodrębniono kwas wanilinowy i pewną ilość substancji olejistej. Wyniki te tłumaczą spadek wydajności waniliny

w wypadku zbyt długiego i energicznego utleniania ługów posulfitowych oraz powstawanie kwasu wanilinowego.

Pewne światło na mechanizm reakcji rzuciły doświadczenia, w których ługi posulfitowe utleniano kilkakrotnie ekstrahując po każdym utlenieniu wanilinę, po czym tę samą porcję ługów utleniano ponownie. Okazało się, że wydajności uzyskiwanej waniliny podczas takiego utleniania ługów kształtowały się, jak 4:2:1:3. Wyniki te zdają się wskazywać, że łańcuchy boczne pierścieni aromatycznych występujących w cząsteczkach kwasów ligninosulfonowych są niejednokrotnie odporne na utlenianie. Niektóre, i tych jest najwięcej, utleniają się w warunkach doświadczenia łat-



wo, inne trudniej. Badania nad substancjami modelowymi różniącymi się położeniem grup sulfonowych w łańcuchach bocznych wykazały, że utlenianie łańcucha bocznego zachodzi łatwo, gdy grupa sulfonowa stoi przy atomie węgla związanych z pierścieniem²⁹). Konfrontacja wyników utleniania substancji modelowych z rezultatami uzyskanymi na drodze utleniania kwasów ligninosulfonowych uprawnia do założenia, że grupy sulfonowe występujące w łańcuchach bocznych kwasów przyłączone są w większości wypadków do atomu węgla związanego bezpośrednio z pierścieniem benzenowym. Po odszczepieniu grupy sulfonowej może w takim wypadku powstać podwójne wiązanie sprzężone z podwójnymi wiązaniami pierścienia i możliwe jest przerwanie łańcucha z wytworzeniem grupy aldehydowej (IX). Utlenianie łańcuchów bocznych, w których grupy sulfonowe są przy węglach bardziej oddalonych od pierścienia (X), jest trudniejsze. Prawdopodobnie po odszczepieniu grupy sulfonowej następuje tu najpierw przesunięcie podwójnego wiązania w kierunku pierścienia a potem utlenienie, podobnie jak ma to miejsce w reakcji utleniania eugenolu do waniliny (XI).

Uzyskane wyniki zdają się wskazywać na to, że przyłączenie grup sulfonowych do ligniny w procesie sulfitowym ma miejsce przede wszystkim do atomów węgla łańcuchów bocznych związanych bezpośrednio z pierścieniami. Hipoteza ta oparta na wynikach przytoczonych doświadczeń da się pogodzić z założeniami Freudenberga³⁰), jak również z mechanizmem powstawania kwasów ligninosulfonowych proponowanym przez W. M. Nikitina²⁸) i Holmberga³¹). Rezultaty te podważają natomiast mechanizm podany przez Fuchsa³²) i innych badaczy.

Wyniki pierwszej części pracy zachęciły do przeprowadzenia prób utleniania i hydrolizy ługów posulfitowych pod zwiększonym ciśnieniem na skalę ćwierćtechniczną. W doświadczeniach tych uzyskiwano znacznie wyższe wydajności waniliny niż poprzednio. Przeprowadzone próby mają aspekt praktyczny. Stanowią one podstawę do pełniejszego niż dotychczas wykorzystywania ługów posiarzynowych na drodze chemicznej. Z ługów tych obok waniliny można otrzymać inne związki, jak np. fenole, w toku tego samego procesu technologicznego. Opracowana metoda znalazła swój wyraz w przygotowanym zgłoszeniu patentowym³³).

Część doświadczalna

I. Produkty degradacji kwasów ligninosulfonowych

W tej serii doświadczeń utleniano ługi posiarzynowe pofermentacyjne, otrzymane po gotowaniu „twardych“ mas celulozowych.

Własności i skład tych ługów był następujący:

gęstość	zawartość grup metoksyw przeliczeniu na suchą substancję w %	zawartość kwasów ligninosulfonowych w %	zawartość cukrów (pentozy) w %	zawartość popiołu w %	zawartość CaO w %
d ₄ ²⁰					
1,050	6,85	5,25	0,91	1,55	0,81

Do 1500 ml ługów zagęszczonych w stosunku 1:2 dodano 300 g wodorotlenku sodowego. Alkaliczny roztwór ogrzewano w ciągu 26 godzin w temperaturze 105°C pod chłodnicą zwrotną doprowadzając do dna kolby powietrze. Po skończonym ogrzewaniu zawartość kolby lekko zakwaszono rozcieńczonym kwasem siarkowym do pH około 6 i dodano kwaśnego węgla sodowego w celu lekkiego zalkalizowania. Na-

stępnie ciecz ekstrahowano benzenem. Po oddestylowaniu benzenu pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałość rozpuszczono w eterze etylowym i wytrząsano z nasyconym roztworem kwaśnego siarczynu sodowego. Z produktów przyłączenia kwaśnego siarczynu sodowego wyodrębniono substancję białą krystaliczną o charakterystycznym zapachu. Temperatura topnienia oczyszczonego przez krystalizację związku wynosiła 80,5—81,5°.

Analiza:

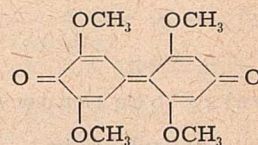
0,0242 g substancji dało 0,0551 g CO₂; 0,00115 g H₂O
dla C₈H₈O₃ obliczono: C — 62,3%; H — 5,2%
znaleziono: C — 62,1%; H — 5,3%

Otrzymana substancja po ogrzaniu daje fioletowe zabarwienie z roztworem azotanu rtęci przygotowanym według Estesa³⁴). Przygotowaną acetylową pochodną według metody J. Pisovschy³⁵). Produkt acetylowany krystalizuje z alkoholu etylowego w postaci białych drobnych igiełek o temperaturze topnienia 77,0—77,5°C. Na podstawie przytoczonych danych określono otrzymany produkt jako wanilinę.

Warstwę eterową po oddzieleniu roztworu kwaśnego siarczynu sodowego wytrząsano kilkakrotnie z 5% ługiem sodowym. Wyciąg alkaliczny zakwaszono kwasem solnym i ekstrahowano eterem etylowym. Po oddestylowaniu eteru otrzymano żółty olej. Substancję oleistą rozpuszczono w mieszaninie benzenu i acetonu (9:1) i oczyszczono oraz rozdzielono na poszczególne składniki przy pomocy chromatografii przepływowej na kolumnie z tlenkiem glinu. Poszczególne frakcje substancji poddawano dalszemu oczyszczaniu i próbie na jednorodność w drugiej kolumnie z tlenkiem glinu. Po oddestylowaniu rozpuszczalników produkty suszono i badano.

Frakcja I

Substancja bezbarwna, krystaliczna, rozpuszczalna dobrze w eterze, alkoholu, słabo w wodzie. Temperatura topnienia wyniosła 54,5—55,5°C. Rozpuszczony w wodzie produkt ogrzewano z roztworem chlorku żelazowego. Otrzymano ciemnobrunatny prawie granatowy osad z charakterystycznym zielono-niebieskim połyskiem nierozpuszczalny w benzenie, eterze, chloroformie. Był to związek o budowie chinonowej opisany w literaturze³⁶).



VIII

Analiza:

0,0258 g substancji dało 0,0587 g CO₂; 0,0155 g H₂O
dla C₈H₁₀O₃ obliczono: C — 62,1%; H — 6,8%
znaleziono: C — 62,3%; H — 6,5%

Na podstawie tych danych określono otrzymany związek o temperaturze topnienia 54,5—55,5°C jako eter dwumetylowy pirogallolu, a mianowicie 2-hydroksy-1,3-dwumetoksybenzen.

Frakcje II — IV

Ciecze bezbarwne, silnie łamiące światło. Na podstawie własności fizycznych, jak współczynniki załamania światła, rozpuszczalności, barwne reakcje, temperatury topnienia pochodnych benzoilowych, można było przypuszczać, że występowały tu: 4-hydroksy-3-metoksy-1-propylobenzen i 4-hydroksy-3-metoksy-1-etylobenzen.

Frakcja V

Gęsty olej o charakterystycznym nieprzyjemnym zapachu gwajakolu. Po oziębieniu zakrzepł. Temperatura topnienia wynosiła 27,5–28°C.

Analiza:

0,0193 g substancji dało 0,0478 g CO₂; 0,0110 g H₂O
dla C₇H₈O₂ obliczono: C — 67,7%; H — 6,4%
znaleziono: C — 67,5%; H — 6,3%

Na podstawie tych danych produkt uznano za gwajakol.

Wyekstrahowaną benzenem alkaliczną od kwaśnego węgla-
nu ciecz poreakcyjną zakwaszono kwasem solnym i ponownie
wyekstrahowano benzenem. Po oddestylowaniu pod
zmniejszonym ciśnieniem benzenu otrzymano 0,826 g pozo-
stałości. Rozpuszczono ją w 50 ml acetonu, przesączono i po
oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano żółty olej, z któ-
rego przez sublimację pod zmniejszonym ciśnieniem
i krystalizację uzyskano produkt krystaliczny o temperatu-
rze topnienia 206–207°C.

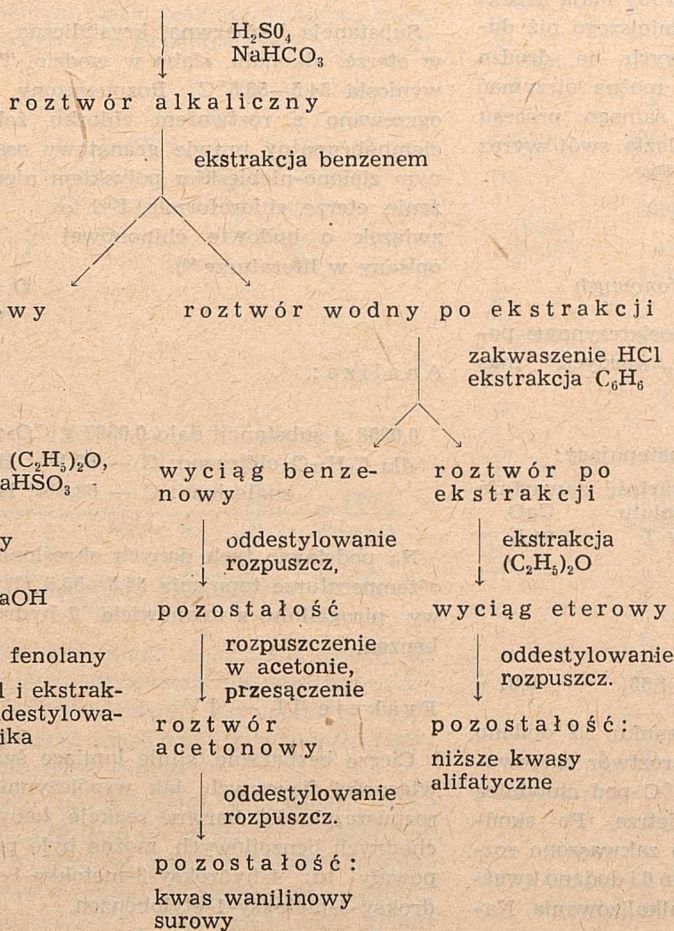
Analiza:

0,0238 g substancji dało 0,0500 g CO₂; 0,0107 g H₂O
dla C₈H₈O₄ obliczono: C — 57,1%; H — 4,7%
znaleziono: C — 57,3%; H — 5,0%

Dane te wskazują, że uzyskanym produktem był kwas wa-
nilinowy.

Schemat postępowania przy wyodrębnianiu
produktów odbudowy kwasów
ligninosulfonowych

Ługi posulfitowe utlenione



Zakwaszony roztwór poreakcyjny po ekstrakcji benzeno-
wej był wyciągany eterem etylowym. Po oddestylowaniu
eteru otrzymano żółtą pozostałość o nieprzyjemnym ostrym
zapachu. Substancja ta rozpuszczała się w eterze etylowym,
acetonie, wodzie, nie była rozpuszczalna w benzenie i eterze
naftowym. Substancję tę badano w sposób następujący:

1. a) Część substancji rozpuszczono w alkoholu etylowym,
dodano 3 krople kwasu siarkowego i lekko ogrzano.
Stwierdzono przyjemny zapach estru etylooctowego.
Po dłuższym ogrzewaniu wyczuwalne są również do-
mieszki zapachów obcych.
- b) Kilkadziesiąt miligramów substancji zadano na zim-
no roztworem chlorku żelazowego. Roztwór zczern-
wiał, a po zadaniu kwasem solnym żółłki. Część
niezakwaszonego roztworu zagotowano — powstał
czerwonobrunatny osad octanów zasadowych.
- c) Próba z arsenikiem na tlenek kakodylu dała wynik
pozytywny. Wykonane próby wskazują na obecność
kwasu octowego.
2. a) Odrobinę roztworu nadmanganianu potasu zakwa-
szono kilkoma kroplami rozcieńczonego kwasu siar-
kowego i zadano wodnym roztworem badanej sub-
stancji. Po lekkim ogrzaniu nastąpiło odbarwienie
nadmanganianu.
- b) Wykonano próbę na zawartość kwasu szczawiowego
według M. Struszyńskiego³⁷⁾. Otrzymano drobno-
krystaliczny osad szczawianu wapnia.
Próby: 2a i b wskazują na obecność kwasu szczawio-
wego.

3. Część badanej substancji poddano
próbie mikrokrytalograficznej na
obecność kwasu propionowego we-
dług Behrensa — Kleya „Organi-
sche Mikrochemische Analyse”.
Próba ta dała wynik pozytywny.

Sposób wyodrębniania poszczegól-
nych produktów z utlenionych ługów
posulfitowych podany jest na schema-
cie.

II. Wpływ różnych parametrów na przebieg utleniania kwasów ligninosul- fonowych

Ługi posulfitowe zalkalizowane wo-
doroctlenkiem sodowym, dodawanym w
ilości równej zawartości suchej masy
ługów, ogrzewano w kolbie pod chłód-
nicą zwrotną, przepuszczając przez
wrzący płyn powietrze. W doświadcze-
niach tej serii zmieniano czas i tempe-
raturę ogrzewania ługów, a w niektó-
rych próbach stosowano katalizatory. Z
mieszaniny poreakcyjnej wyodrębniono
wanilinę, której wydajność kształtowa-
ła się zależnie od parametrów reakcji.
Uzyskane wyniki zestawiono w táb-
lach 1, 2 i 3.

III. Utlenianie czystej waniliny

Chemicznie czystą wanilinę rozpuszczo-
no w 100 ml roztworu wodorotlenku so-
dowego (20 g w 100 ml). Roztwór ogrze-
wano do wrzenia w kolbie kulistej pod
chłodnicą zwrotną w ciągu 4, 9, 11 i 21

godzin przepuszczając przez wrzący płyn powietrze. Po skończonym ogrzewaniu ciecz ochłodzono, lekko zakwaszono rozcieńczonym kwasem siarkowym i dodano kwaśnego węglanu sodowego do reakcji alkalicznej. Roztwór ekstrahowano eterem etylowym, a po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość przekrystalizowano. Zestawienie wyników podano w tabeli 4.

Tabela 1
Wpływ czasu ogrzewania na wydajność reakcji

L.p.	Czas ogrzewania w godzinach	Wydajność krystalicznej waniliny w g/l ługów wyjściowych	U w a g i
1.	4,5	0,540	Ługi posulfitowe „II” zagęszczone 1:3; temperatura ogrzewania const.=109–110 °C
2.	7,0	1,440	
3.	7,5	1,450	
4.	10,0	1,010	
5.	7,5	0,230	Ługi posulfitowe „I” zagęszczone 1:2.
6.	13,0	0,960	
7.	19,5	1,100	
8.	25,5	0,160	

Tabela 2
Wpływ temperatury ogrzewania na wydajność reakcji

L.p.	Stopień zagęszczenia ługów	Temperatura wrzenia (ogrzewania)	Wydajność krystalicznej waniliny w g/l ługów wyjściowych	U w a g i
1.	1:1	102 — 103°C	0,115	Ługi posulfitowe „II” czas ogrzewania const.=7,5 g
2.	1:2	105,5 — 107°C	1,010	
3.	1:3	109 — 110°C	1,450	
4.	1:4	114 — 115°C	0,320	
5.	1:1	101 — 102°C	0,125	Ługi posulfitowe „I” czas ogrzewania const.=13 g
6.	1:2	105,5 — 106°C	0,960	
7.	1:2,5	107 — 108°C	0,880	

Tabela 3
Wpływ katalizatorów na wydajność reakcji

L.P.	Katalizator	Ilość katalizatora w g na 100 g ługów	Wydajność w g/l ługów wyjściowych	U w a g i
1.	Cu metal.	1,5	0,840	Ługi posulfitowe „II”, temperatura ogrzew. 109–110°C, czas 4,5 godziny
2.	Co/OH ₃	1,5	0,830	
3.	MnO ₂ +Fe ₂ O ₃	0,5 MnO ₂	0,700	
4.	brak	1,0 Fe ₂ O ₃	0,540	
5.	Cu metal.	1,5	0,720	Ługi posulfitowe „I”, temp. ogrzew. 106–107°C, czas 5,5 godziny
6.	Co/OH ₃	1,5	0,740	
7.	CuSO ₄	1,5	0,690	
8.	brak	—	0,560	
9.	Co/OH ₃	1,0	1,315	Ługi posulfitowe „I”, temp. ogrzew. 105–106°C, czas 13 godzin
10.	brak	—	0,960	

Tabela 5

L.p.	Czas I utlenienia w godz.	Wydajność po I utlenieniu w g/l ługów wyjściowych	Czas II utlenienia w godz.	Wydajność po II utlenieniu w g/l ługów wyjściowych	Czas III utlenienia w godz.	Wydajność po III utlenieniu w g/l ługów wyjściowych	Czas IV utlenienia w godz.	Wydajność po IV utlenieniu w g/l ługów wyjściowych
1.	5,5	0,560	5,5	0,215	5,5	0,170	5,5	0,130

Tabela 4

L.p.	Czas ogrzewania w godz.	Dodano mg waniliny	Znaleziono mg waniliny
1.	4,0	171	170
2.	9,0	171	126
3.	11,0	155	103
4.	21,0	171	53

IV. Wyodrębnienie produktów utleniania waniliny

1,180 g czystej waniliny rozpuszczono w roztworze wodorotlenku sodowego i poddano utlenianiu podobnie jak w doświadczeniach poprzednich. Po 28-godzinnym ogrzewaniu zawartość kolby ostudzono, zakwaszono kwasem siarkowym i dodano kwaśnego węglanu sodowego do reakcji lekko alkalicznej. Następnie wyekstrahowano całkowicie wanilinę benzenem. Alkaliczny roztwór poreakcyjny zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym i ekstrahowano benzenem. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymany żółty gęsty olej poddano sublimacji pod zmniejszonym ciśnieniem i krystalizacji z eteru naftowego i acetonu. Otrzymano białe, igielkowe kryształki o temperaturze topnienia 206–207°C.

Analiza:

0,0238 g substancji dało 0,0500 g CO₂; 0,0107 g H₂O;
dla kwasu wanilinowego obliczono: C — 57,1%; H — 4,7%
znaleziono: C — 57,3%; H — 5,0%

V. Kilkakrotne utlenianie ługów posulfitowych

300 ml ługów posulfitowych zagęszczonych (1:2) zalkalizowano 60 g wodorotlenku sodowego i ogrzewano w ciągu 5,5 godziny pod chłodnicą zwrotną na łaźni olejowej, przepuszczając przez wrzący płyn powietrze. Po ostudzeniu wyekstrahowano wanilinę podobnie jak w doświadczeniach poprzednich. Pozbawione waniliny ługi poddano jeszcze trzykrotnemu utlenianiu wyodrębniając za każdym razem wanilinę. Wyniki tych doświadczeń podano w tabeli 5.

Otrzymano 8.8.53.

Literatura:

- Hilpert R. S., Littman E., Wienbeck R., Ber. **70**, 560 (1937)
- Friese H., Clotofski E., Ber. **70**, 1986 (1937)
- Żerebow L. P., Bumażn. Prom., nr 5, 6, (1947); nr 6, 21 (1947); nr 7, 10, (1947);
- Nikitin N., Chimia drierwiesiny, Moskwa 1951
- Szorygina N., Kiefieli T., T. Siemieczkina A., Dokl. A. N. SSSR, **5**, 689 (1949)
- Erdtman, Liebigs Ann. Ch., **503**, 283 (1933)
- Freudenberg K. i in., Ber., **72**, 1805 (1939)
- Hibbert H. i in., Ber., **71**, 746 (1938)
- Szorygina N., Kiefieli T., Z. obszcz. Chim., **17**, 2058 (1947)
- Pennington, Ritter D., J. Am. chem. Soc. **69**, 665 (1947)
- Hägglund E. Holzchemie, Leipzig 1939
- Grafe V., Mh. Chem., **25**, 987 (1904)
- Pearl I. A., J. Am. chem. Soc., **71**, 2169 (1949)
- Freudenberg K., Lautsch W., Engler K., Ber., **73**, 167 (1940)
- Szorygin P. P., Smoltanowa I., Chem. Zbl., **1936**, II, 1436
- Kürschner K., J. pr. Ch., **118**, 239 (1928)

17. Tomlison J., Hibbert H., J. Am. chem. Soc., **58**, 345 (1936)
18. Lautsch W., Piazolo G., Ber., **73**, 317 (1940)
19. Lautsch W., Plankenborn E., Klink F., Angew. Ch., **53**, 450 (1940)
20. Pearl J. A., J. Am. chem. Soc., **64**, 1429 (1942)
21. Pat. USA nr 2547913 (1951)
22. Pat. USA nr 2576752 (1951)
23. Pat. węgierski nr 138571 (1950)
24. Pat. niem. nr 693350 (1940)
25. FIAT Fin. Rep. nr 448
26. Pat. szwajcarski nr 258294 (1949)
27. Pat. brytyjski nr 645430 (1950)
28. Nikitin W. M., Chimia drierwiesiny i celulozy, Moskwa 1951
29. Wacek A., Kratzl K., Ber., **76**, 891 (1943); **77**, 516, (1944)
30. Freudenberg K., Meister M., Flickinger F., Ber., **70**, 500 (1937)
31. Holmberg B., Svensk kem. Tidskr., **58**, 207 (1926)
32. Fuchs W., Ber. **52**, 2281 (1919); **54**, 245 (1921); **55**, 558 (1922); **57**, 1225 (1924)
33. Pat. polski nr 36216 (1952)
34. Allen's Commercial Organic Analysis, Philadelphia — Toronto, 1948.
35. Pisovschi J., Ber., **43**, 2139 (1910)
36. Beilstein VIII, 537 (1925)
37. Struszyński M., Analiza jakościowa, Warszawa, 1935.

Fotokolorymetryczne oznaczanie srebra za pomocą p-dwumetyloaminobenzylidenorodaniny

M. Struszyński, T. Nowicka, Z. Marczenko

Zakład Analityczny I.Ch.O.

Opracowano fotokolorymetryczną metodę oznaczania śladowych zawartości srebra w rudach z użyciem p-dwumetyloaminobenzylidenorodaniny. Zbadano wpływ na przebieg oznaczenia następujących parametrów: pH, składu roztworu, czasu, temperatury, koloidów ochronnych. Zwrócono uwagę na konieczność usuwania chlorków z próbki badanej i stosowania wody redestylowanej.

Разработан фотоколориметрический метод определения следовых количеств серебра в рудах п-диметиламинобензиденроданином. Исследовано влияние на ход определения следующих факторов: pH, состав раствора, время, температура, предохранительные коллоиды. Обращено внимание на необходимость удаления хлоридов из исследуемого образца и применения редистиллированной воды.

A photocolorimetric method of determining traces of silver in ores by using p-dimethylaminobenzylidenorodanine has been worked out. The influence of parameters (as pH, composition of solution, time, temperature, protective colloids) on the course of determination has been investigated. The necessity of eliminating chlorides from the tested sample and of the use of redistilled water has been underlined.

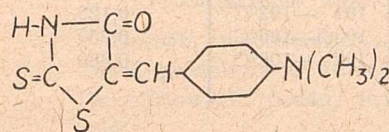
546.57.04:545.81-1

Srebro daje z p-dwumetyloaminobenzylidenorodaniną czerwony związek o charakterze soli, który tworzy w wodzie koloidalny roztwór. Na właściwości analityczne p-dwumetyloaminobenzylidenorodaniny (nazywanej w dalszym ciągu pracy krótko „rodaniną”) pierwszy zwrócił uwagę F. Feigl³⁾, który zastosował ją do wykrywania srebra (1928 r.). Zagadnieniem użycia odczynnika do oznaczania srebra i zastosowania metody w analizie technicznej zajmowali się: Schoonover⁴⁾, Jendrassik i Papp⁵⁾, (oznaczanie Ag w cieczach organicznych), Coakill⁶⁾, (w metalicznym ołowiu), Tellez — Plascencia⁷⁾, (w papierach fotograficznych), Cave i Hume⁸⁾.

W Zakładzie Analitycznym I.Ch.O. opracowano fotokolorymetryczną metodę oznaczania srebra w rudach cynku i ołowiu, w których często występują jego ślady. Zbadano właściwości optyczno-analityczne związku srebra z rodaniną oraz samego odczynnika. Odczynnik posiada własne zabarwienie i podobnie jak związek ze srebrem tworzy z wodą roztwór koloidalny. Natężenie barw jest nietrwałe i zależy od wielu parametrów. Zajęto się bliżej zbadaniem wpływu pH, czasu, temperatury, stężenia srebra, nadmiaru odczynnika oraz koloidów ochronnych. Krzywe absorpcji sporządzono za pomocą spektrofotometru Coleman 14. Wszelkie pomiary gęstości optycznej roztworów robiono z użyciem fotokolorymetru Visomat KWT (fotokomórki GCsGE, kiuwety 2 cm). Pomiary pH wykonywano stosując pH-metr Radiometer.

Metoda oznaczania srebra w rudach jest własna, badania właściwości związku rodaniny ze srebrem i wpływu różnych czynników na gęstość optyczną roztworów są częściowo nowe, częściowo zaś są rozszerzeniem względnie powtórzeniem prac ww. autorów.

Odczynnik



Wzór sumaryczny $C_{12}H_{12}ON_2S_2$, cięż. cząst. 264,35. Tworząc związek z rodaniną srebro zastępuje wodór w grupie iminowej. Rodanina posiada barwę pomarańczowo-czerwoną, krystalizuje w postaci jedwabistych igiełek. Odczynnik nie rozpuszcza się w wodzie, trudno rozpuszcza się w alkoholu, nieco lepiej w chloroformie, eterze i acetonie.^{1,3,4)}

W środowisku kwaśnym rodanina tworzy barwne związki z jonami srebra, złota, platyny, palladu, rtęci i miedzi 1-wartościowej. W środowisku alkalicznym powstają związki prawie ze wszystkich metalami. Poza wykrywaniem⁴⁾ i oznaczaniem srebra zastosowano rodaninę również do wykrywania i oznaczania metali reagujących z odczynnikiem w roztworze kwaśnym¹⁾.

Badanie wpływu różnych czynników na zachowanie się związku rodaniny ze srebrem i nadmiaru odczynnika w środowisku wodnym.

W celu ustalenia optymalnych warunków dla kolorymetrycznego oznaczania srebra w wyniku jego reakcji z rodaniną zbadano wpływ różnych parametrów. Droga wielu prób można było dojść do tego, że przy badaniu wpływu pewnego czynnika wartości pozostałych parametrów odpowiadały wielkościom przyjętym za optymalne.

Ilość odczynnika, wpływ acetonu

Podobnie jak w większości prac stosowano odczynnik w postaci 0,03% roztworu w acetonie. Zarówno rodanina jak i jej związek ze srebrem tworzą w środowisku wodnym roztwór koloidalny. Zauważono, że stężenie acetonu dodawanego wraz z odczynnikiem ma wpływ na utrzymanie w postaci zolu związku rodaniny ze srebrem oraz samej rodaniny. Stosunkowo zbyt duża zawartość acetonu w roztworze powoduje koagulację i wytrącanie się związku, natomiast zbyt małe stężenie acetonu wywołuje koagulację i wypadanie odczynnika.

Roztwory przygotowywano w kolbkach miarowych o poj. 100 ml. Do roztworów wodnych zawierających jednakowe ilości srebra dodawano coraz większe ilości odczynnika. Przy dodaniu odczynnika powyżej 6 ml na 100 ml roztworu wodnego obserwowano momentalną koagulację związku rodaniny ze srebrem. 1 ml 0,03% roztworu rodaniny odpowiada ok. 100 μg srebra. Stosując kolbki miarowe o poj. 100 ml i dodając po 5 ml roztworu acetonowego rodaniny, można przygotowywać do mierzenia gęstości optycznej roztwory o maksymalnym stężeniu srebra ok. 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$, (biorąc pod uwagę konieczność pozostawienia w roztworze pewnego nadmiaru odczynnika). Korzystanie z bardziej stężonego roztworu odczynnika (żeby wprowadzić mniej acetonu ze względu na związek rodaniny ze srebrem) jest niecelowe, gdyż stężenie 5–6% acetonu jest optymalne dla utrzymania rodaniny w formie zolu w środowisku wodnym. Niższa zawartość acetonu wywołuje wytrącanie się rodaniny. Cave i Hume¹⁹⁾, którzy stosowali alkoholowy roztwór rodaniny, dodawali osobno aceton do stężenia 6%.

Wpływ pH

W celu poznania wpływu pH na natężenie zabarwienia przygotowano szereg roztworów o stałej zawartości srebra (2,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$) i rodaniny (5 ml) w kwasie azotowym o różnym stopniu rozcieńczenia. W jednakowym czasie (5 minut) od momentu dodania odczynnika dokonywano pomiaru gęstości optycznej roztworów. Tablica 1 podaje wyniki.

Tablica 1

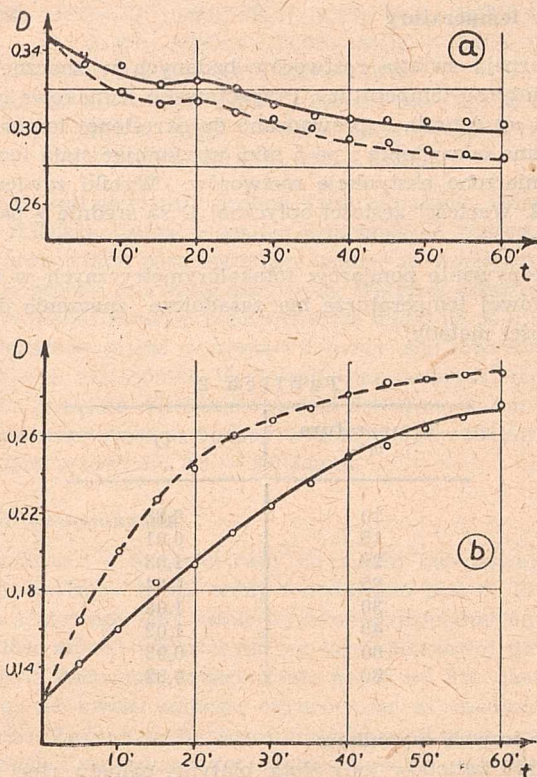
Stężenie HNO_3	pH	D
0,025 n	2,1	0,82
0,05 n	1,8	1,02
0,1 n	1,5	0,89
0,2 n	1,3	0,77

Postanowiono przyrządzać roztwory w 0,05 n kwasie azotowym, ponieważ w tym przypadku występuje najintensywniejsze zabarwienie związku rodaniny ze srebrem.

Wpływ czasu

Natężenia barwy związku oraz samej rodaniny w środowisku wodnym są niestałe, zmieniają się w czasie.

Badanie zmian gęstości optycznej w czasie dla związku rodaniny ze srebrem przeprowadzono dla roztworu zawierającego nadmiar srebra w stosunku do ilości dodawanego odczynnika. Zabarczenie pseudoroztworu pochodziło zatem wyłącznie od związku. Wyniki pomiarów gęstości optycznej ilustruje na wykresie 1a linia przerywana. Wyraźny z upływem czasu spadek gęstości optycznej jest zakłócony jedynie przy odczycie po 20 min., gdzie krzywa wykazuje pewne maksimum.



Wykres 1.

O ile gęstość optyczna roztworu związku powoli maleje, to gęstość optyczna roztworu rodaniny rośnie. Pomiary wykonano dla roztworu nie zawierającego srebra, tylko odpowiednią ilość odczynnika. Wyniki przedstawia linia przerywana na wykresie 1b. Widoczny jest szybki wzrost ekstynkcji szczególnie w ciągu pierwszych 20 min.

Przy oznaczaniu srebra mamy w roztworze związek odczynnika ze srebrem i nadmiar odczynnika. Gęstość optyczna związku maleje, gęstość optyczna odczynnika szybko wzrasta. Wydaje się, że najkorzystniej jest mierzyć ekstynkcję badanego roztworu szybko zaraz po dodaniu odczynnika. Wtedy bowiem najsilniej zaznacza się wpływ gęstości optycznej związku. Poza tym bezpośrednie przystępowanie do pomiaru ekstynkcji oszczędza czas. Ustalono, że pomiary będą robione po 5 min. od chwili dodania odczynnika, przy czym należy mierzyć czas sekundomierzem.

Utrwalanie roztworów

Próbowano dodawać do roztworów w celu utrwalenia suspenzoidów koloidu ochronnego w postaci roztworu gumy arabskiej lub żelatyny. Otrzymano wyniki korzystne. Roztwory związku ze srebrem jak i samej rodaniny ulegały pewnej stabilizacji. Linie ciągłe na wykresie 1 przedstawiają zmiany gęstości optycznej w czasie dla roztworów utrwalonych. Jak widać dodanie utrwalacza powoduje, że gęstość optyczna roztworu związku wolniej maleje, zaś gęstość optyczna roztworu odczynnika wolniej wzrasta. W przypadku roztworu odczynnika nie utrwalonego gęstość optyczna podwoiła się w stosunku do pierwotnej po 18 min., w przypadku zaś roztworu utrwalonego po 36 min. Działanie gumy arabskiej i żelatyny było identyczne. Na 100 ml roztworu dodawano 2 ml 1% roztworu gumy arabskiej. Użycie większej ilości utrwalacza nie wpływało na dalsze poprawienie trwałości roztworów.

Wpływ temperatury

Absorpcja światła roztworów badanych w znacznej mierze zależy od temperatury. Przygotowano jednakowe roztwory ($2,5 \mu\text{g Ag/ml}$), doprowadzano do określonej temperatury, dodawano odczynnik i po 5 min. utrzymując stałą temperaturę mierzono ekstynkcję roztworów. Wyniki zawiera tabela 2. Wartości gęstości optycznej D są średnie z paru pomiarów.

Wykonywanie pomiarów fotokolorymetrycznych w zawsze jednakowej temperaturze ma zasadnicze znaczenie dla dokładności metody.

Tabela 2

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	D
10	0,88
15	0,91
20	1,03
25	1,04
30	1,08
40	1,02
60	0,93
80	0,82

Wpływ innych czynników

Spośród kationów jony złota, platyny, palladu, rtęci i miedzi 1-wartościowej reagują podobnie jak srebro z rodaniną w kwaśnym środowisku. Zatem w roztworze badanym na zawartość srebra nie mogą być obecne. W rudach krajowych ze śladami srebra inne metale szlachetne na ogół nie są spotykane, zaś miedź łatwo daje się przeprowadzić w postać 2-wartościową.

Obecność anionów tworzących ze srebrem trudno rozpuszczalne związki obniża czułość reakcji z rodaniną. Chlorki i rodanki powinny być w trakcie przygotowywania roztworu do kolorymetrowania bezwzględnie usuwane.

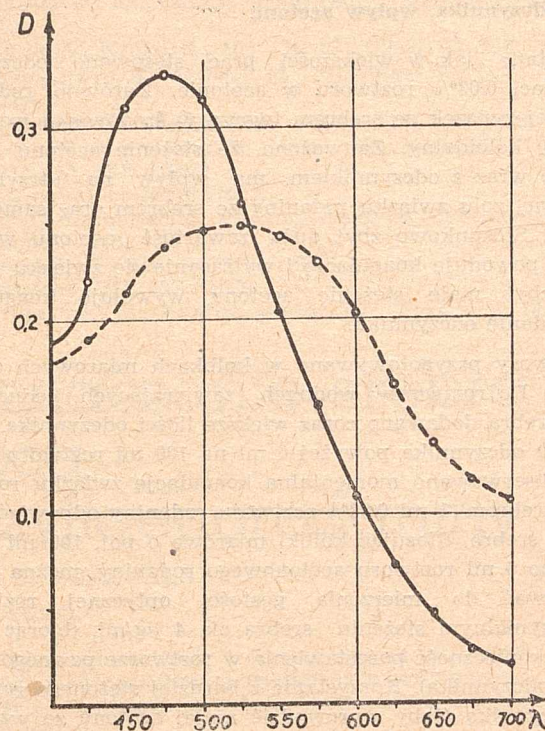
Woda destylowana zawiera pewne, minimalne ilości chlorków, które przy małych zawartościach srebra mają znaczny wpływ na oznaczanie. Używano przeto tylko wody redestylowanej, która jest całkowicie wolna od zawartości chlorków.

Schoonover *) stwierdził, że miękkie szkło oraz w mniejszym stopniu także szkło jenajskie adsorbują jony srebrne. Zaleca on pracę, zwłaszcza w wyższych temperaturach tylko w naczyniach kwarcowych. Mając do dyspozycji zlewki kwarcowe, prowadziliśmy w nich rozpuszczanie próbek rud i odparowywanie roztworów.

Krzywe absorpcji. Filtry.

Przy oznaczaniu srebra za pomocą rodaniny zachodził przypadek pracy z mieszaniną dwu substancji barwnych. Wybór właściwego postępowania zależy od przebiegu krzywych absorpcji obydwu substancji. W przypadku, gdy maksima absorpcji obu krzywych są od siebie znacznie oddalone, łatwo jest dobrać filtr do fotokolorymetru, który może całkowicie wyeliminować wpływ jednej barwnej substancji.

W celu sporządzenia krzywych absorpcji robiono pomiary ekstynkcji roztworów związku srebra z rodaniną oraz samego odczynnika dla wzrastających co $25 \text{ m}\mu$ długości fal światła. Pomiary robiono jeden po drugim możliwie szybko, żeby ograniczyć wpływ czasu na przebieg krzywych absorpcji. Do pomiarów przystępowano po upływie 45 min. od momentu przyrządzenia roztworów. Po tym czasie zmiany absorpcji roztworów są znacznie wolniejsze niż na początku. Jednak wartości liczbowe absorpcji odczynnika są wtedy



Wykres 2.

znacznie większe w stosunku do odpowiednich wartości dla związku. Na wykresie 2 linia ciągła jest to krzywa absorpcji związku, zaś linia przerywana — krzywa absorpcji odczynnika.

Ilość rodaniny w obu badanych roztworach była taka sama i wynosiła 2 ml odczynnika w 100 ml roztworu. W jednym roztworze rodanina była wolna, w drugim całkowicie związana ze srebrem, które było dodane w nadmiarze.

Maksima krzywych absorpcji związku i odczynnika leżą blisko siebie. W tej sytuacji zupełne wyeliminowanie wpływu odczynnika przez użycie filtra jest niemożliwe. Wskazany byłby filtr o maksimum przepuszczalności światła leżącym możliwie blisko maksimum pochłaniania światła związku srebra z rodaniną, które wynosi $480 \text{ m}\mu$. Z braku lepszego zastosowano do dalszej pracy filtr o $\lambda \text{ maks.} = 515 \text{ m}\mu$. Nie był on niestety zupełnie odpowiedni, gdyż jego wartość maksimum przepuszczalności światła była bardzo bliska maksimum absorpcji rodaniny ($520 \text{ m}\mu$).

Sporządzenie krzywej wzorcowej

Opisane wyżej badania pozwoliły na przystąpienie do sporządzenia krzywej wzorcowej.

Odczynniki i roztwory

1. Rodanina, 0,03% roztwór w acetonie.
2. Guma arabska, 1% roztwór.
3. Kwas azotowy, 0,1n roztwór oraz 2n roztwór.
4. Roztwór wzorcowy srebra ($1 \text{ ml} = 10 \mu\text{g Ag}$). Rozpuścić 0,1575 g AgNO_3 w wodzie redestylowanej, dodać 25 ml 2 n HNO_3 , umieścić w kolbie miarowej o poj. 1 l i dopełnić wodą redestylowaną do kreski (A). Pobrać pipetą 50 ml roztworu A do kolby miarowej o poj. 500 ml, dopełnić wodą redestylowaną do kreski (B). 1 ml roztworu B zawiera $10 \mu\text{g}$ srebra.
5. Woda redestylowana. Wodę destylowaną umieścić w kolbie destylacyjnej, na każdy litr wody dodać 1 ml 2% roztworu KMnO_4 zalkalizowanego 1% roztworem NaHCO_3 . Destylować do odbieralnika zabezpieczonego od dostępu powietrza rurką z askarytem.

Sposób postępowania

Do kolbek miarowych o poj. 100 ml dodano kolejno:

5 ml roztworu rodaniny (dokładnie odmierzono pipetą)

2 ml roztworu gumy arabskiej,

X ml roztworu wzorcowego srebra,

5 ml roztworu rodaniny (dokładnie odmierzono pipetą),

dopełniono wodą redestylowaną do kreski i dokładnie wymieszano.

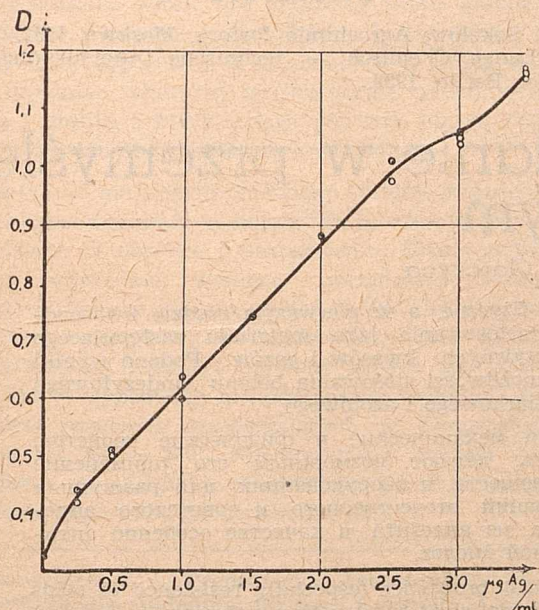
X odpowiada określonym ilościom ml wzorcowego roztworu srebra, jak w tablicy 3. Pomiary gęstości optycznej poszczególnych roztworów dokonywano dokładnie po 5 min. od chwili dodania odczynnika. Roztwory posiadały temperaturę pokojową (20°C), którą starano się utrzymywać na jednym poziomie. Jako odnośnik stosowano wodę destylowaną.

Tablica 3 podaje wyniki pomiarów gęstości optycznej dla odpowiednich stężeń srebra w 3 seriach roztworów.

Tablica 3

Ilość ml	Stężenie Ag μg/ml	D ₁	D ₂	D ₃
0	0	0,32	0,32	0,32
2,5	0,25	0,44	0,42	0,4
5	0,5	0,51	0,51	0,5
10	1,0	0,64	0,60	0,60
15	1,5	0,74	0,74	0,74
20	2,0	0,88	0,88	0,88
25	2,5	1,01	1,01	0,98
30	3,0	1,05	1,04	1,06
35	3,5	1,15	1,16	1,18

Wykres 3 przedstawia krzywą wzorcową, otrzymaną na podstawie danych tablicy 3. W zakresie od 0,25 — 2,5 μg Ag/ml krzywa wzorcową mało odbiega od linii prostej. Powyżej 3,5 μg Ag/ml przebieg krzywej jest na tyle nieregularny, że roztworów powyżej tej wartości raczej należy unikać.



Wykres 3.

Oznaczanie srebra w rudach Zn i Pb

Posiadanych próbek naturalnych pochodzenia krajowego, w których oznaczano srebro z użyciem rodaniny, nie można uważać za typowe rudy cynku i ołowiu. Były to właściwie minerały złożone z węglanów wapnia i magnezu oraz z siarczoków cynku, żelaza i ołowiu. Zasadniczy skład chemiczny próbek przedstawiał się następująco:

Próbka I: Zn — 10,5%, Pb — 0,7%, Fe — 8,1%, CaO — 21,8%, MgO — 11,6%, SiO₂ — 3,0%, CO₂ — 31,8%, S — 9,3%, Cl — 0,10%.

Próbka II: Zn — 10,4%, Pb — 2,8%, Fe — 10,7%, CaO — 18,6%, MgO — 9,3%, SiO₂ — 3,5%, CO₂ — 27,1%, S — 14,1%, Cl — 0,05%.

Obie próbki zawierały drobne ilości chlorków, które należało dokładnie usunąć stosując odpowiednie postępowanie. Po wypróbowaniu paru sposobów uznano za właściwe rozpuszczanie próbek w kwasie azotowym. Wstępne ostrożne traktowanie próbek kwasem rozcieńczonym miało na celu usunięcie większości siarki w postaci lotnego siarkowodoru oraz wydzielanie bezwodnika węglowego bez rozpryskiwania zawartości naczynia. Wielkość odważki dobierano w ten sposób, aby ostateczny roztwór badany w kolbce o poj. 100 ml zawierał srebro w stężeniu 0,5 — 3,5 μg/ml.

Sposób postępowania

Odważono 1 g roztartej rudy do zlewki kwarcowej o poj. 100 ml, zwilżono 10 ml wody i dodawano powoli 15 ml 2n kwasu azotowego. Gdy ustało wyraźne wydzielanie się gazów, zawartość zlewki odparowano na łaźni piaskowej do sucha. Następnie dodawano czterokrotnie po 10 ml kw. azotowego, wolnego od kwasu solnego, odparowując za każdym razem do sucha. Zadano suchą pozostałość 25 ml 2 n stężonego kw. azotowego i ogrzewano do lekkiego wrzenia pod szkiełkiem zegarowym ok. 15 min. Następnie roztwór odsączono przemywając osad rozc. kw. azotowym. Przesącz w naczyniu kwarcowym odparowano do sucha. Pozostałość rozpuszczono w 25 ml 0,1 n kw. azotowego ogrzewając ok. 10 min. Roztwór odsączono do kolbki miarowej o poj. 100 ml, do przemycia użyto 25 ml 0,1 n HNO₃. Z kolei dodano 2 ml roztworu gumy arabskiej, ostudzono do temperatury pokojowej, dodano pipetą 5 ml roztworu rodaniny, uzupełniono wodą redestylowaną do kreski, wymieszano i po 5 min. zmierzono gęstość optyczną roztworu w fotokolorymetrze. Z krzywej wzorcowej odczytano odpowiednie stężenie srebra w μg/ml. Wartość tę przeliczono na procentową zawartość srebra w próbce. Wyniki 3 oznaczeń srebra w próbkach I i II podaje tablica 4.

Tablica 4

Zawartość srebra w %	
Próbka I	Próbka II
0,012	0,011
0,013	0,012
0,013	0,011

Wnioski

Fotokolorymetryczna metoda z użyciem rodaniny może być polecona do oznaczania śladowych ilości srebra w rudach w przypadku, gdy laboratorium nie ma możliwości ilościowego oznaczania srebra na drodze spektralnej. Ścisłe przestrzeganie szeregu parametrów, jak pH, temperatura, czas pomiaru i in. warunkuje otrzymywanie dobrych, powtarzalnych wyników.

Momentem wpływającym zasadniczo na pewną trudność w opanowaniu metody jest znaczna nietrwałość koloidalnych roztworów związku oraz odczynnika.

Otrzymano 28.6.53.

Literatura

1. F. J. Welcher, „Organic analytical reagents, t. III, Nowy Jork, 1947.
2. A. L. Babko i A. T. Pilipienko, „Kolorimetryczeskij analiz“, Moskwa, 1951.

3. C. Charlot, D. Berier, „Méthodes modernes d'analyse“, Paryż, 1949.
4. F. Feigl, „Qualitative analysis by spot test“, Nowy Jork, 1946.
4. F. Feigl, Z anal. Chem. **74**, 380 (1928).
6. Irl. C. Schoonover, J. Res. nat. Bur. Standards, **15**, 377 (1935) wzm. w C. A. **30**, 698 (1936)

7. A. Jendrassik, S. Papp, Kiserletügyi Közlemenyek, **39**, 207 (1936) wzm. w C. A. **31**, 3414 (1937)
8. E. A. Coakill, Analyst. **63**, 798 (1938), wzm. w C. A. **33**, 497 (1939).
9. H. Tellez—Plasencia, Sci. Ind. phot., **19**, 165 (1948) wzm. w C. A. **42**, 71, 74 (1948)
10. G. C. B. Cave, D. N. Hume, Anal. Chem., **24**, 1503 (1952).

O rozpuszczalności fosforanów termofosfatu magnezowego w 2% kwasie cytrynowym

661.632.722:631.859.42

K. Akerman i K. Lasiewicz

Wartość handlową termofosfatów określa się na podstawie zawartości fosforanów rozpuszczalnych w 2% kwasie cytrynowym (1). Literatura podaje następującą metodę oznaczania (2):

5 g substancji zalewa się w kolbie Stohmanna na 500 ml 2% roztworem kwasu cytrynowego. Po wymieszaniu dopełnia się roztworem kwasu cytrynowego do kreski i wytrząsa się przez 1/2 godziny na mieszadzie rotacyjnym przy 30 obrotach na minutę. Następnie sączy się, odmierza pipetą 200 ml, dodaje 10 ml kwasu solnego i odparowuje do suchości w celu oddzielenia krzemionki. Osad zwiłża się 5 ml kwasu solnego, dodaje wody i zagotowuje. Roztwór przenosi się do kolby miarowej na 200 ml, dopełnia się wodą do kreski i sączy. W 50 ml przesącza oznacza się fosforany metodą cytrynianowo-magnezową.

Nowy nawóz, termofosfat magnezowy, otrzymany w Instytucie Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych badano według wyżej opisanej metody w zależności od stopnia rozdrobnienia i czasu trwania ekstrakcji. Do prób wzięto termofosfat zgranulowany (I) w formie otrzymanej w czasie produkcji, zawierający 75% frakcji o średnicy 1,2 mm oraz termofosfat zmielony (II) o średnicy ziarna 0,1 mm.

Wyniki są zebrane w tabeli.

Całkowita zawartość fosforanów — 16,2 % P ₂ O ₅		
Czas wytrząsania termofosfatu w 2% kwasie cytrynowym (w godzinach)	Zawartość fosforanów rozpuszczalnych w 2% kwasie cytrynowym — % P ₂ O ₅	
	I	II
0,5	11,8	16,1
1	13,1	16,0
2	15,1	16,1
3	16,0	—
4	16,1	—
5	16,0	—
24	16,1	16,0

Stosowanie wyżej opisanej metody może dać fałszywy obraz zawartości fosforanów rozpuszczalnych w 2% kwasie cytrynowym, jeżeli nie uwzględni się stopnia rozdrobnienia próby wziętej do analizy. Odpowiednie rozdrobnienie badanego nawozu zastąpić można dłuższym czasem ekstrakcji. Jak wynika w tabeli, już po trzech godzinach ekstrakcji nawozu zgranulowanego otrzymuje się całkowitą zawartość fosforanów rozpuszczalnych w 2% kwasie cytrynowym.

Literatura

1. A. N. Sokołow, Agrochimia fosfora, Moskwa, 1952.
2. Berl-Lunge, Chemisch — technische Untersuchungsverfahren, Berlin, 1932.

Andezyt i jego wykorzystanie w przemyśle chemicznym

H. Ejchart, J. Golanko i K. Gorczyca

Bogate źródła andezytu w Polsce, jego własności mechaniczno-fizyczne, a w pierwszym rzędzie kwasoodporność i odporność na wysoką temperaturę, umożliwiają jego zastosowanie jako materiału zastępującego inne tworzywa deficytowe w budowie urządzeń do różnych agresywnych kwasów i gazów. Podano wyniki prób przeprowadzonych z andezytem krajowym i radzieckimi możliwości stosowania betonu andezytowego jako tworzywa wybitnie antykorozyjnego w przemyśle kwasu siarkowego i azotowego.

Наличие богатых отечественных источников андезита, его механические и физические свойства, а прежде всего его кислотоустойчивость и жароустойчивость, делают возможным его применение в качестве заменительного материала других дефицитных веществ в оборудовании для различных агрессивных кислот и газов. Приведены результаты исследований отечественного и советского андезита и также рассмотрены возможности применения бетона из андезита в качестве особенно антикоррозионного вещества в промышленности азотной и серной кислот.

Rich sources of andesite in Poland, its mechanical and physical properties (especially resistance to acids and to high temperature) make possible its application to replace deficient construction materials in building apparatus for different aggressive acids and gases. The results of experiments with Polish andesite and with andesite imported from USSR have been given and the possibilities of applying andesite concrete as an excellent anticorrosive material in industry of sulphuric and nitric acids have been discussed.

549.651.23:66.013

Rozbudowa przemysłu chemicznego w planie 6-letnim wysunęła jako jeden z najważniejszych momentów konieczność zabezpieczenia bardzo poważnych ilości materiałów kwasoodpornych i to zarówno metali odpornych na korozję, jak i tworzyw niemetalicznych.

Zagadnienie to wiąże się z jednej strony z występującą przy procesach chemicznych korozją aparatury, zbiorników i urządzeń, z drugiej zaś ze stopniowym niszczeniem budynków w wyniku bezpośredniego działania kwasów na posadzki, fundamenty itp.

Walka z korozją posiada olbrzymie znaczenie dla naszej gospodarki narodowej, gdyż straty powstające w wyniku agresywnego działania kwasów są w skali ogólnokrajowej b. poważne.

Walka ta prowadzona jest w Związku Radzieckim w sposób systematyczny przy wykorzystaniu wszystkich dostępnych źródeł surowcowych, gdy w Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej na skutek pokutującego wciąż konserwatyizmu biur projektowych i pewnej niechęci do odstępstwa od utartych dróg — jest traktowana raczej jednolicie przy regularnym dążeniu do stosowania wybitnie deficytowych stali szlachetnych.

W rezultacie takiej praktyki przemysł hutniczy staje rokrocznie w obliczu b. poważnych zapotrzebowań na stale szlachetne, dla wykonania których brak wysoce deficytowych materiałów wsadowych, jak chromu, niklu, molibdenu, tytanu, co z jednej strony utrudnia pracę hutnictwa, z drugiej zaś — wobec wysokich kosztów produkcji — podraża koszty samego budownictwa.

W przemyśle chemicznym istnieje poważna liczba zakładów pracujących w oparciu o bazę surowców kwasu siarkowego, azotowego lub solnego oraz poważna liczba zakładów produkujących te kwasy.

Stały rozwój tego przemysłu i konieczność stosowania stali szlachetnych do budowy maszyn i aparatury, wykluczających użycie innych materiałów, wymaga przejścia we wszystkich dostępnych wypadkach do materiałów zastępczych o właściwościach kwasoodpornych. Ogólny deficyt materiałów metalicznych stwarza przy tym potrzebę stosowania jako środków antykorozyjnych materiałów niemetalicznych, zarówno w samej aparaturze jak i w konstrukcjach budowlanych, np. podłogi, fundamenty pod urządzenia pracujące w ośrodkach kwaśnych, wykładziny ścian itp.

Najważniejszym źródłem pokrycia tego stale rosnącego zapotrzebowania winny być naturalne źródła kamieni i skał posiadające własności kwasoodporne i stanowiące materiał tani o dużej odporności. Z istniejących w kraju złóż skalnych najlepsze własności antykorozyjne posiadają andezyt, diabaz i granit, z których dwa pierwsze nie są dotąd zupełnie używane na wykładziny kwasoodporne.

W artykule niniejszym omówione zostanie zagadnienie andezytu jako materiału o najwyższych własnościach i najłatwiejszego w obróbce i zastosowaniu. Diabaz bowiem dla wyrobu wykładzin wymaga uprzedniego przetopienia, a płytki wykonane z niego, wobec niewielkiej wytrzymałości termicznej, stosuje się w temperaturze nie wyższej niż 150°, granit zaś może być używany jedynie jako wykładzina i budulec w wypadkach nienadmiernego wahania temperatury przy procesach przebiegających w temperaturze nie wyższej niż 200 — 250°. Nie utrzymuje bowiem w innych warunkach wymaganej wytrzymałości konstrukcyjnej i dostatecznej odporności przeciwkorozyjnej.

Jerzmanowska Z. — Preparatyka organicznych związków chemicznych dla studentów farmacji i chemii. 53 r., str. 414, ryc. 120, zł 29.—

„Preparatyka“ przeznaczona jest dla studentów farmacji jako podręcznik ćwiczeń z syntezy organicznej. W części ogólnej podane są podstawowe czynniki laboratoryjne (sprzęt laboratoryjny, destylacja, sublimacja, krystalizacja, suszenie, adsorpcja itp.). Część szczegółowa obejmuje 150 syntez organicznych, oraz główne typy reakcji związków organicznych (estryfikacja, utlenianie, redukcja, dwuazowanie itp.) ilustrowanych na syntezach związków leczniczych. Ponadto w książce szczegółowo omówiono pierwszą pomoc w nagłych wypadkach (zatrucia, oparzenia).

Szczególnej więc wagi nabiera tu zagadnienie andezytu, którego bogate złoża posiadamy jako jedno z nielicznych w świecie.

Andezyt polski posiada następujące własności fizykomechaniczne:

porowatość bezwzględna	0,7 — 8,9%
ciężar objętościowy cm ³	2,54 — 2,83°
ciężar właściwy	2,78 — 2,84

wytrzymałość na ściskanie przed gotowaniem w kwasie kg/cm² — 890 — 1720

wytrzymałość na ściskanie po gotowaniu w kwasie kg/cm² — 831—1735

Kwasoodporność na:

50% kwas azotowy	97,98
98% „ „	98,47
50% „ siarkowy	98,45
98% „ „	99,72

(Badano metodą Klinowa).

Dla porównania przytoczyć należy własności fizykomechaniczne andezytu radzieckiego stosowanego na szeroką skalę w radzieckim przemyśle chemicznym:

porowatość bezwzględna —	14—16%
ciężar właściwy —	2,2—2,3

wytrzymałość na ściskanie (kg/cm²) 1100—1200

kwasoodporność na:

kwas siarkowy	98,3
kwas azotowy	95,5

Skład chemiczny andezytu krajowego i radzieckiego wykazuje następująca tabela:

Skład w %	Krajowy	Radziecki
SiO ₂	52—60,17	59—62
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	18,19—21,06	15—17
FeO + Fe ₂ O ₃	6,17—8,73	6,5—7,3
CaO + MgO + N ₂ O + K ₂ O	15—17	15,5—16,5

Powyższe tabele porównawcze wykazują wysokie własności kwasoodporne andezytów, ponadto zaś o ile chodzi a andezyt polski — podkreślić należy jego minimalną porowatość, dzięki czemu jest on wprost idealnym materiałem wykładzinowym.

Andezyt może być zastosowany w postaci płyt i kamieni do wykładzin aparatury (przy pomocy specjalnych spoiw) względnie jako samodzielne tworzywo. Użyć go można dla wykładzin wież osuszających i wież absorpcyjnych przy metodzie kontaktowej otrzymywania kwasu siarkowego. Wykłada się nim także wieże denitracyjne i absorpcyjne przy metodzie nitrozowej produkcji kwasu siarkowego. Z andezytu wykonuje się również wieże absorpcyjne dla produkcji kwasu azotowego i solnego, obudowy elektrofiltrow w urządzeniach dla stężania kwasu siarkowego. Do chwili obecnej andezyt wydaje się jedynym naprawdę wartościowym materiałem nadającym się do wykonania aparatów, w których otrzymuje się stężony kwas siarkowy drogą koncentracji (z rozcieńczonego kwasu siarkowego).

Klimek R. — Preparatyka nieorganiczna dla farmaceutów i chemików. 1953, str. 315, ryc. 62, tabel XVIII.

Autor podaje opisy ponad 100 preparatów chemicznych nieorganicznych, szczegółowe metody ich przyrządzania oraz objaśnienia przebiegu reakcji i sprawdzenia czystości preparatu. Opis szkła laboratoryjnego jest dokładny i rzeczowy; szczegółowo są omówione podstawowe czynności laboratoryjne, jak mycie naczyń, obróbka szkła, rozpuszczanie, sączenie, suszenie, sublimacja, destylacja, absorpcja itp. Dodatkowo podano przepisy na przyrządzanie odczynników oraz inne przepisy laboratoryjne, tablice rozpuszczalności związków nieorganicznych i inne.

Jest on jednym z najlepszych materiałów dla wykładzin aparatów pracujących w ośrodkach stężonego kwasu siarkowego i do wykonania segmentów wieńców absorpcyjnych w procesach, gdzie występują kwasy mineralne chemiczne czynne i gazy. Andezyt jest zresztą materiałem niezastąpionym dla wykładzin aparatów pracujących z kwasami agresywnymi i gazami przy wysokich temperaturach. Wszelkiego rodzaju zbiorniki, odstożniki, chłodnice dla kwasu siarkowego, azotowego, solnego i ich mieszanin wyklada się, a niekiedy całkowicie buduje z andezytu.

Bardzo szeroko stosować również należy andezyt — po zmieleniu na mąkę o odpowiedniej granulacji — jako wypełniacz zapraw i kitów, względnie do otrzymania kwasoodpornego betonu jako samodzielnego materiału konstrukcyjnego.

Andezyt polski, jako łatwo obrabialny, może być zastosowany w postaci dowolnych kształtek i bez specjalnych trudności może służyć do wykładania aparatury i urządzeń.

Podkreślić tu należy, że andezyt posiada wysoką odporność termiczną i przeprowadzone próby 10-krotnych gwałtownych zmian temperatury w granicach od + 10 do + 300°C nie powodowały żadnych uszkodzeń ani samego kamienia ani też zaprawy andezytowej.

Stosowanie andezytu jest możliwe zatem w wysokich temperaturach rzędu 600—900°C pod działaniem środowisk agresywnych.

Jako spoiwo używa się zaprawę kwasoodporną przy zastosowaniu w niej wypełniacza-zmielonego andezytu (o granulacji 0,2 mm). Jako tworzywo wiążące zaprawę stosujemy szkło wodne sodowe (w postaci roztworu wodnego), przy czym im większy jest stosunek w szkło wodnym SiO_2 do Na_2O (nazywany modulem), tym szybciej następuje wiązanie zaprawy. Praktycznie przyjmuje się, że najstosowniejsze jest zastosowanie szkła wodnego o ciężarze właściwym nieco mniejszym niż 1,45 przy modulem ca 2,7 w ilości 27 do 30% wagi wypełniacza.

Jako przyspieszacz wiązania i twardnienia zaprawy używany jest fluorokrzemian sodowy (zawartość ca 93% Na_2SiF_6 + fluorek sodowy + wolny kwas fluorowodorowy i fluorokrzemowy + krzemionka i woda) przy czym w zależności od ilości fluorokrzemianu sodowego w zaprawie otrzymujemy rodzaje zaprawy o różnych właściwościach kwasoodpornych i wodoodpornych. Praktyka wykazała konieczność dodawania 6% fluorokrzemianu sodowego w stosunku do ilości wypełniacza. Otrzymana w ten sposób mieszanina tworzy rodzaj plastycznego ciasta, które stopniowo twardnieje przechodząc w masę kamienistą, praktycznie nieprzepuszczalną dla kwasów. Należy wystrzegać się jedynie przed nadmiernym dodawaniem szkła wodnego do zaprawy celem niedopuszczenia do zwiększenia porowatości, a tym samym przepuszczalności do cieczy (do zaprawy dostaje się bowiem nadmierna ilość wody, która zbyt szybko paruje przy twardnieniu i powoduje kurczenie się masy).

Dla wykazania wysokiej wartości andezytu jako zapraw, kwasoodpornej podajemy wyniki przeprowadzonych prób mąki (otrzymanej z przemiału andezytu krajowego (K) i radzieckiego (R) i przygotowanej do wykonania zaprawy), przy czym za podstawę prób przyjęto GOST 5050—49.

Sito (oczek na cm^2)	Mączka K	Mączka R
900	0,3%	0,5%
4900	5,8%	6,2%
10000	22,6%	21,3%

1. Analiza sitowa mączki (cyfry oznaczają % pozostałości mączki andezytowej na poszczególnych sitach) wg GOSTu 5050—49 poz. II — 3/4.

Uwaga: wg GOSTu pozostałość mączki po odsianiu na sicie 900 oczek na cm^2 nie większa od 0,5% ciężaru próbki, przy 4900 oczek — 10% i przy 10000 oczek — 50%.

2. Badanie kwasoodporności wg GOST 5050—49 poz. IV/15/4/5. Badanie to polegało na oznaczeniu straty wagowej „K” określonej ilości mączki podczas kąpieli kwasowej (przeprowadzono ją równolegle z dwóch oddzielnych odważek i przyjęto średnią z 2 oznaczeń). Różnica między wynikami dwóch oddzielnych oznaczeń powinna być większa od 0,5%

K — dla mączki krajowej	7,76%
„ „ „ radzieckiej	5,30%

Uwaga: wg GOSTu strata przy rozpuszczaniu mączki w kwasie nie powinna przekraczać 7% ciężaru próbki pod warunkiem, że zawartość SiO_2 w mące jest nie mniejsza niż 92%, co przewidziane jest dla mączek kwarcytowych. Ponieważ, jak przewiduje GOST dla mączek o min. 92% SiO_2 przyjmuje się dopuszczalny ubytek na wadze K maksimum 7%, to w wypadku wyniku 7,76% dla mączki krajowej (próby wykonano na andezycie najgorszej jakości bo o zawartości 54% SiO_2) wynik uznać należy za b. dobry (przekroczenie zaledwie 0,76%).

Przeprowadzone na kwasoodporność próby samej już zaprawy andezytowej z andezytu krajowego, uformowanej jako kształtki, dały następujące wyniki (odporność wg

$K = 100 \frac{g_2}{g_1}$, gdzie g_1 — ciężar próbki przed poddaniem trawieniu, g_2 — ciężar pozostałości po badaniu):

Środowisko przy $t^\circ = 80^\circ\text{C}$.	
98% HNO_3	101,8
50% „	96,55
90% H_2SO_4	91,8
68% „	93,4

Dalsze badania wykazały, że powodem niskiej stosunkowo odporności na kwas siarkowy była niewłaściwa granulacja mączki andezytowej. Po zastosowaniu do wykonania zaprawy proszku o granulacji 0,2 mm osiągnięto następujące wyniki:

dla 98% H_2SO_4	104
dla 68% „	101
dla 50% HNO_3	99,7

Nasiąkliwość okazała się przy tym minimalna — ca 0,5%.

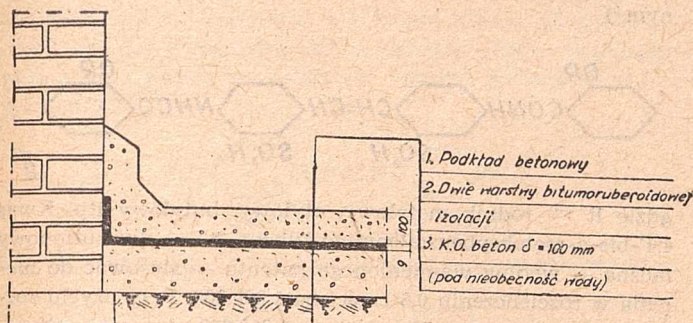
Z powyższego wyciągnąć należy zatem decydujący dla przygotowania zaprawy wniosek — konieczność przemiału andezytu na mąkę o granulacji 0,2 mm, co pozwoli na osiągnięcie dobrej odporności na kwas azotowy i siarkowy o różnym stężeniu.

Wilgotność mąki stosowanej do zaprawy nie może przekroczyć 2,5%, na co zwrócić należy szczególną uwagę.

Zaprawa andezytowa może być również używana jako lepiszcze kwasoodporne przy wykładaniu wszelkich aparatów nie tylko andezytem, lecz w ogóle cegłą kwasoodporną, płytkami ceramicznymi itp.

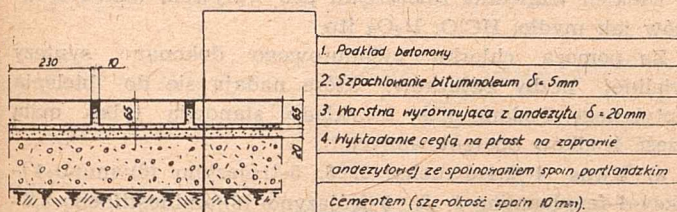
Podkreślić tu należy, że pierwsze próby wprowadzenia andezytu do przemiału napotykały na b. poważne trudności wobec obawy co do zachowania się młynów względem kamienia o dość dużej twardości (6,5° Mohsa). W toku jednak prób i następnie z chwilą przejścia do pełnej produkcji stwierdzono, że tłuczeń rozdrabnia się do odpowiedniej granulacji na łamaczach szczękowych, a przemiał udaje się b. dobrze na młynach bębnowych kulowych. Przy procesie

mielenia należy szczególnie dbać o zabezpieczenie tłucznia przed nawilżaniem opadami atmosferycznymi.



Rys. 1 — Zabezpieczenie posadzki wewnątrz budynku przed działaniem stężonych kwasów.

Zwraca się uwagę na niemożność stosowania zaprawy andezytowej w przemyśle spożywczym wobec trujących własności fluorkrzemianu sodowego. Andezyt może być wreszcie wykorzystany jako tzw. andezytobeton, który pod względem składu nie różni się w zasadzie od zaprawy andezytowej. Sporządza się go z odpowiednio rozdrobnionego tłucznia andezytowego (granulacja 10—40 mm) i mączki andezytowej (granulacja 0,2 mm) oraz szkła wodnego jako środka wiążącego w ilości ca 40—50% wagi mączki andezytowej i fluorkrzemianu sodowego jako przyspieszacza twardnienia (w ilości ca 6% wagi mączki). Ilość zaprawy w stosunku do tłucznia zależna jest od jego granulacji, przy czym dla każdej partii tłucznia należy określać konsystencję betonu przez próbne zarobienie masy.



Rys. 2 Zabezpieczenie posadzki na zewnątrz budynku przed kwasami

Beton andezytowy twardnieje podczas przebywania na powietrzu albo w kwasach nieorganicznych i z biegiem czasu jego własności mechaniczne polepszają się (podobnie

przedstawia się sprawa z zaprawą andezytową i dlatego też wyłożony nią aparat należy w zasadzie przed oddaniem do produkcji zakwaszić kwasem nieorganicznym).

W stężonym H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , CH_3COOH wytrzymałość betonu andezytowego powiększa się bardziej niż w kwasach rozcieńczonych. Beton andezytowy może być zbrojony dowolnie i do pracy przy jego użyciu nie jest konieczna żadna specjalna technika.

Podkreślić wreszcie należy, że wytrzymałość jego jest prawie identyczna jak cementu portlandzkiego.

Z betonu andezytowego można budować wielkiej pojemności zbiorniki do magazynowania kwasu siarkowego i azotowego, krystalizatory, odstojniki, a przede wszystkim służy on do wykonywania podłóg, stropów, fundamentów pod aparaturę itp.

Przedstawione schematy wykazują jeden z licznych sposobów zabezpieczenia podłóg wewnątrz i zewnątrz budynków produkcyjnych przy użyciu andezytobetonu.

Z powyższych uwag, stanowiących jedynie krótki przegląd literatury radzieckiej i przeprowadzonych przy budowie jednego z zakładów przemysłu chemicznego prób i doświadczeń, wynikają olbrzymie możliwości stosowania andezytu, jakie stoją obecnie przed polską chemią.

Przemysł chemiczny musi porzucić konserwatyzm i śmiało stawiać zagadnienie stosowania materiałów zastępczych. W ich liczbie andezyt nie stanie na pewno na ostatnim miejscu.

Nie wolno nam użyć ani grama deficytowych stali kwasoodpornych i prefabrykatów niemetalicznych tam, gdzie możemy użyć andezyt mimo, że mamy mało jeszcze doświadczenia przy jego wykorzystaniu.

Otrzymano 28.7.53.

Literatura

1. C. I. Kargin, C. P. Pietuchow, I. C. Mitropolski, Proizvodstvo azotnoj kisłoty, Goschimizdat, 1949
2. P. H. Grigoriew, I. M. Doronienkow, Chemiczeski stojkije poly, Goschimizdat, 1951.
3. K. Klinow, Korrozja chemiczeskoj apparatury i korrozjonostojkije materialy, Goschimizdat, 1950
4. K. A. Poliakow, Niemietaliczeskije chemiczeski stojkije materialy, Goschimizdat 1952
5. Sprawocznik miechanika chemiczeskowo zawoda, Goschimizdat 1950
6. T. I. W. Poniż i J. Nechay, Podręcznik budowlany, Warszawa 1951.

Środki bielące optycznie

S. Bartkowicz

661.432

Zakład Technologii Włókna i Farbiarstwa Politechniki Łódzkiej

Powszechnie stosowane metody bielenia materiałów włókienniczych mają na celu przede wszystkim usunięcie obecnych we włóknach zanieczyszczeń naturalnych (jak woski żywice, tłuszcze itp.) oraz wprowadzonych podczas transportu lub w czasie przeróbki na maszynach przedziałniczych. Substancje te usuwa się — zależnie od rodzaju włókien — za pomocą roztworów wodorotlenku sodowego, mydła, amoniaku itp. Następnym etapem jest działanie środkami redukującymi (np. SO_2) lub utleniającymi (np. podchloryny) w celu zniszczenia substancji zabarwiających włókna zwykle na kolor żółtawy. Wymienione środki chemiczne nie są obojętne dla włókien, które w procesie bielenia zawsze ulegają osłabieniu. Dlatego w celu otrzymania czystej bieli trzeba często stosować uciążliwe metody jak np. bielenie wielostopniowe, aby zbytnio nie obniżyć własności wytrzymałościowych

włókna. Niekiedy i te sposoby nie pozwalają na otrzymanie dobrych wyników; wtedy na zakończenie procesu bielenia stosuje się farbkowanie za pomocą substancji o barwie dopełniającej do tej, jaką posiada włókno. Używane w tym celu pigmenty niebieskie, jak np. ultramaryna, spełniają tylko częściowo swe zadanie, gdyż absorbując część światła padającego powodują przyciemnienie materiału.

W poszukiwaniu nowych metod bielenia wolnych od wymienionych wad zwrócono uwagę na substancje, które zamieniają promienie ultrafioletowe światła słonecznego na promieniowanie widzialne. Okazało się, że niektóre z tych substancji mogą być z powodzeniem użyte do polepszania bieli materiałów włókienniczych, umożliwiając niejednokrotnie bardzo znaczne obniżenie stężenia agresywnych środków bielących.

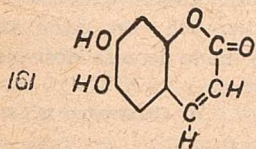
Spśród bardzo licznych związków chemicznych posiadających wspomnianą własność, tylko te mogą znaleźć zastosowanie w procesie bielenia, które możliwie dokładnie spełniają następujące warunki: są bezbarwne, dają fluorescencję o odcieniu niebieskim, posiadają powinowactwo do włókien, są dostatecznie trwałe i tanie.

Trzeba podkreślić, że omawiane substancje — przeciwnie niż w przypadku ultramaryny — powiększają ilość światła odbitego od wybielonego materiału, zaś niebieski odcień światła fluorescencji maskuje żółtawy odcień materiału dając wrażenie czystej, intensywnej bieli. Dlatego procesy bielenia przeprowadzane za pomocą substancji fluoryzujących nazwano „bieleniem optycznym“.

1. Pochodne kumaryny

Idea zastosowania substancji fluoryzujących do bielenia materiałów włóknienicznych jest zasługą P. Kraisa, który w r. 1929 opublikował pierwszą pracę w tej dziedzinie.¹⁾ Opierając się na doświadczeniach A. Lagorio z r. 1921²⁾, z których wynikało, że barwniki fluoryzujące odbijają więcej światła niż mogą pobrać z części widzialnej widma, Kraiss zastosował do polepszania bieli tkanin bezbarwny środek fluoryzujący — eskulinę.

Eskulina występuje w przyrodzie w korze dzikiego kasztana, w dzikim jaśminie i innych roślinach. Jest to glukozyd eskuletyny:

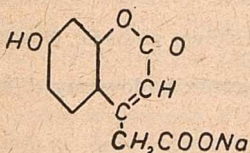


Reszta glukozy przyłączona jest w pozycji 6.

Tkanina z jedwabiu wiskozowego nasycona roztworem 0,25 g/l eskuliny posiada intensywną biel. Podobnie nici lni-

ne półbielone nabierają pod wpływem eskuliny wyglądu całkowicie wybielonych. Jednak już sam Kraiss zwrócił uwagę na słabe strony omawianego związku: nietrwałość uzyskanych efektów na światło i pranie oraz wysoką cenę eskuliny.

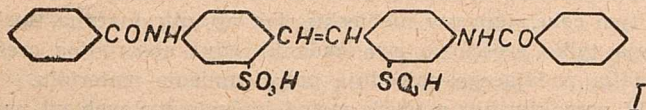
W r. 1936 opatentowano metodę bielenia optycznego za pomocą 4-karboksymetylo-7-oksikumaryny³⁾.



Wymieniony związek zastosowano jako dodatek do kleiku skrobiowego, którym nasycono materiał. Jednak i ten związek — podobnie jak poprzedni — nie znalazł szerszego zastosowania.

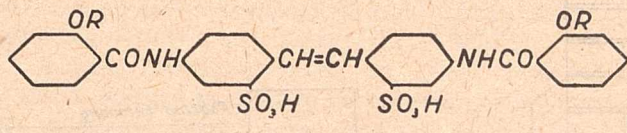
2. Pochodne kwasu 4,4'-dwaaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego

Długi szereg pochodnych kwasu dwaaminostilbenodwusulfonowego fluoryzujących w świetle ultrafioletowym rozpoczyna kwas 4,4'-dwubenzoilodwaaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy:



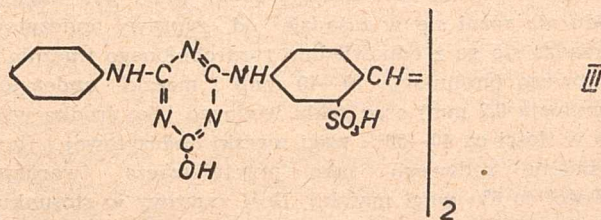
wprowadzany w r. 1934⁴⁾. Sól sodowa wymienionego związku jest rozpuszczalna w wodzie i posiada powinowactwo do włókien celulozowych, umożliwiające dokonywanie „wyfarbowania” w sposób stosowany dla barwników bezpośrednich. Nici bawełniane „wyfarbowane” za pomocą 3% (w stos. do włókna) związku I, wypłukane i wysuszone posiadają intensywną biel.

Pewną zmianę we wzorze I wprowadza późniejszy patent, którego autorzy polecają użycie związków o wzorze ogólnym⁵⁾



gdzie R = rodnik metylowy, etylowy, butylowy itp. Kwas 4,4'-bis-o-metoksybenzoilaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy można — według wymienionego patentu — stosować do bielenia w rozcieńczeniu 0,5 części na 1.000.000. Przy użyciu roztworu zawierającego 50 części na 1.000.000 otrzymuje się intensywną biel. Środki te mają być trwałe na światło i chlor.*)

Obszerną grupę pochodnych kwasu 4,4'-dwaaminostilbeno-dwusulfonowego stanowią związki otrzymywane przez kondensację wspomnianego kwasu z aminami aromatycznymi za pomocą chlorku cyjanurowego⁶⁾. Np. Związek III.



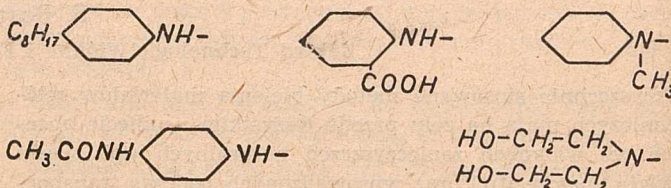
posiada powinowactwo do włókien celulozowych i może być użyty w kąpieli piorącej lub bielącej nie ulegając usunięciu z włókien względnie zniszczeniu pod wpływem takich środków jak mydło, HClO, H₂O₂ itp.

Za pomocą chlorku cyjanurowego dokonano syntezy wielkiej liczby związków, które nadają się do bielenia optycznego. Podane niżej przykłady stanowią tylko małą część środków opatentowanych⁶⁾:

a) Kwas 4-/2,4-dwuoksy-1, 3, 5-trójazyno (6)/amino-4/-oksy-4-fenylamino-1, 3, 5-trójazyno-(6)/aminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy.

b) Kwas 4-/2, 4-bis-fenylamino-1, 3, 5-trójazyno (6)/amino-4/-2-oksy-4-fenylamino-1, 3, 5-trójazyno-(6)-aminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy.

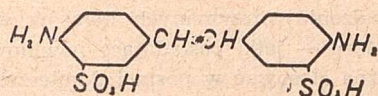
c) Kwas 4,4'-(bis-/2-oksy-4-o-chlorofenylamino-1, 3, 5-trójazyno-(6)/dwaaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy: również pochodne p-anizydyny, izomerów toluidyny i ksylidyny, a także związki posiadające zamiast reszty aniliny we wzorze III — następujące ugrupowania:



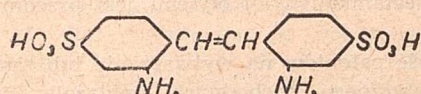
Jak wspomniano wyżej, przytoczone przykłady nie wyczerpują wszystkich pochodnych kwasu 4,4'-dwaaminostilbeno-dwusulfonowego nadających się do bielenia optycznego.

*) Z doświadczeń przeprowadzonych w Zakładzie Technologii Włókna i Farbiarstwa Politechniki Łódzkiej wynika, że ilości różnych środków do bielenia optycznego potrzebne dla uzyskania wyraźnego efektu wybielenia bawełny wynoszą najczęściej (np. w przypadku Blankophoru B f-my I. G. (wzór III), Leukophoru R f-my Sandoz i in.) — 0,02%, a w przypadku Uvitexu RS f-my Ciba — 0,2% (w stosunku do ciężaru tkaniny). Trwałość otrzymanych efektów pozostawia dużo do życzenia. Wg. W. Markiewiczowej, wśród 11 zbadanych produktów znaleziono tylko dwa, których trwałość na pranie wynosiła 4. Trwałość na światło wszystkich zbadanych produktów wynosiła 1.¹⁵⁾

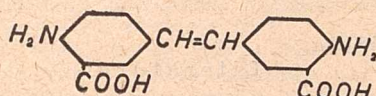
Istnieją tutaj duże możliwości w doborze składników końcowych cząsteczek, jak również w ilości i sposobie powiązania pierścieni cyjanurowych z resztami kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego. Zamiast tego ostatniego można użyć kwasu posiadającego grupy sulfonowe w pozycjach 3,3':



lub też kwasu 2,2'-dwuaminostilbeno-4,4'-dwusulfonowego:

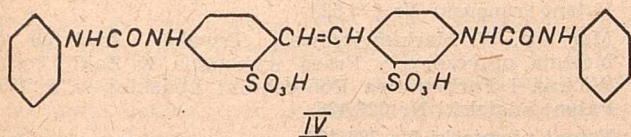


albo kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-3,3'-dwukarbonowego:

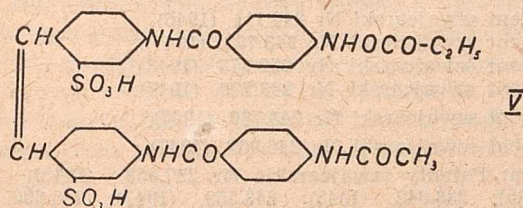


lub wreszcie kwasów dwuaminostilbenomonosulfonowych albo — monokarbonowych. Nawet pochodne dwuaminostilbenu bez grup kwasowych można zastosować do bielenia optycznego; w tym wypadku do nasycenia materiału stosuje się roztwór substancji w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym.

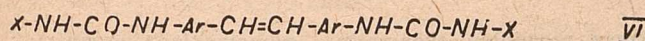
Niektóre spośród omawianych związków posiadają ugrupowania -NH-CO-NH-, są więc pochodnymi mocznika. Tak np. Blankophor R jest związkiem o budowie ⁷⁾:



Jeszcze innym związkiem tego typu, nadającym się do bielenia optycznego jest ⁸⁾:



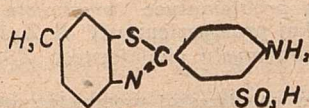
Wzór IV przedstawia jeden spośród wielkiej liczby związków możliwych do wyprowadzenia z następującego wzoru podanego w jednym z patentów ⁹⁾:



gdzie X oznacza wodór lub rozmaite reszty organiczne. Wspomniany patent omawia zastosowanie pochodnych sulfonowych lub karbonowych związków IV.

3. Pochodne tiazolu

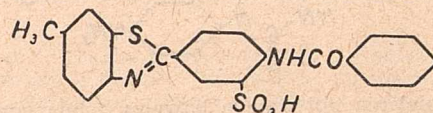
Kwas dehydrotiotoluidynosulfonowy:



wymieniany jest w literaturze patentowej jako środek do bielenia optycznego ¹⁰⁾ oraz posiadający powinowactwo do celulozy (folie regener. celulozy) środek pochłaniający promienie ultrafioletowe ¹¹⁾. Związek ten został poddany krytyce przez autorów patentu z r. 1936 ¹²⁾, którzy proponują użycie trwalszych na pranie pochodnych stilbenu.

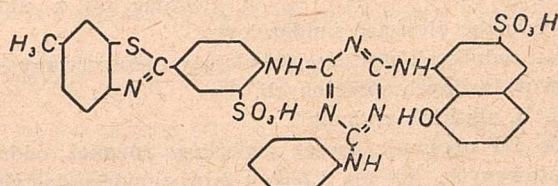
Według P. Ruggiego ¹³⁾ powinowactwo kwasu dehydrotiotoluidynosulfonowego do włókien celulozowych jest znikomo małe, gdyż wynosi tylko 0,5%.

Inny patent ¹⁴⁾ wymienia kwasy aroilodehydrotiotoluidynosulfonowe, np. kwas benzoiodehydrotiotoluidynosulfonowy:



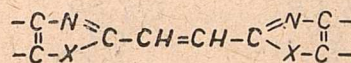
przypisując tego rodzaju związkom powinowactwo do celulozy i określając je jako bardzo odpowiednie do bielenia optycznego.

Produkt kondensacji 1 mola chlorku cyjanurowego z 1 molem kwasu dehydrotiotoluidynosulfonowego, 1 molem kwasu 1,8-aminonaftolo-3-sulfonowego oraz 1 molem aniliny:

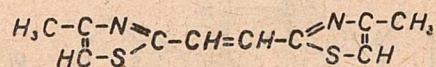


wymieniony jest w patencie ¹¹⁾ jako posiadający powinowactwo do celulozy (folie regener. celulozy) środek pochłaniający promienie ultrafioletowe.

Zupełnie odmienną budowę posiadają związki o wzorze ogólnym:



które w przypadku gdy X_1 lub $X_2 = S$ można zaliczyć do pochodnych tiazolu. Związki, dla których $X_1 = O$ lub S , a $X_2 = NH$, O lub S , jak na przykład α, β -bis-4-metylo-2-tiazoliloetylen:

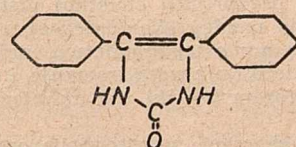


fluoryzują silnie w promieniach ultrafioletowych i posiadają dobre powinowactwo do celulozy ¹⁶⁾.

4. Pochodne imidazolu

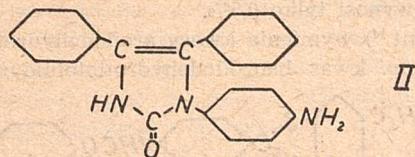
W r. 1943 w Niemczech opatentowano ¹⁷⁾ sposoby wytwarzania pewnych pochodnych imidazolu w celu zastosowania ich jako środków do bielenia optycznego. Bardzo odpowiednie okazały się sole sodowe produktów sulfonowania pochodnych 4,5-dwuaryloimidazolonu-(2) oraz 4,5-dwuarylotioimidazolonu-(2). Tak np.:

a) Produkt sulfonowania (za pomocą oleum) 4,5-dwuafenyloimidazolonu-(2):



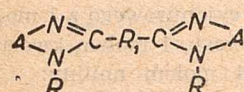
nadaje się do bielenia optycznego wełny i jedwabiu naturalnego. Podobne własności posiadają produkty sulfonowania 1, 4, 5-trójfenyloimidazolonu-(2) 1, 3, 4, 5-tetrafenyloimidazolonu-(2); 4,5-dwufenylo-1-metyloimidazolonu-(2); 4,5-dwufenylo-1,3-dwumetyloimidazolonu-(2); 4,5-dwufenylo-1,3-dwua-cetyloimidazolonu-(2) oraz 4,5-dwufenylo-1,3-dwua-cetyloimidazolonu-(2) oraz 4,5-dwufenylo-1,3-dwua-cetyloimidazolonu-(2).

b) Produkt sulfonowania (za pomocą kwasu chlorosulfonowego) 1-(4-aminofenylo)-4,5-dwufenyloimidazolonu-(2):



służy do bielenia optycznego bawełny i odznacza się trwałością na pranie.

Patent z r. 1949¹⁸⁾ omawia syntezę związków o wzorze ogólnym:



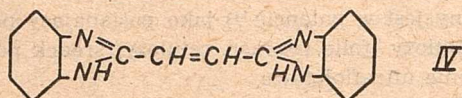
gdzie A = pochodna benzenu ... którego dwa sąsiednie atomy węgla połączone są z atomami

azotu tworząc pierścień imidazolowy,

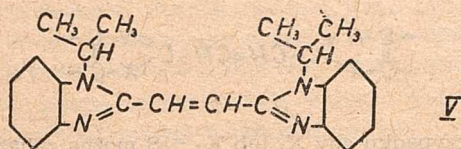
R₁ = rodnik alifatyczny posiadający nieprzerwany szereg wiązań podwójnych sprzężonych,

R = H, alkil lub aryloalkil.

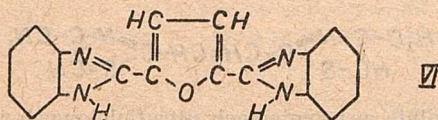
Wzór III obejmuje szereg związków również oddzielnie opatentowanych, jak np. 1,2-dwu-2-benzimidazoliloetylen¹⁹⁾:



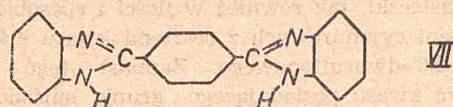
oraz jego pochodna izopropylowa²⁰⁾:



Istnieją duże możliwości w sposobie połączenia atomów znajdujących się w pozycji „2” pierścieni imidazolowych; na przykład za pośrednictwem pierścienia furanowego²¹⁾:



lub benzenowego²²⁾:



Poddając sulfonowaniu związki VI²³⁾ i VII²⁴⁾ otrzymuje się po przeprowadzeniu otrzymanych kwasów w sole sodowe substancje, które — jako posiadające powinowactwo do celulozy — można stosować w postaci domieszek do mydła²⁵⁾. Analogiczne zastosowanie innych pochodnych imidazolu, jak np. 2-styrylobenzimidazolu lub 1-(m-amino-2-benzimidazolilo)-2-(p-acetamidofenylo) etylenu jest przedmiotem innego patentu²⁶⁾.

Duża ilość patentów na wytwarzanie lub zastosowanie do bielenia optycznego pochodnych imidazolu, zgłoszonych w ostatnich latach²⁶⁾ świadczy o tym, że związki te budzą coraz większe zainteresowanie.

Otrzymano 16.4.53.

Literatura

1. P. Krais; Mell. Text. 468 (1929).
2. A. Lagorio, Z. angew. Chem. 585 (1921).
3. Patent angielski Nr 472.473. (1936).
4. Patent amerykański Nr 2.089.413. (1935).
5. Patent amerykański Nr 2.468.431. (1949).
6. Patent francuski Nr 870.470.
7. Patent francuski Nr 877.596.
8. BIOS. FR. Nr 1154.
9. Patent niemiecki Nr 746.569.
10. Patent austriacki Nr 151.635.
11. Patent niemiecki Nr 640.908.
12. Patent niemiecki Nr 731.558.
13. P. Ruggli, S. Pestalozzi; Diss. Zürich 1925.
14. Patent francuski Nr 877.623.
15. Mgr. inż. W. Markiewiczowa, „Trwałość środków do bielenia optycznego”. Praca wykonana w Zakł. Techn. Włókna i Farbiarstwa Politechniki Łódzkiej w r. 1952.
16. Patent angielski Nr 623.428.
17. Patent niemiecki Nr 735.478.
18. Patent amerykański Nr 2.488.094.
19. Ciba: Patent angielski Nr 600.696 (1948); patenty szwajcarskie Nr 240.109. (1946); Nr 240.110. (1946).
20. Patent szwajcarski Nr 240.111. (1946).
21. Patent szwajcarski Nr 243.782. (1947).
22. Patent szwajcarski Nr 253.876. (1948).
23. Patent szwajcarski Nr 243.779. (1947).
24. Patent szwajcarski Nr 243.780. (1947).
25. Patent szwajcarski Nr 246.967. (1947).
26. Ciba: Patenty szwajcarskie Nr 237.553. (1945); 238.148. (1945); 238.842. (1945); 243.559. (1947); 243.600. (1947); 262.959. (1949); 263.489. (1949).

Normowanie techniczne procesu produkcji karbidu*)

668.516.3:661.842.621

Znany jest powszechnie brak wydawnictw radzieckich z zakresu zagadnień ekonomiki, planowania i organizacji pracy w zakładach przemysłu chemicznego. Pracownicy przemysłu chemicznego interesujący się powyższymi zagadnieniami korzystają przeważnie z wydawnictw poświęconych innym działom przemysłu. Przeważająca ilość dostępnych wydawnictw radzieckich dotyczy problematyki przemysłu maszynowego, w mniejszym stopniu przemysłu hutniczego, metali nieżelaznych i in.

Procesy produkcyjne, urządzenia i metody pracy w przemyśle chemicznym mają jednak tyle cech odrębności, że możliwość przenoszenia doświadczeń z terenu innych branż jak np. przemysł maszynowy jest mocno ograniczona.

Tym niemniej studiowanie i korzystanie z takich wydawnictw jak „Planирование na maszynostroitelnykh zavodach” — G. W. Tjeptowa, „Planирование proizvodstva na metalurgicheskomykh zavodach” — B. J. Riabinkija, „Organizacija i planirovanije predpriatij cwičnoj metalurgii” — Graciersztajna i Malinowa i in. — przyczyniło się w dużym stopniu do podniesienia wiedzy ekonomicznej wśród inżynierów, techników i ekonomistów przemysłu chemicznego.

Ostatnio ukazało się nowe wydawnictwo radzieckie, tym razem poświęcone problematyce przemysłu chemicznego, a mianowicie „Tiechniczieskoje normirovanije i organizacija truda w chemiczeskoj promyslechnosti” S. Z. Pogostina (Goschimizdat 1952 r.). Autorem książki jest doświadczony i długoletni pracownik przemysłu chemicznego ZSRR.

*) S. Z. Pogostin-Tiechniczieskoje normirovanije, organizacija truda i zarabotnoj płaty w chemiczeskoj promyslechnosti G. Ch. I. Moskwa — Leningrad, 1952 r.

Książka została napisana jako podręcznik dla uczniów technikum przemysłu chemicznego i układ jej został ściśle oparty na programie zatwierdzonym przez Ministerstwo Przemysłu Chemicznego ZSRR.

Zgodnie z przeznaczeniem książki autor omawia zagadnienia normowania technicznego i organizacji pracy w sposób przystępny i poparty wielką ilością konkretnych przykładów zaczerpniętych z praktyki różnych gałęzi przemysłu chemicznego.

Całość pracy została ujęta w czterech częściach.

Część I — Normowanie techniczne.

W części tej autor wyjaśnia na wstępie szczegółowo podstawowe pojęcia i definicje z zakresu ekonomiki i normowania pracy oraz procesów produkcyjnych w przemyśle chemicznym.

W pracy podana jest analiza składowych procesu produkcyjnego (operacja, zabieg, ruch) i klasyfikacji czasu pracy robotnika. Następnie szeroko omówiona jest metodyka fotografii czasu roboczego, chronometraż i fotografia procesów produkcyjnych. Zasadniczą treść części I stanowi szczegółowe zaznajomienie w trzech kolejnych rozdziałach ze sposobami normowania procesów periodycznych (jako przykład — produkcja przyspieszacza M), procesów ciągłych (jako przykład — produkcja karbidu i kwasu siarkowego) oraz produkcji potokowej (taśma konfekcji obuwia gumowego).

Część II — Organizacja pracy.

W części II autor omawia zasady organizacji pracy wielozmianowej przy produkcji periodycznej i ciągłej w zależności od długości dnia roboczego (dla 8, 7 i 6-godzinnej pracy) i następnie zasady racjonalnej organizacji stanowiska roboczego i metod pracy ze szczególnym uwzględnieniem metody Kowalowa. Podane sposoby wprowadzenia i rozpowszechniania metody Kowalowa oraz przykłady konkretnych osiągnięć uzyskanych na tej drodze przez robotników radzieckiego przemysłu chemicznego — stanowią cenny materiał dla wykorzystania w naszych zakładach chemicznych. Podobną wartość przedstawia rozdział o kumulacji stanowisk i obsłudze wieloaparatowej (na przykładzie produkcji beta-naftolu). Szczególnie aktualny materiał stanowią dane dotyczące instruktazu produkcyjnego (karty organizacji pracy, instrukcje ruchowe itp.).

W części III omówione są zasady organizacji płac w przemyśle chemicznym zgodnie z socjalistyczną zasadą „każdemu według jego pracy”. Autor zapoznaje nas z obowiązującym w radzieckim przemyśle chemicznym systemem taryfowym oraz sposobem wynagradzania zatrudnionych przy pracy ciągłej, periodycznej, przy kumulacji stanowisk oraz z zasadami wynagradzania pracowników inżynierijno-technicznych oraz administracyjnych.

Ostatnia IV część książki S. Z. Pogostina poświęcona jest strukturze i organizacji komórek zatrudnienia i płac w zakładach przemysłu chemicznego.

Książka S. Z. Pogostina winna jak najprędzej trafić w tłumaczeniu polskim do rąk inżynierów, techników i ekonomistów zatrudnionych w przemyśle chemicznym jak również do rąk licznej rzeszy studiujących w chemicznym technikum, szkołach zawodowych i wyższych uczelniach.

Zawarte w niej wiadomości powinny pomóc do dźwignięcia na wyższy poziom organizacji pracy w zakładach przemysłu chemicznego, do upowszechnienia wiedzy z zakresu normowania technicznego a tym samym przyczynić się do dalszego wzrostu wykorzystania zdolności produkcyjnych i wydajności pracy.

Poniżej przytoczony jest w obszernym tłumaczeniu ustęp dotyczący normowania procesu produkcji karbidu (przytoczone cyfry i dane dotyczące wskaźników techniczno-ekonomicznych — mają charakter umowny).

1. Przedmiot i metoda normowania

Przedmiotem normowania jest piec karbidowy o mocy 4500 kW z elektrodami umieszczonymi szeregowo. W piecu otrzymuje się karbid z wapna palonego i koksu. Powstały w piecu elektrycznym produkt wypuszcza się okresowo otworami znajdującymi się w ścianie wanny naprzeciw każdej z elektrod. Roztopiony karbid (o temperaturze 1900—2000°C) spływa żeliwną rynną do panwi, w których zastyga. Dla umożliwienia wycieku karbidu z pieca otwór — zaklejony zastygniętą masą karbidową — przepala się. Wyciek karbidu ze strefy reakcji wokół każdej z elektrod (tzw. wyciek fazowy) powinien odbywać się regularnie.

Zatwierdzona instrukcja technologiczna przewiduje dla omawianego pieca następującą częstotliwość wycieków fazowych:

dla fazy I i II	— co 35—40 minut
dla fazy III	— co 60 minut

Pracę pieca w okresie ubiegłych 3 miesięcy charakteryzuje następujące wskaźniki:

Produkcja w ciągu 6 godz. zmiany

wg obowiązującej normy	8,50 t.
faktycznie	9,50 t.

Litraż karbidu

wg obowiązującej normy	290 l/kg
faktycznie	293 l/kg

Zużycie energii elektrycznej

wg obowiązującej normy	2925 kWh/t
faktycznie	2935 kWh/t

Obsługę pieca stanowi brygada złożona z sześciu ludzi — brygadzysty, aparatuwego, dwu wyciekowych i dwu zasilających. Obowiązuje następujący podział czynności.

Brygadzysta — kieruje całokształtem pracy brygady, śledzi napełnianie pieca mieszaną, bierze udział w spuszczeniu karbidu, pilnuje przestrzegania reżimu technologicznego oraz należącego do tego stanu elektrod.

Aparatuwy — napełnia piec mieszaną za pomocą urządzenia do napełniania, pomaga brygadziście w regulowaniu przebiegu procesu technologicznego.

Zasilający — rozprowadza mieszanę po całym przekroju pieca i porusza ją dla umożliwienia odpływu gazów, obserwuje pracę systemu kontaktów przy uchwytach elektrod oraz systemu wody chłodzącej.

Wyciekowi — przepalają otwory wyciekowe i dokonują spustu karbidu, następnie wybierają zastygnięty karbid z panwi.

Normowanie procesu produkcji karbidu oparto na metodzie tzw. dwustronnej obserwacji. Metoda dwustronnej obserwacji polega na obserwowaniu i rejestrowaniu czasu trwania i parametrów procesu technologicznego, a jednocześnie danych dotyczących pracy obsługi. Przed rozpoczęciem obserwacji dokładnie przestudiowano obowiązujący reżim technologiczny, ilości uzyskiwanej produkcji, kształtowanie się wskaźników techniczno-ekonomicznych jak również parametrów procesu technologicznego.

2. Obserwacja przebiegu procesów i pracy obsługi

Zgodnie z metodyką dwustronnej obserwacji — obserwowano i rejestrowano jednocześnie parametry procesu technologicznego i dane charakteryzujące pracę obsługi. Obserwowano pracę czterech brygad, kierowanych przez brygadzystów Iwanowa, Sidorowa, Pietrowa i Nikulina w czasie

czterech kolejnych zmian. Rezultaty obserwacji podane zostały w poniższym zestawieniu zbiorczym:

Dokonując częstych wycieków karbidu — Pietrow nie dopuszcza do przegrzewania się karbidu w wannach, a tym sa-

Tablica 1.
Podstawowe dane charakteryzujące pracę brygad
(na podstawie wyników obserwacji)

Brygadzista	Liczba wycieków z poszczególnych faz				Czas trwania wycieków z poszczególnych faz				Czas trwania wyc. średnio min.	Prod. na zmianę ton	Prod. z jednego wycieku (średnio) kg	Litraż 1/kg	Zuż. energii elekt. kWh/t
	I	II	III	razem	I	II	III	razem					
Iwanow	9	10	4	23	80	65	39	184	8	9,682	412	291	2930
Sidorow	7	9	8	24	57	37	44	138	5,7	9,556	398	294	2920
Pietrow	11	6	9	26	67	22	35	124	4,8	9,767	376	294	2900
Nikulina	8	9	4	21	73	60	31	164	7,8	9,696	462	294	3000
Średnio	8,8	8,5	6,2	23,5	69	46	37	152	6,5	9,675	412	293,2	2938

Z przytoczonej tablicy widać, że rezultaty prac różnych zmian kierowanych przez różnych brygadzystów wykazują dość znaczne odchylenia. I tak np. przy średniej ilości wycieków na zmianę — 23,5 brygada Iwanowa zrobiła 23 wycieków, Pietrowa — 26, Sidorowa — 24 i Nikulina — 21. Dzięki największej ilości wycieków brygada Pietrowa uzyskała produkcję 9,767 ton karbidu, tj. o 0,092 t. więcej od średniej za wszystkie zmiany.

mym zmniejsza straty związane z jego wyparowaniem, jak również zmniejsza zużycie energii. We właściwym czasie przełącza elektrody, używając na to 13 minut tj. 4,3 min. licząc na jedną elektrodę, podczas gdy średnia dla oddziału wynosi 6,2 minut (tablica 2).

Przejęcie przez pozostałe brygady metod pracy Pietrowa może spowodować zwiększenie ilości wycieków, a tym samym podwyższenie produkcji karbidu.

Tablica 2

Bilans faktycznego wykorzystania czasu pracy brygadzystów (na podstawie danych obserwacji)

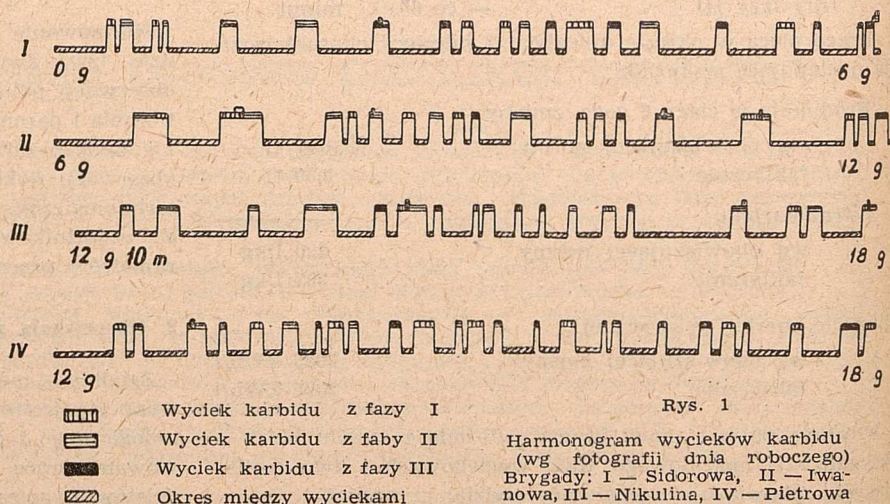
Lp.	Rodzaj czynności	Czas w minutach wg danych obserwacji pracy brygad					
		Pietrowa	Sidorowa	Nikulina	Iwanowa	Razem	Średnia
1.	Przyjmowanie i zdawanie zmiany	10	5	5	5	25	6
2.	Obserwowanie pracy wyciekowych	50	108	82	113	353	88,5
3.	Obserwowanie pracy zasilających	60	42	27	59	188	47
4.	Napełnianie pieca	20	6	5	13	44	11
5.	Przepalanie otworów	60	34	50	45	183	47
6.	Wyciek karbidu	40	44	58	42	184	46
7.	Ważenie karbidu i zapisy	36	50	34	24	144	36
8.	Regulacja elektrod	13	15	37	9	74	18,5
9.	Pobieranie prób i odnoszenie do laborat.	23	20	16	10	69	17
10.	Instruktaż	20	5	12	6	43	11
11.	Sprzątanie stanowiska roboczego	—	4	2	6	12	3
12.	Odpoczynek i potrzeby osobiste	28	27	32	28	115	29
Razem		360	360	360	360	1440	360

Analizując dane obserwacji ustalono przyczyny lepszych wyników pracy brygadzysty Pietrowa. Otóż okazało się, że Pietrow dokładnie przyjmuje zmianę, sprawdza u kierownika poprzedniej zmiany jak piec pracował, w jakim stanie są elektrody, jaki jest skład surowca, litraż otrzymywanego karbidu itp. Następnie robi on krótką naradę z członkami swojej brygady i udziela wskazówek dotyczących prowadzenia procesu i obsługi aparatury.

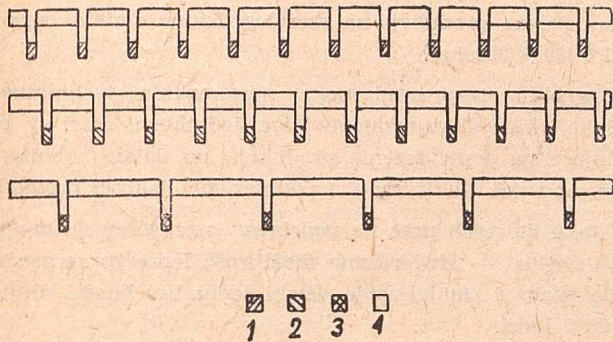
Na przyjęcie zmiany poświęca Pietrow 10 minut, a więc dwa razy więcej czasu niż pozostali brygadziści (tablica 2). Podczas pracy, znaczną część czasu poświęca on obsłudze góry pieca, przy czym nie tylko obserwuje pracę zasilających, lecz aktywnie uczestniczy w wykonywaniu poszczególnych obserwacji. Zużywa on na ten cel 80 minut, podczas gdy pozostali brygadziści tylko 35—50 minut. Odpowiedzialną operację przepalania otworów Pietrow wykonuje sam (na czynności z tym związane zużywa on 60 minut, przy średniej 47 minut).

Analiza przebiegu procesu i obsługi urządzeń

Na podstawie wyników obserwacji sporządzono wykres rytmiczności wycieków. Z wykresu tego widać (rys. 1), że przy spuszczeniu karbidu w badanym dniu nie przestrzegano ustalonych odstępów czasu, jak również nie zachowywano kolej-



ności wycieków ustalonej instrukcją technologiczną. Na początku zmiany wycieki karbidu z poszczególnych faz odbywały się np. w stosunkowo dużych odstępach czasu, w środku zmiany częściej, pod koniec zmiany znów rzadziej, a 15–20 minut przed końcem zmiany nastąpiły prawie jednocześnie wycieki ze wszystkich trzech faz. Pociągnęło to za sobą zmniejszenie produkcji karbidu. W brygadzie Iwanowa i Nikulina wyciek karbidu z fazy III miał miejsce dopiero po upływie 2 godz. 15 minut od chwili rozpoczęcie zmiany. W tym samym czasie w brygadzie Nikulina miał miejsce trzykrotny wyciek z fazy II.



Rys. 2. Harmonogram przyspieszonych wycieków fazowych

1. wyciek karbidu z fazy I
2. wyciek karbidu z fazy II
3. wyciek karbidu z fazy III
4. okres między wyciekami

Na podstawie dłuższej obserwacji stachanowiec Pietrow doszedł do wniosku, że stosowana częstotliwość wycieków

karbidu jest niedostateczna i że powoduje straty karbidu w procesie jego powstawania oraz obniża jego jakość. Pietrow rozpoczął w porozumieniu z kierownictwem wydziału przyspieszać wycieki. Po zakończeniu każdej zmiany analizował on z kierownikiem zmiany osiągnięte wskazówki techniczno-ekonomiczne. Na podstawie zebranych danych opracowano wykres ścisłego przestrzegania kolejności wycieków z poszczególnych faz, zakładając co pół godziny wyciek karbidu z fazy I i II oraz co godzinę wyciek z fazy III (rys. 2). W ten sposób została założona możliwość osiągnięcia w ciągu jednej sześciogodzinnej zmiany 30 wycieków (12 wycieków z fazy I i II oraz 6 wycieków z fazy III).

Ustalony szczegółowy harmonogram wycieków karbidu przewiduje:

- dla fazy I — dwa wycieki w ciągu godziny, pierwszy wyciek 10 minut, a drugi 40 minut po rozpoczęciu każdej godziny,
dla fazy II — w podobny sposób z tą różnicą, że wycieki mają miejsce 20 i 50 minut po rozpoczęciu każdej godziny,
dla fazy III — wyciek odbywa się jeden raz na godzinę i ma on miejsce 30 minut po rozpoczęciu godziny.

Już pierwsze doświadczenia pracy wg nowego harmonogramu potwierdzały pełną możliwość osiągnięcia 30 wycieków na zmianę przy jednoczesnej poprawie wskaźników techniczno-ekonomicznych. Po okresie potrzebnym na opanowanie nowej metody pracy — dokonano powtórnej obserwacji. Wyniki powtórnej obserwacji zostały zestawione w tablicy 4.

Tablica 3

Harmonogram przyspieszonych fazowych wycieków karbidu

godz. pracy	F a z a I		F a z a II		F a z a III	
	początek wycieku	koniec wycieku	początek wycieku	koniec wycieku	początek wycieku	koniec wycieku
1-sza	0—10 0—40	0—15 0—45	0—20 0—50	0—25 0—55	0—30 —	0—35 —
2-ga	1—10 1—40	1—15 1—45	1—20 1—50	1—25 1—55	1—30 —	1—35 —
3-cia	2—10 2—40	2—15 2—45	2—20 2—50	2—25 2—55	2—30 —	2—35 —
4-ta	3—10 3—40	3—15 3—45	3—20 3—50	3—25 3—55	3—30 —	3—35 —
5-ta	4—10 4—40	4—15 4—45	4—20 4—50	4—25 4—55	4—30 —	4—35 —
6-ta	5—10 5—40	5—15 5—45	5—20 5—50	5—25 5—55	5—30 —	5—35 —
Łącznie w ciągu sześciogodzinnej zmiany	12 wycieków		12 wycieków		6 wycieków	

Tablica 4

Podstawowe wskaźniki pracy brygad (na podstawie danych powtórnej obserwacji)

Brygadziści	Ilość wycieków z poszczególnych faz				Czas trwania wycieków z poszczególnych faz				Średni czas trwania wycieku min.	Prod. na zmianę ton	Prod. z jednego wycieku (średnio) kg	Litraż l/kg	Zuż. energii elektr. kWh/t
	I	II	III	razem	I	II	III	razem					
Pietrow	12	12	7	31	60	62	35	157	5,0	10,394	335,3	295	2860
Sidorow	12	12	6	30	45	58	40	143	4,8	9,635	321,2	294	2280
Iwanow	10	12	7	29	43	64	38	145	5,0	9,773	337,0	292	2890
Nikulina	12	12	7	31	61	67	33	161	5,2	9,680	312,2	294	2930
Średnio	11,3	12	6,7	30	52	63	36,5	151,5	5,0	9,870	329,0	294	2890

Dzięki racjonalnemu wykorzystaniu czasu pracy brygada Pietrowa uzyskała 31 wycieków, produkcja jaką uzyskuje przewyższyła o 0,524 t średnią produkcję całego wydziału, zużycie energii elektrycznej zostało obniżone o 30 kWh w stosunku do średniej dla wydziału, a litraż karbidu podniósł się o 1 l/kg.

Ustalenie normy technicznej produkcji

Na podstawie przytoczonych wyników obserwacji przyjęto jako normę 30 wycieków na zmianę. Średnio produkcja kar-

Zestawienie efektów normowania technicznego

Wskaźniki	Średnie osiągnięte przed normowaniem	Ustalone w toku normowania	% wzrostu
Produkcja na zmianę t.	9 5	9.9	4,2
Zużycie energii elektr. kWh/t	2935	2860	
Litraż karbidu l/kg	293	294	0,03
Skład brygady	6	5	
Wydajność na jednego robotnika t.	1,58	1,98	25,3

bidu z jednego wycieku waha się od 312 kg do 337 kg. Przy ustaleniu normy ilości produkcji z jednego wycieku, należy uwzględnić jeszcze zużycie energii elektrycznej oraz litraż otrzymywanego karbidu.

Najmniejsze zużycie energii elektrycznej oraz najwyższy litraż karbidu osiągnęła brygada Pietrowa i dlatego wskaźniki charakteryzujące pracę tej brygady zostały przyjęte za podstawę dla ustalenia przodujących norm.

Przyjęto jako normę 330 kg karbidu z jednego wycieku, przy zużyciu energii 2860 kWh/t i litrażu 294 l/kg.

Stąd norma produkcji na sześciogodzinną zmianę wynosi 9.900 t (30×330 kg).

W wyniku przeprowadzonego normowania technicznego produkcji karbidu ujawniono więc dodatkowe rezerwy pozwalające na podwyższenie produkcji, na dalsze obniżenie zużycia energii elektrycznej i podniesienia jakości produktu.

W toku dalszych prac na podstawie szczegółowej analizy pracy obsługi — stwierdzono możliwość lepszego zorganizowania pracy i zmniejszenia dzięki temu liczebności obsługi z 6 do 5 ludzi.

E. Z.

○ tzw. naczyniach „bezcisnieniowych”*)

B. Szatański

66.02.413

Artykuł dyskusyjny

W inżynierii chemicznej utarły się takie określenia jak: metoda, instalacja czy aparat — bezcisnieniowy, ciśnieniowy lub wysokociśnieniowy. Np. instalacja konwersji CO systemu „Peakchem”¹⁾ pod ciśnieniem ok. 2 m słupa wody nazywana jest „konwersją bezcisnieniową”, instalację do produkcji kwasu azotowego metodą Hydro-Nitro-Hobler pod ciśnieniem 7 atm określa się jako ciśnieniową i wreszcie aparaturę do syntezy amoniaku systemu N.E.C.²⁾ pod ciśnieniem 250 do 300 atm jako wysokociśnieniową. Nie ma ścisłej definicji powyższych trzech zakresów ciśnień. Jeżeli chodzi o aparaty cylindryczne, to najmniej wątpliwości budzi określenie „wysokociśnieniowy”, ponieważ można przyjąć, że pojęcie aparatu wysokociśnieniowego jest równoznaczne z pojęciem aparatu grubościennego. (Patrz prof. dr Z. Kłębowski „Obliczanie wytrzymałościowe naczyń ciśnieniowych” 1951 r., str. 147). W literaturze anglo-saskiej spotyka się ogólną zasadę, że dla ciśnień powyżej 2000 psi (ok. 140 atm.) stosuje się aparaty grubościenne.

Określenie „aparat bezcisnieniowy” używane poza językiem polskim jedynie w języku czeskim, sugeruje nieobznajomemu z tą nazwą, że odnosi się ona do aparatu, w którym nie ma żadnego nadciśnienia, czyli że panuje w nim ciśnienie równe atmosferycznemu. W rzeczywistości nazwą tą określa się aparaty pracujące pod ciśnieniem dochodzącym nawet do 1 atm. Od aparatów tych w wielu wypadkach wymaga się — ze względu na zawarte w nich substancje trujące lub cuchnące — takiej samej lub często większej szczelności jak od normalnych aparatów ciśnieniowych. Określenie „aparat bezcisnieniowy” wymaga zastąpienia go terminem ścisłym. Nawet dla naczyń otwartych wypełnionych cieczą nie jest ta nazwa właściwa. Również konieczne jest ustalenie granicy ciśnienia, powyżej której mamy do czynienia z normalnym aparatem ciśnieniowym.

Sprawa samej terminologii wydaje się prosta. Można by tu, bez uciekania się do nowotworów językowych, zastosować określenia zapożyczone z klasyfikacji pomp czy silników paro-

wych i podzielić aparaty, instalacje i metody technologiczne na:

- niskociśnieniowe,
- średnociśnieniowe,
- wysokociśnieniowe.

Równocześnie trzeba by jednak ustalić odpowiednie definicje. Proponuję dla aparatów cylindrycznych następujące określenia:

- aparat niskociśnieniowy jest to naczynie ciśnieniowe, o którego grubości ścianki nie decyduje wzgląd na ciśnienie jakiemu naczynie będzie poddane, ale wzgląd na sztywność jego powłoki.

Grubość naczyń niskociśnieniowych, w zależności od zastosowanego do budowy materiału, określone są odpowiednimi wzorami empirycznymi.

- aparat średnociśnieniowy jest to naczynie ciśnieniowe, cienkościenne, tzn. naczynie, którego grubość ścianki obliczona ze względu na ciśnienie jakim będzie ono poddane, wynosi $g_{\max} < 0,1 \cdot D_w$, a co najmniej tyle ile wynika ze względu na sztywność powłoki.
- aparat wysokociśnieniowy jest to naczynie ciśnieniowe, grubościenne, tzn. naczynie, którego grubość ścianki obliczona ze względu na ciśnienie jakim będzie ono poddane, wynosi $g \geq 0,1 \cdot D_w$.

Jak z powyższego wynika ewentualny naddatek na zużycie mechaniczne lub chemiczne (korozję) nie wpływa na określenie rodzaju naczynia.

Podkreślenie w każdej z definicji, że jest to naczynie ciśnieniowe, ma za zadanie, poza stwierdzeniem niewątpliwego faktu, zwrócić uwagę na konieczność poświęcenia naczyń niskociśnieniowym takiej samej uwagi jak naczyń średnio czy wysokociśnieniowym.

Dotychczasowe przepisy obliczania wytrzymałościowego naczyń ciśnieniowych pomijają naczynia niskociśnieniowe milczącym, mimo że stanowią one ogromny procent aparatów stosowanych w przemyśle chemicznym i pokrewnych.

Definicje a, b i c są ujęte może zbyt prosto i zwięźle; można by je wyrazić w sposób bardziej ścisły, naukowy i skomplikowany, wydaje się jednak, że nawet proponowane wyżej ujęcie byłoby lepsze niż brak wszelkich ustalonych kryteriów.

Nie wątpię, że dyskusja na ten temat przyczyniłaby się do uporządkowania i właściwego postawienia poruszanej sprawy.

*) Powyższy artykuł ukazał się już w „Wiadomościach PKN” (Nr 7, 1953); umieszczamy go również w naszym piśmie ze względu na aktualność tematu dla przemysłu chemicznego.

¹⁾ „Przedsiębiorstwo Konstrukcji Aparatury Chemicznej”, dawna nazwa „Biprochemu”.

²⁾ „Nitrogen Engineering Corporation”.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MPCHEM.

Izomeryczne monometylnaftaleny

VI POSZUKIWANIE W SMOLE WĘGLOWEJ CZYNNIKA AZEOTROPUJĄCEGO DO USUWANIA NAFTALENU

R. Szczepanik

I. Ch. O.

Przedyskutowano przesłanki, na podstawie których rozpoczęto poszukiwania czynnika azeotropującego dla naftalenu w smole węglowej. Podano przykład destylacji na kolumnie laboratoryjnej surowego i odkwaszonego oleju odciekowego otrzymywanego z panwi naftalenowych. Stwierdzono, że składniki kwaśne smoły węglowej mają decydujące znaczenie jako czynnik azeotropujący, z którym naftalen destyluje azeotropowo poniżej swojej temperatury wrzenia. Podano szczegółową charakterystykę frakcji wydzielonych w wyniku destylacji surowego oleju odciekowego.

Продискутированы предположения, на основании которых были начаты поиски азеотропирующего фактора для нафталина в угольной смоле. Описан пример дистилляции на лабораторной колонне сырого нафталинового масла после удаления из него кислот. Установлено, что кислые компоненты угольной смолы имеют решительное значение в качестве азеотропирующего фактора, с которым нафталин дистиллирует азеотропно ниже своей температуры кипения. Изложена подробная характеристика фракций, выделенных как результат дистилляции сырого нафталинового масла.

The assumptions which led to look for an azeotropic agent for naphthalene in coal tar have been discussed. An example of distillation of crude deacidified naphthalene oil in a laboratory column has been given. It has been established that the acid components of coal tar are of decisive importance as azeotropic agents with which naphthalene is distilling below its boiling point. The fraction isolated from the naphthalene oil has been characterized in detail.

668.736.3:541.123.017.3

Podstawowe wytyczne badań

Szereg powodów omówionych w poprzednich publikacjach doprowadził do stwierdzenia, że użycie nafty, jako czynnika azeotropującego do oddzielania naftalenu od frakcji 2-metylnaftalenowej, jest niewskazane szczególnie w dużej skali przemysłowej.¹⁾

Wyniki analizy przebiegu szeregu destylacji różnych olejów otrzymanych ze smoły węglowej prowadzone pod kierunkiem W. Świętosławskiego²⁾ wskazywały na występowanie w samej smole takich składników, które tworzą azeotropy z naftalenem. Jeżeli w destylowanym oleju składników tych jest dostatecznie dużo w stosunku do naftalenu zawartego w oleju, wówczas składnik ten destyluje poniżej temperatury wrzenia czystego naftalenu. Destylacja naftalenu przebiega tu analogicznie, jak z nadmiarem odpowiedniej frakcji nafty, jako czynnika azeotropującego¹⁾. Jeżeli natomiast liczba składników, które mogą tworzyć azeotropy z naftalenem o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia czystego naftalenu, jest niedostateczna, wówczas tylko część naftalenu przedestyluje azeotropowo poniżej jego własnej temperatury wrzenia, pozostała część tego składnika będzie destylowała zeotropowo z wyżej wrzącymi składnikami.

Skład destylatu frakcji naftalenowej

Wszystkie uzyskane dotychczas wyniki destylacji różnych olejów zawierających naftalen wskazują na to, że:

1. W temperaturach bliskich do 195—200°C destylują: a) naftalen, b) para i metakrezole i c) oleje obojętne i pewne ilości zasad organicznych w równych lub prawie równych ilościach wagowych.
2. W temperaturach 200—205°C wzrasta procentowa zawartość naftalenu i jednocześnie zmniejsza się zawartość olejów obojętnych i zasadowych oraz kwaśnych.

Stan taki utrzymuje się do temperatury 210—213°C, przy tym w granicach tych temperatur zawartość naftalenu osiąga zwykle maksimum, zawartość fenoli spada wówczas do około 8—12%.

3. Po przekroczeniu maksimum zawartości naftalenu następuje wzrost zawartości olejów obojętnych zawierających pewne, niewielkie ilości substancji zasadowych. Zawartość składników kwaśnych utrzymuje się w dalszym ciągu w granicach 8—12%, a zawartość naftalenu maleje.

Na podstawie licznych badań stwierdzono, że wzrost olejów obojętnych związany jest w tym stadium destylacji z pojawieniem się izomerycznych monometylnaftalenów z decydującą przewagą 2-metylnaftalenu. Frakcja naftalenowa pokrywa się w tej części destylacji z frakcją metylnaftalenową już poniżej temperatury wrzenia czystego naftalenu. Biorąc pod uwagę wysokie temperatury wrzenia obydwóch izomerów wynika, że destylują one w tej frakcji również azeotropowo ze składnikami kwaśnymi lub obojętnymi znacznie poniżej ich własnych temperatur wrzenia.

Charakterystyka oleju odciekowego jako czynnika azeotropującego oraz surowca do otrzymywania frakcji 2-metylnaftalenowej

Charakterystyka składu destylatu frakcji naftalenowej omówiona wyżej posłużyła jako podstawa do wyboru czynnika zeotropującego dla naftalenu oraz surowca do wydzielania frakcji 2-metylnaftalenowej. Wyciągnięto mianowicie wnioski, że olej odciekowy z panwi naftalenowych będzie najbardziej spośród innych olejów odpowiadał warunkom jako czynnik azeotropujący do usuwania naftalenu i jednocześnie jako surowiec do wydzielania frakcji izomerycznych monometylnaftalenów, ponieważ:

1. W oleju odciekowym należało się spodziewać dużej ilości składników, tworzących azeotropy z naftalenem,

gdyż olej ten otrzymywany jest podczas destylacji smoły we frakcji naftalenowej, z której następnie wykrystalizował naftalen jako składnik główny. Wskutek tego pozostała w nim jedynie niewielka ilość naftalenu, a zatem wzrósł stosunek zawartości czynnika azeotropującego do naftalenu i stał się większy niż we frakcji naftalenowej. Wyniki szeregu destylacji oleju odciekowego pochodzącego z różnych zakładów i otrzymywanego w różnych porach roku wskazywały na to, że w oleju odciekowym zawarty jest z reguły pewien nadmiar czynnika azeotropującego w stosunku do zawartego w nim naftalenu.

2. Oleje obojętne, których zawartość we frakcji naftalenowej wzrastała po przekroczeniu maksimum zawartości naftalenu, przechodziły w przeważającej ilości do oleju odciekowego podczas krystalizacji frakcji naftalenowej na panwiach. Zawartość olejów obojętnych we frakcji naftalenowej zależy od rodzaju destylowanego oleju (ol. średni, ciężki) oraz od szybkości destylacji.
3. Wyniki szeregu analiz kilku typowych olejów pochodnych smoły węglowej wskazywały, że najbogatszym we frakcję izomerycznych monometylonaftalenów jest olej odciekowy z panwi krystalizacyjnych naftalenu. Zawiera on około 10% frakcji 2-metylonaftalenowej, w tym ponad połowę stanowi 2-metylonaftalen¹⁾.

Należy wspomnieć, że skład oleju odciekowego jest wyjątkowo niestály i zależy od całego szeregu parametrów takich jak np.:

1. Rodzaj węgla użytego do koksowania i typ pieca koksowniczego oraz sposób przeprowadzenia procesu koksowania węgla, który decyduje również o składzie chemicznym smoły.
2. Sposób przeprowadzenia destylacji smoły i wydzielania frakcji naftalenowej (destylacja periodyczna, ciągła — szersze albo węższe granice temperatur wrzenia).
3. Temperatura, a więc i pora roku oraz czas trwania krystalizacji naftalenu (okres letni i zimowy, krystalizacja do ustalenia się stanu równowagi, albo przerwana wcześniej). Drugi przypadek występuje szczególnie często w lecie, w wyższych temperaturach.

Jednak doświadczenia laboratoryjne, w których poddawano destylacji szereg różnych olejów odciekowych pochodzących z różnych okresów krystalizacji i różnych zakładów koksochemicznych, wykazały, że skład oleju odciekowego nie zmienia się tak znacznie, aby spowodować istotne zmiany w przebiegu jego destylacji.

Składniki oleju odciekowego tworzące azeotropy z naftalenum

Stwierdzono od dawna, że m-krezol i naftalen tworzą mieszaninę azeotropową³⁾. W. Świętosławski, K. Zięborak i H. Markowska-Majewska wykazali, że tworzy się tu pod normalnym ciśnieniem azeotrop prawie styczny⁴⁾.

Na podstawie dotychczasowych wyników badań stwierdzono, że naftalen pod zmniejszonym ciśnieniem tworzy azeotropy dwu- i trójskładnikowe z para — i meta-krezolem oraz z olejami obojętnymi, a z ksylenolami i olejami obojętnymi wrzącymi w granicach od 200—235°C — już pod ciśnieniem atmosferycznym. Na tworzenie się azeotropów naftalenu ze składnikami kwaśnymi (krezole i ksylenole) wpływają dodatnio aminy aromatyczne, które tworzą z tymi składnikami azeotropy ujemne. Wpływ ten jest niewielki, ponieważ zawartość amin jest również niewielka we frakcji naftalenowej.

Po opracowaniu systemu klasyfikacyjnego azeotropów przez W. Świętosławskiego⁵⁾ nie było potrzeby przeprowadzania badań nad układem poszczególnych azeotropów, jakie tworzy naftalen ze składnikami oleju odciekowego. Potraktowano olej odciekowy jako czynnik azeotropujący, z którym naftalen tworzy azeotropy wrzące poniżej właściwej mu temperatury wrzenia, podobnie jak miało to miejsce przy użyciu odpowiedniej frakcji nafty i naftalenu¹⁾.

W ten sposób istota badań prowadzonych w tej części pracy sprowadziła się do opracowania metody operowania tak złożonym czynnikiem azeotropującym, jakim jest olej odciekowy, w celu zupełnego albo przynajmniej jak najdalej posuniętego oddzielenia naftalenu od 2-metylonaftalenu.

Przebieg badań

Badania przeprowadzone w tej części pracy można podzielić na dwie zasadnicze grupy, a mianowicie:

1. Badania, w których użyto olej odciekowy jako czynnik azeotropujący, w celu łatwiejszego wydzielenia frakcji izomerycznych monometylonaftalenów nie zawierającej praktycznie biorąc naftalenu.
2. Badania, w których usunięto czynnik azeotropujący z surowej frakcji izomerycznych monometylonaftalenów, w celu rozdzielania jej na dwie frakcje, jedną bogatszą w 2- i drugą bogatszą w 1-metylonaftalen.

W pierwszej grupie zbadano wpływ oleju odciekowego jako czynnika azeotropującego na rozdzielanie naftalenu od 2-metylonaftalenu. W tym celu przeprowadzono destylację surowego oleju odciekowego i stwierdzono, że w czasie destylacji ukazuje się naftalen w temperaturze około 195—200°C, zawartość jego w destylacie osiąga maksimum znacznie poniżej jego własnej temperatury wrzenia, po czym następuje gwałtowny spadek zawartości naftalenu w destylacie i przejście do frakcji 2-metylonaftalenowej.

Temperatura kondensacji, w której występuje największa zawartość i po przekroczeniu której — gwałtowny spadek zawartości naftalenu w destylacie zależy od wzajemnego stosunku ilości naftalenu i składników. Tworzą one z naftalenum odpowiednie mieszaniny azeotropowe, występują w destylowanym oleju odciekowym albo też w mieszaninie oleju odciekowego z olejem płuczkowym.

Zachodzi tu zupełna analogia do destylacji naftalenu z pewnymi frakcjami nafty¹⁾.

Cały naftalen zawarty w oleju odciekowym destyluje z niżej wrzącymi frakcjami czynnika azeotropującego, które są w nadmiarze w stosunku do zawartości naftalenu.

Dalej wykazano, że największe znaczenie jako czynniki azeotropujące mają w oleju odciekowym składniki kwaśne. Wpływ składników zasadowych, które tworzą azeotropy ujemne ze składnikami kwaśnymi, jest niewielki na przebieg destylacji, ponieważ, jak stwierdzono, zawartość ich w oleju odciekowym i płuczkowym jest niewielka (z reguły mniejsza niż 5%). Podobnie przedstawiać się będzie znaczenie wpływu składników obojętnych na tworzenie się azeotropów z naftalenum. Słuszność przytoczonego rozumowania wykazano w ten sposób, że przeprowadzono destylację oleju odciekowego odkwaszonego i stwierdzono, że naftalen destylował na używanej kolumnie destylacyjnej w pokaźnych ilościach jeszcze w temperaturze wrzenia czystego 2-metylonaftalenu (241,7°C). Wyniki uzyskane w badaniach nad otrzymywaniem frakcji bogatszej w 2 — i drugiej bogatszej w 1-metylonaftalen są tematem następnej publikacji.

Aparatura i chemikalia

Aparatura destylacyjna

W tej części posługiwano się aparaturą destylacyjną o dwóch zasadniczo różnych skalach wielkości a mianowicie:

1. Aparaturą laboratoryjną opisaną w II publikacji pt. „Izomeryczne monometylnaftaleny“⁶⁾.
2. Aparaturą techniczną, która będzie opisana w następnej kolejnej publikacji.

Aparatura pomocnicza

- A. Do pomiarów temperatury kondensacji na kolumnie laboratoryjnej oraz do pomiarów temperatury zaniku kryształów badanych próbek używano takich samych termometrów, jak przy badaniach z naftą⁶⁾.
- B. Pomiar współczynników refrakcji prowadzono na refraktometrze omówionym również przy opisie badań z naftą⁶⁾.
- C. Pomiarów procentowej zawartości składników kwaśnych dokonywano w cylinderkach miarowych o pojemności roboczej 25 ml z doszlifowanym korkiem. W tym celu wypłukiwano składniki kwaśne z 10 ml badanego oleju 15 ml 15% roztworu wodorotlenku sodu w wodzie. Przyrost objętości roztworu wodorotlenku sodu stanowił procent składników kwaśnych.

Chemikalia

Substancje chemiczne używane w tej części pracy stanowią wyłącznie surowce do otrzymywania surowej frakcji izomerycznych monometylnaftalenów. Są to:

1. Olej odciekowy surowy z panwi naftalenowych.
2. Olej odciekowy odkwaszony otrzymany przez wyekstrahowanie z oleju odciekowego surowego składników kwaśnych 15% roztworem wodnym wodorotlenku sodu.

Oznaczanie zawartości naftalenu w destylacie

Jak podkreślono w jednej z poprzednich publikacji¹⁾ w chwili rozpoczęcia tych badań (r. 1950) brak było nawet przybliżonych metod oznaczania zawartości naftalenu w olejach otrzymywanych ze smoły węglowej, szczególnie przy zawartościach jego poniżej 20%⁸⁾. Stąd wywodził się w przemyśle koksochemicznym brak dokładnych wytycznych kontroli metod wydzielania naftalenu podczas destylacji smoły i na skutek tego nieracjonalna gospodarka olejami otrzymywanymi ze smoły węglowej.

W lutym 1951 r. ukazała się praca uczonego radzieckiego M. M. Potasznikowa⁷⁾ pt. „O rozpuszczalności naftalenu w smole węglowej“. Wymieniony badacz oznaczył rozpuszczalność naftalenu w olejach obojętnych: średnim i ciężkim w zależności od temperatury w granicach 0–75°C. Pomiar rozpuszczalności prowadził przy podgrzewaniu oraz ochładzaniu roztworu (zanik i powstawanie kryształów).

Wyniki pomiarów i oznaczeń M. M. Potasznikowa przytoczono w tabl. 1.

W opisywanych tu badaniach wchodziła w grę tylko rozpuszczalność naftalenu w oleju średnim, gdyż skład wydzielanej podczas destylacji frakcji naftalenowej był najbardziej zbliżony do składu chemicznego oleju średniego. Na podstawie danych M. M. Potasznikowa nakreślono pomocniczy wykres rozpuszczalności naftalenu w oleju średnim w zależności od temperatury przy podgrzewaniu i odczytywano

z niego zawartość naftalenu w odbieranym destylacie dla uzyskiwanych wyników pomiarów temperatury zaniku kryształów.

Tablica 1
Rozpuszczalność naftalenu w procentach wagowych

Temp. w °C	W oleju średnim		W oleju ciężkim	
	przy ogrzewaniu	przy ochładzaniu	przy ogrzewaniu	przy ochładzaniu
0	9,99	9,81	9,60	9,80
5	12,50	12,37	11,12	11,56
10	14,65	15,25	13,88	14,12
15	16,87	17,22	17,16	17,33
20	20,65	20,20	20,00	19,66
25	22,68	22,91	22,83	24,20
30	26,23	27,02	28,92	29,54
35	29,74	29,70	31,94	32,02
40	33,33	34,02	36,02	36,97
45	37,20	37,75	42,53	42,48
50	42,56	43,38	47,96	48,80
55	48,80	47,98	54,81	54,30
60	60,27	60,40	61,60	60,83
65	71,19	70,83	69,30	70,49
70	80,32	79,44	79,27	79,66
75	90,02	90,47	91,66	91,37

Należy zaznaczyć, że podczas destylacji oleju odciekowego surowego badane próbki destylatu nie były odkwaszane ani odzasadowane przed dokonywaniem pomiarów temperatury zaniku kryształów. W ten sposób odczytywano z krzywej mniejsze zawartości naftalenu niż były one w rzeczywistości, ponieważ obecność składników kwaśnych i zasadowych wpływała na obniżenie temperatury zaniku kryształów. Dokładne oznaczanie zawartości naftalenu nie było tu istotne. Celem tych badań było raczej wyrobienie sobie pojęcia o zachodzących podczas destylacji zmianach w zawartości naftalenu w odbieranym destylacie. Popelnione błędy oznaczeń nie wywierały więc żadnego wpływu na wyniki końcowe, to znaczy na wydzielenie frakcji izomerycznych monometylnaftalenów. Jednak oznaczenia te były b. szybko wykonywane, co niewątpliwie wpływało bardzo korzystnie na racjonalne prowadzenie procesu destylacji.

Oznaczanie zawartości 2-metylnaftalenu we frakcji izomerycznych monometylnaftalenów

Zawartość 2-metylnaftalenu we frakcji izomerycznych monometylnaftalenów oznaczono według metody własnej⁹⁾.

Destylacja oleju odciekowego surowego

Przeprowadzono szereg destylacji oleju odciekowego z panwi naftalenowych w celu wykazania, że:

1. W oleju odciekowym występują składniki tworzące azeotropy z naftalenem o temperaturach wrzenia znacznie niższych od temperatury wrzenia czystego naftalenu.
2. Przez destylację samego oleju odciekowego możliwe jest wydzielanie frakcji 2-metylnaftalenowej nie zawierającej naftalenu.

W literaturze brak dotychczas jakichkolwiek danych dotyczących destylacji oleju odciekowego z panwi naftalenowych.

Niżej przytoczony jest przykład typowej destylacji oleju odciekowego. Rozmyślnie wybrano tutaj destylację oleju odciekowego zebranego w lecie, aby przedstawić raczej naj-

T a b l i c a 2

Destylacja oleju odciekowego surowego

Do destylacji użyto 1200 ml oleju

L. p.	Ilość ml	Temp. kondens. w °C	Temp. zan. kryształ. w °C	% zawart. K.O.*)	% zawart. naftalen	L. p.	Ilość ml	Temperatury w °C		% zawart. K.O.*)	% zawartość naftalenu
								kondensacji	zaniku kryształów		
1	5	102—107	—	—		59	10	214	50,5	40,5	44,5
2	5	109	—	—		60	10	214	51,5	40,5	44,5
3	5	109	—	—		61	10	214	50,5	40,0	44,5
4	5	109—174	—	—		62	10	214	50,5	38,5	44,5
5	5	176	—	63,0		63	10	214	51,5	38,0	45,6
6	5	179	—	68,0		64	10	214	52,5	38,0	46,6
7	5	179	—	70,0		65	10	214,5	53,0	37,8	47,0
8	5	179	—	70,1		66	10	214,5	53,5	37,5	47,8
9	5	179	—	72,0		67	10	214,5	53,5	37,5	47,8
10	5	179	—	74,1		68	10	214,5	53,3	37,0	47,5
11	5	181	—	78,2		69	10	214,5	53,2	34,5	47,4
12	5	183	—	75,5	I	70	10	214,5	53,7	34,5	48,2
13	5	184	—	75,5		71	10	214,5	54,0	34,5	48,7
14	10	185	—	75,0		72	10	214,5	54,2	35,0	49,1
15	10	187	—	72,1		73	10	214,5	54,5	34,5	49,3
16	10	190	—	64,8		74	10	214,5	55,5	II 34,0	50,8
17	10	191	—	64,0		75	10	215	55,8	33,5	51,2
18	10	193	—	63,1		76	10	215	56,0	33,5	51,9
19	10	194,5	—	62,8		77	10	215	56,0	32,5	51,9
20	10	196	—	55,5		78	10	215,5	56,2	30,5	52,5
21	10	197	—	55,5		79	10	215,5	56,7	30,0	53,0
22	10	197,5	—	55,0		80	10	215,5	57,0	29,0	53,3
23	10	198	—	55,0		81	10	215,5	56,2	28,5	52,5
24	10	198,5	—	50,5		82	10	215,5	55,8	28,5	51,2
						83	10	217	52,5	28,5	46,6
25	10	200	+ 1	44,8	10,9	84	10	217	50,8	28,0	44,8
26	10	200				85	10	217	50,4	28,0	44,4
27	10	200	10,5	44,0	14,8	86	10	218	50,4	28,5	44,4
28	10	201				87	10	219	50,2	27,5	44,2
29	10	202	13,5	43,2	15,2	88	10	220	50,0	22,0	44,0
30	10	202				89	10	222	44,5	21,0	38,2
31	10	203	14,5	43,0	16,3	90	10	223	38,0	20,0	32,4
32	10	202	20,5	42,5	20,9						
33	10	203				91	10	223	35,2	20,5	30,2
34	10	203,5	26,9	42,5	23,4	92	10	226	32,1	20,0	30,1
35	10	204				93	5	229	28,6	19,5	25,5
36	10	204	28,4	42,5	25,2	94	5	230	22,1	18,0	21,3
37	10	205	31,5	42,5	27,2	95	5	232	16,4	15,2	18,0
38	10	204	33,8	42,4	29,0	96	5	234	10,3	13,0	15,1
39	10	205	30,5	42,5	26,1	97	5	234	4,4	10,2	12,0
40	10	206	32,5	42,2	28,0	98	5	234	2,7	8,5	11,2
41	10	206	36,2	42,2	31,0	99	5	235	1,5	7,0	10,7
42	10	206,5	36,5	42,0	31,2	100	5	236	-0,5	5,5	—
43	10	207	37,8	42,0	32,0	101	5	236,5	0,0	5,5	—
44	10	207	38,0	42,0	32,0	102	10	236,5	1,0	5,0	—
45	10	207	37,5	42,1	32,0						
46	10	207	33,5	42,0	31,0						
47	10	207	38,2	41,8	32,5	103	10	237	1,2	4,5	—
48	10	207	42,0	42,0	36,0	104	10	237,5	1,5	4,5	—
49	10	207	44,5	41,9	39,0	105	10	238,0	1,8	3,8	—
50	10	209	46,2	41,5	40,0	106	10	238	2,0	3,5	—
51	10	210	47,9	41,5	41,0	107	10	238	2,1	3,5	—
52	20	210	48,7	41,3	41,0	108	10	238	2,0	2,8	—
53	10	211	49,5	40,5	42,2	109	10	238	1,5	3,0	—
54	10	212	51,0	40,5	43,0	110	10	238	1,2	3,5	—
55	10	212	50,5	40,8	42,5	111	10	238	1,1	3,5	—
56	10	212	49,0	41,2	42,8	112	10	238	+0,5	4,0	—
57	10	213	49,8	41,2	43,7	113	10	239	-2,0	4,5	—
58	10	213	50,5	40,5	44,5	114	10	242	-6,0	5,5	—
						115	10	243	-7,1	5,5	—
	515										
							525				
							515				
							1040				

5 — 50 — 95% destylatu

Granice temperatur wrzenia użytego do destylacji oleju odciekowego oznaczone na sparacie Englera — 201 — 220 — 255°C

Temperatura zaniku kryształów

— 25°C

Procentowa zawartość kwaśnych składników

— 42%

Do destylacji użyto — 1200 ml

Otrzymano destylatu — 1040 ml

Pozostałość w kotle i straty — 150 ml

*) Kwaśne oleje = składniki kwaśne

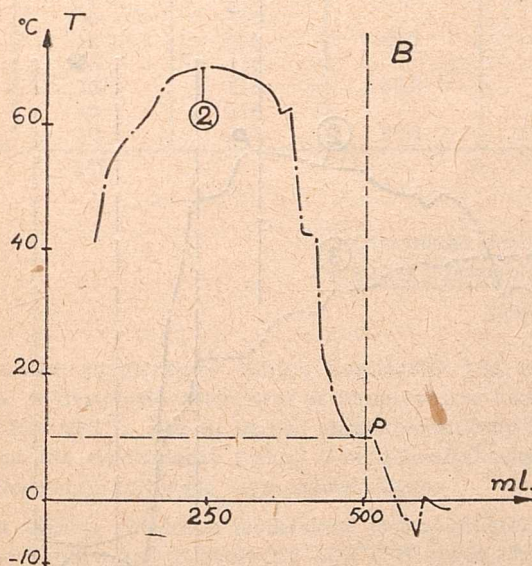
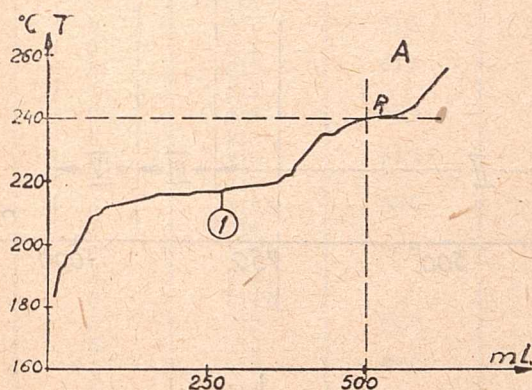
U w a g a ! Cyframi rzymskimi oznaczono numery frakcji analogicznie jak na rys. 1

mniej korzystne warunki destylacji. Olej odciekowy zbierany w lecie zawiera więcej naftalenu przy tej samej ilości czynnika azeotropującego niż olej zbierany w zimie (tzn. w niższej temperaturze krystalizacji).

Poddano destylacji olej odciekowy surowy otrzymany w miesiącu czerwcu. Destylację prowadzono na kolumnie laboratoryjnej około 25-półkowej, odbierając 10 ml destylatu w ciągu 10–12 minut. Stopień deflegmacji utrzymywano równy 10:1 (a więc taki sam jak podczas destylacji z naftą¹⁾).

Mierzono temperaturę kondensacji par na głowicy kolumny oraz temperaturę zaniku kryształów i procentową zawartość składników kwaśnych w odbieranym destylacie.

Na początku destylacji przechodzą składniki niskowrzące, w tym głównie mieszaniny azeotropowe z wodą. Destylacja właściwa rozpoczyna się dopiero w temperaturze około 174°C. Wyniki pomiarów i obliczeń tej części destylacji zebrane są w tabl. 2 oraz przedstawione graficznie na rys. 1 (p. str 594), gdzie podano przebieg: krzywej destylacji, krzywej temperatury zaniku kryształów oraz krzywej procentowej zawartości olejów kwaśnych.



Rys. 2. Charakterystyka destylacji oleju odciekowego surowego.
1 — krzywa destylacji oleju
2 — „ temp. zaniku kryształów

Biorąc za podstawę przebieg krzywej destylacji oraz krzywej temperatury zaniku kryształów od chwili wyraźnego wystąpienia naftalenu w destylacie widać, że podczas destylacji surowego oleju odciekowego wydzieliła się dwie zasadniczo różne frakcje, a mianowicie:

1. frakcja, w której składnikiem głównym jest naftalen, oraz 2. frakcja, w której składnikiem głównym jest 2-metylnaftalen.

Frakcja pierwsza — naftalenowa destyluje od około 200°C do temperatury kondensacji około 235–236°C, która odpowiada minimum temperatury zaniku kryształów w destylacie (punkt D na rys. 1). Frakcja druga 2-metylnaftalenowa ściślej izomerycznych monometylnaftalenów) destyluje po przekroczeniu charakterystycznego wyżej wymienionego minimum, to znaczy powyżej temperatury kondensacji 235–236°C do około 243–245°C, a więc do temperatury wrzenia 1-metylnaftalenu.

Przy tym podziale destylatu na frakcje pominięty jest fakt, że na początku destylacji właściwej surowego oleju odciekowego destylują w przeważającej ilości składniki kwaśne, które tworzą tzw. frakcję karbolową. Frakcja ta nie wywiera żadnego wpływu na wydzielanie frakcji 2-metylnaftalenowej i może być traktowana w tym przypadku jako przedgon.

Ze względów czysto praktycznych dzieli się destylat otrzymany w wyniku destylacji surowego oleju odciekowego na cztery frakcje, jak to naznaczono na rys. 1.

Podział ten przynosi szereg korzyści w odniesieniu do skali fabrycznej, ponieważ otrzymuje się w ten sposób:

1. Znaczną ilość frakcji karbolowej (I) zwanej również frakcją olejów kwaśnych.
2. Frakcję naftalenową (II) stosunkowo bogatą w naftalen.
3. Frakcję pośrednią (III) ubogą w naftalen oraz ubogą w 2-metylnaftalen. Frakcję tę można zawracać do następnych destylacji i zwiększyć w ten sposób w dalszych destylacjach ilość frakcji naftalenowej (II) oraz 2-metylnaftalenowej (IV). W związku z tym powiększa się uzysk naftalenu oraz 2-metylnaftalenu.
4. Frakcję 2-metylnaftalenową izomerycznych monometylnaftalenów (IV) nie zawierającą zupełnie albo zawierającą minimalne ilości naftalenu.

Przebieg destylacji poszczególnych frakcji omówiony jest niżej bardziej szczegółowo.

Charakterystyka frakcji wydzielonych podczas destylacji oleju odciekowego surowego

I. — Frakcja olejów kwaśnych wrząca w granicach temperatur 174 — 200°C. Głównym składnikiem tej frakcji są oleje kwaśne (ok. 60%), pozostałą część stanowią oleje obojętne, zasadowe oraz niewielki procent naftalenu, który destyluje azeotropowo pod koniec tej frakcji.

Podczas destylacji tej frakcji krzywa destylacji dość szybko rośnie; temperatura zaniku kryształów w destylacie wzrasta pod koniec odbierania tej frakcji (w temp. 195–198°C) na skutek pojawienia się naftalenu, utrzymuje się jednak stale poniżej zera. Oznaczenia temperatury zaniku kryształów w tej frakcji są trudne do wykonania, ponieważ przejścia fazy stałej w ciekłą są bardzo niewyraźne. Otrzymywano wyniki niedokładne, które nie są uwidocznione (rys. 1).

Krzywa procentowej zawartości olejów kwaśnych najpierw gwałtownie rośnie, osiąga maksimum w temperaturze kondensacji 180–184°C, po czym również gwałtownie spada do około 45% w temperaturze kondensacji około 200°C.

II. — Frakcja naftalenowa wrząca w granicach od 200 do około 222–223°C. Głównym składnikiem tej frakcji jest naftalen (zawartość ok. 45–50%), który destyluje azeotropowo ze składnikami kwaśnymi (występującymi w ilości ok. 30–35%) oraz olejami obojętnymi i zasadowymi (razem około 15–25%) poniżej temperatury wrzenia czystego naftalenu. W postaci mieszanin azeotropowych destyluje przeważająca część naftalenu zawartego w destylowanym surowym oleju odciekowym.

Podczas destylacji frakcji naftalenowej krzywa destylacji rośnie bardzo powoli począwszy od temperatury kondensacji ok. 200°C do około 223°C .

W destylacie odebranym w temperaturze 200°C zanik kryształów bywa już zawsze zupełnie wyraźny. Temperatura zaniku kryształów jest wyższa niż 0°C (zwykle $0,5$ do 1°C), a więc jak wynika z danych Potasznikowa zawartość naftalenu w destylacie jest większa niż 10% . W dalszym ciągu destylacji krzywa temperatury zaniku kryształów szybko wzrasta aż do pewnego maksimum, które występuje w destylacie odebranym w temperaturze kondensacji $215\text{--}216^{\circ}\text{C}$ (punkty P, P₁ na rys. 1).

W granicach temperatur kondensacji od około 195 do około $215\text{--}216^{\circ}\text{C}$, to znaczy od chwili pojawienia się maksimum zawartości naftalenu w destylacie, przechodzi naftalen jako jeden ze składników wyżej wymienionych mieszanin azeotropowych.

W destylacie odbieranym powyżej temperatury kondensacji $215\text{--}216^{\circ}\text{C}$, to znaczy po przekroczeniu maksimum, temperatura zaniku kryształów gwałtownie spada. W odbieranym destylacie zanika prędko naftalen, który destyluje tu zeotropowo z wyżej wrzącymi składnikami oraz z wyżej wrzącymi mieszaninami azeotropowymi.

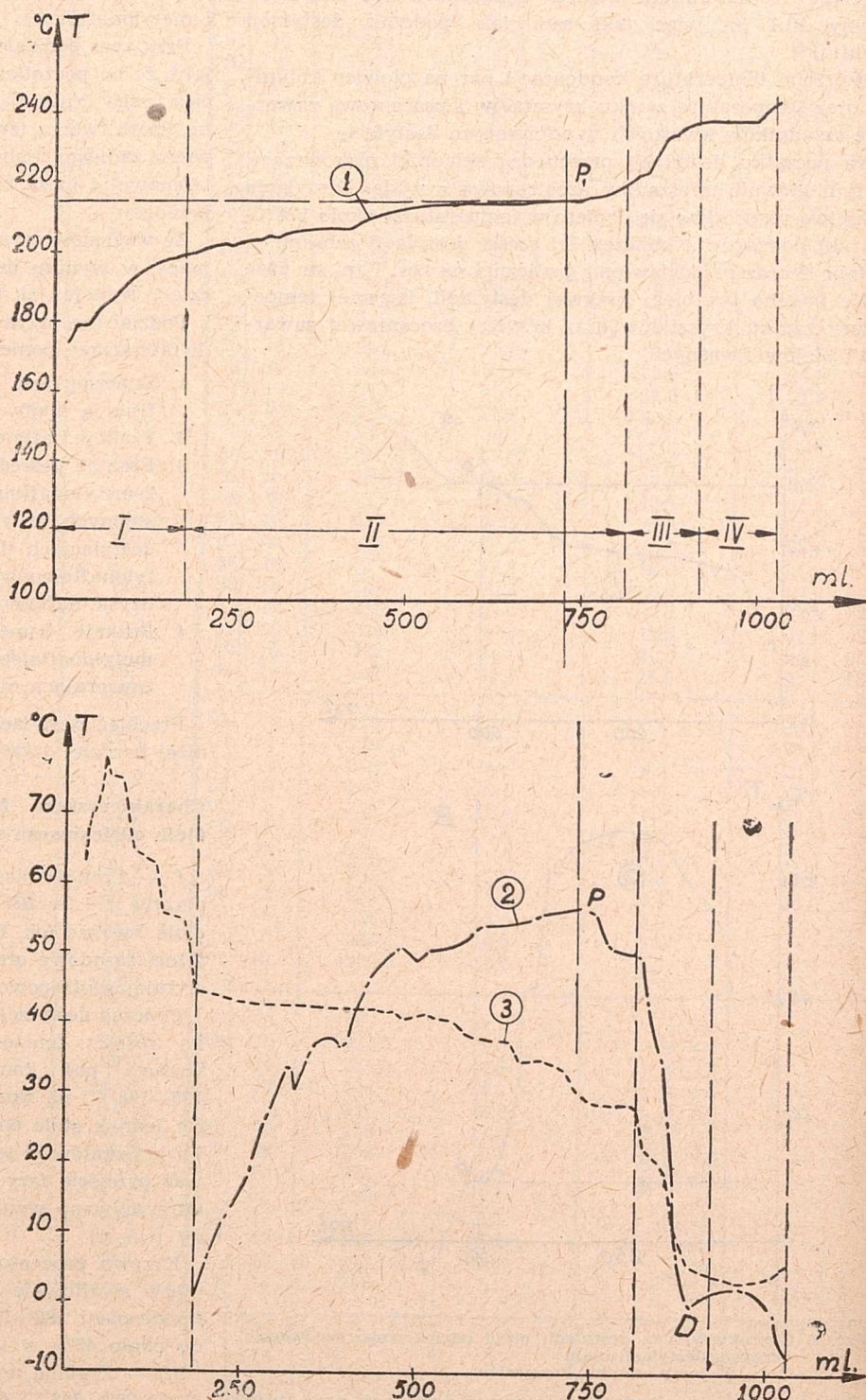
Jednocześnie z obniżaniem się zawartości naftalenu wzrasta zawartość olejów obojętnych, w których pojawiają się obydwie izomery: 2- i 1-metylnaftalalen. Destylują one w tych temperaturach jako mieszaniny azeotropowe ze składnikami kwaśnymi, zasadowymi i obojętnymi. W miarę postępowania destylacji wzrasta zawartość obydwóch izomerów w odbieranym destylacie, w tym głównie 2-metylnaftalenu.

Frakcję wrzącą w granicach $215\text{--}216^{\circ}\text{C}$ do $222\text{--}223^{\circ}\text{C}$ zbierano jeszcze jako frakcję naftalenową, ze względu na dużą stosunkowo zawartość w niej naftalenu.

Należy podkreślić, że podczas destylacji frakcji naftalenowej krzywa procentowej zawartości składników kwaśnych powoli spada od około 45% na początku do około 20% zawartości składników kwaśnych pod koniec frakcji. Składniki kwaśne wyczerpują się w miarę wyczerpywania się naftalenu w destylowanym oleju odciekowym.

III — *Frakcja pośrednia wrząca* w granicach od około $222\text{--}223^{\circ}\text{C}$ do około $236\text{--}237^{\circ}\text{C}$. Głównym składnikiem całej tej frakcji jest również naftalen podobnie jak w poprzedniej frakcji naftalenowej. Jednak, jak wynika z przebiegu krzywej temperatury zaniku kryształów, frakcję tę należy traktować, jako składającą się z dwóch układów, a mianowicie:

1. Frakcję do wystąpienia minimum temperatury zaniku kryształów w destylacie, której odpowiada punkt D na rys. 1. W tej frakcji spada gwałtownie zawartość naftalenu, a jednocześnie wzrasta zawartość olejów obojętnych, w tym głównie 2-metylnaftalenu. W układzie tym jest jednak tak dużo naftalenu, że występuje on ciągle jako składnik główny.



Rys. 1. Charakterystyka destylacji oleju odciekowego odfenolowanego.

- 1 — krzywa destylacji oleju
- 2 — „ temp. zaniku kryształów
- 3 — „ procentowej zawartości kwaśnych olejów

2. Frakcję po przekroczeniu minimum temperatury zaniku kryształów w destylacie. W tej frakcji spada w dalszym ciągu zawartość naftalenu, oraz destyluje tak dużo 2-metylnaftalenu, że występuje on jako składnik główny.

T a b l i c a 3

Destylacja oleju odciekowego odfenolowanego (odkwaszonego). Do destylacji użyto 7120 ml oleju.

Lp.	Ilość ml	Temperatura kondensacji w °C	Temperatura zan. krysz. w °C	% zaw. naftalenu oblicz.	Lp.	Ilość ml	Temperatura w °C		% zaw. naftalenu obliczona
							kondensacji	zaniku kryształów	
1	5	183,5	—	—	42	10	217	69,0	78,05
2	5	183,5	—	—	43	10	217	—	—
3	5	189,0	—	—	44	10	217	68,5	77,20
4	5	192,0	—	—	45	10	217	—	—
5	5	192,5	—	—	46	10	218	67,5	77,20
6	5	196,5	—	—	47	10	218	67,5	75,50
7	5	196,5	—	—	48	10	218,5	—	—
8	5	197,0	—	—	49	10	218,5	—	—
9	5	199,0	—	—	50	10	218,5	65,5	71,85
10	5	201,0	—	—	51	10	218,5	61,1	65,10
11	5	203,0	—	—	52	10	219	62,0	65,90
12	5	205,0	—	—	53	10	220	58,5	60,95
13	5	207,5	—	—	54	10	220	52,5	53,00
14	5	209,0	—	—	55	10	222	42,5	36,3
15	5	209	41,5	35,3	56	10	222	42,5	36,3
16	5	209	42,5	36,2	57	10	226	42,0	35,8
17	5	210	—	—	58	10	228	23,0	21,8
18	5	212	51,5	45,6	59	10	230,5	20,0	20,1
19	5	212	—	—	60	10	233	15,0	17,4
20	5	212	54,5	49,3	61	10	235	12,4	16,1
21	5	213	—	—	62	10	235	11,2	15,5
22	5	213	55,5	51,0	63	10	235	10,0	15,0
23	5	213	—	—	64	10	237	10,0	15,0
24	5	213	57,5	54,2	65	10	238	10,0	15,0
25	5	213	—	—	66	10	239	10,0	15,0
26	5	213,5	58,0	55,1	67	10	239	8,0	13,9
27	5	214	—	—	68	10	239,5	5,0	12,4
28	5	214	59,0	57,0	69	10	240	2,0	10,9
29	5	214	—	—	70	10	240,5	— 1,0	—
30	5	214,5	—	—	71	10	241	— 3,0	—
31	5	215	61,0	64,35	72	10	241	3,0	—
32	5	215	—	—	73	10	241	— 6,0	—
33	5	215	62,5	66,65	74	10	242	0,0	—
34	5	216	—	—	75	10	243	0,0	—
35	5	216	64,5	70,05	76	10	244	— 1,0	—
36	10	216	—	—	77	10	247	— 1,5	—
37	10	216	67,5	77,50	78	10	249	— 1,5	—
38	10	216	—	—	79	10	251	—	—
39	10	216	68,0	76,35	80	10	254	—	—
40	10	216	—	—	81	10	256	—	—
41	10	217	69,0	78,05					
235						400			
						235			
						635			

Otrzymano destylatu — 635 g

straty i pozostałość — 85 „

razem — 720 „

Minimum temperatury zaniku kryształów jest notowane zwykle w destylacie zbieranym w temperaturze kondensacji około 235—236°C. Jest to bardzo charakterystyczny i istotny moment dla wydzielania frakcji 2-metylnaftalenowej podczas destylacji surowego oleju odciekowego.

Cała frakcja pośrednia wydzielona jest w granicach temperatur kondensacji od około 222—223°C do około 236—237°C. Zawiera ona wówczas za małą ilość naftalenu, aby dołączyć ją do frakcji naftalenowej, a — za dużą by dołączyć ją do frakcji 2-metylnaftalenowej. Ponadto w destylacie odebranym powyżej temperatury 236—237°C występuje już zupełnie wyraźnie 2-metylnaftalen.

Podczas destylacji frakcji pośredniej zawartość składników kwaśnych dość szybko spada od około 20% na początku do około 5% pod koniec odbierania tej frakcji.

IV. — *Frakcja 2-metylnaftalenowa* wrząca w granicach od około 236—237°C do około 243—245°C. Głównym składnikiem tej frakcji jest 2-metylnaftalen. Z przebiegu krzy-

wej temperatury zaniku kryształów w tej frakcji wynika, że zawartość 2-metylnaftalenu najpierw wzrasta, osiąga pewne maksimum, a następnie maleje, występuje przy tym wzrost zawartości 1-metylnaftalenu.

Krzywa destylacji rośnie bardzo powoli, a krzywa procentowej zawartości składników kwaśnych utrzymuje się praktycznie biorąc na stałym poziomie (ok. 5%). Zmianie zawartości składników zasadowych poświęcona będzie specjalna publikacja.

Jak wynika z przebiegu krzywej destylacji znaczna część frakcji 2-metylnaftalenowej destyluje poniżej temperatury wrzenia czystego 2-metylnaftalenu, to znaczy poniżej 241,7°C. Obydwa izomery 2- i 1-metylnaftalen destylują jako mieszaniny azeotropowe dwu-, trój- i więcej składnikowe (poliazeotropy) z olejami kwaśnymi zasadowymi i obojętnymi, począwszy już od temperatury kondensacji około 215—216°C (patrz wyżej — frakcja II).

W granicach temperatur kondensacji 236—237°C do 241,7°C występuje największa procentowa zawartość oby-

dwóch izomerów we wspomnianych mieszaninach azeotropowych, w tym głównie 2-metylnaftalenu.

Destylacja oleju odciekowego odkwaszonego (odfenolowanego)

Olej odciekowy surowy, pochodzący z tej samej partii, co olej surowy użyty do destylacji omówionej wyżej, wypłukiwano 15% roztworem wodnym wodorotlenku sodu, aż do otrzymania stałej objętości oleju. Następnie przemyto go kilkakrotnie wodą aż do zaniku odczynu zasadowego warstwy wodnej. Odkwaszony w ten sposób olej poddano destylacji.

Na początku destylacji odpędzono resztki wody z oleju przez destylację z benzenem, po czym rozpoczęto destylację właściwą, podczas której zachowano tę samą szybkość destylacji oraz stopień deflegmacji, jak w przypadku poprzednim tzn. podczas destylacji oleju surowego. Mierzono temperaturę kondensacji i temperaturę zaniku kryształków odbieranego destylatu oraz obliczano w nim procentową zawartość naftalenu. Wyniki pomiarów i obliczeń zebrano w tabl. 3 oraz przedstawiono graficznie na rys. 2 (str. 593).

Destylacja oleju odciekowego odkwaszonego przebiegała mniej korzystnie, aniżeli destylacja oleju surowego, jeśli wziąć pod uwagę, że celem destylacji było oddzielenie naftalenu od 2-metylnaftalenu (ściśle biorąc od frakcji izomerycznych monometylnaftalenów).

Z wyników zebranych w tabl. 3 oraz z przebiegu krzywych przedstawionych na rys. 2 widać, że:

1. W tej destylacji naftalen ukazał się praktycznie biorąc dopiero w temperaturze ok. 206—207,5°C.
2. Destylat o największej procentowej zawartości naftalenu odebrany był w temperaturze wrzenia czystego naftalenu.
3. Do temperatury wrzenia 218°C przedestylowało zaledwie około połowy ogólnej ilości naftalenu, zawartego w oleju. Pozostała część naftalenu destylowała znacznie powyżej jego własnej temperatury wrzenia, tak że w destylacie zbieranym prawie w temperaturze wrzenia czystego 2-metylnaftalenu występowały jeszcze po-każne ilości naftalenu.
4. Tymczasem w destylacie, który odebrano podczas destylacji surowego oleju odciekowego w temperaturze znacznie niższej niż 241°C, jak to podkreślono wyżej, składnikiem głównym był już 2-metylnaftalen, a nie naftalen.
4. W tej destylacji nie wystąpiło charakterystyczne dla destylacji oleju odciekowego surowego minimum temperatur zaniku kryształków w tzw. frakcji pośredniej (frakcja III — p. D na rys. 1). Brak jest tu wyraźnej granicy pomiędzy frakcją naftalenową i 2-metylnaftalenową.

Biorąc pod uwagę wyniki tej i poprzedniej destylacji nasuwa się wniosek, że, jak wspomniano wyżej, głównym czynnikiem, który skupiał naftalen w pierwszej destylacji i powodował destylację większości naftalenu zawartego w

destylowanym oleju poniżej właściwej dla niego temperatury wrzenia, były składniki kwaśne. Tworzyły one azeotropy z naftalenem i te właśnie ułatwiały oddzielanie naftalenu od 2-metylnaftalenu. Dlatego w wyniku destylacji surowego oleju odciekowego wyodrębniono bogatą w 2-metylnaftalen frakcję izomerycznych monometylnaftalenów, jeśli nie całkowicie wolną od naftalenu, to w każdym razie zawierającą jedynie niewielkie jego ilości.

Wprawdzie Coulson^{10,12)} i Haldenwanger^{11,12)} rozdzielili w swoich pracach naftalen od 2-metylnaftalenu (ściślej od frakcji izomerycznych monometylnaftalenów) w wyniku destylacji oleju obojętnego otrzymanego ze smoły węglowej. W tym celu używali jednak kolumn o bardzo dużej zdolności rozdzielczej, bo aż 100 półkowych, i stosowali odciek 30:1, przy czym przeprowadzali destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Haldenwanger, który otrzymał lepsze wyniki od Coulsona, powtarzał kilkakrotnie destylację frakcji zawierającej 2-metylnaftalen, aby oddzielić go od naftalenu. Obydwaj wymienieni badacze poddawali destylacji oleje obojętne. Wpływ składników kwaśnych i zasadowych uważali jako niekorzystny w tych destylacjach.

W przytoczonych wyżej przykładach destylacji oddzielono w procesie jednej destylacji naftalen od frakcji izomerycznych monometylnaftalenów wyzyskując obecne w oleju składniki kwaśne, jako czynniki azeotropujące na tej samej kolumnie, na której niemożliwe było rozdzielanie tych składników podczas destylacji oleju odkwaszonego. Stosunek ilości naftalenu do frakcji izomerycznych monometylnaftalenów był przy tym również w obu przypadkach ten sam.

Wpływ składników kwaśnych na przebieg destylacji oleju odciekowego wystąpił szczególnie jaskrawo i został wyzyskany wyjątkowo korzystnie wówczas, gdy na podstawie wyników wyżej opisanych wykonano destylację w skali technicznej przerabiając razem około 250 ton oleju odciekowego i płuczkowego na kolumnach normalnie używanych w przemyśle. Opis tych badań będzie tematem następnej publikacji.

Otrzymano 18.8.53:

Literatura

1. Szczepanik R., *Przem. Chem.* (32) 9, 375 (1953).
2. Świętosławski W., „Fizykochemia smoły węglowej“, praca w przygotowaniu do druku.
3. Lecat M., „Azeotropes binaires orthobores“ I. Bruxelles, 1949.
4. Świętosławski W., Zięborak K., Markowska-Majewska H., praca w przygotowaniu do druku.
5. Świętosławski W., *Przem. Chem.* (30) 7, 363 (1951).
6. Szczepanik R., *Przem. Chem.* (32) 9, 263 (1953).
7. Potasznikow M. M., *Ž. prikl. Chim.*, 24, 189 (1951).
8. Gruberski T., *Przem. Chem.* (32) 9, 336 (1953).
9. Szczepanik R., *Przem. Chem.* (32) 9, 478 (1953).
10. Morgan T., Coulson E. A., *J. S. ch. I., Chem. Ind.* 53. Trans. 73, 16/3 (1934).
11. Haldenwanger H., „Über die Zusammensetzung der Methylnaphtalinfraktion des Steinkohlenteeres“, Leipzig, 1939.
12. Szczepanik R., *Przem. Chem.* (32) 9, 211 (1953).

ERRATA

W pracy Z. Bańkowska, J. Deles i J. Woliński pt. „Otrzymywanie chlorowodorku i azotanu (2-(1-naftylometylo)-imidazolu liny“ na str. 463 bieżącego rocznika w streszczeniach w języku polskim i językach obcych wkładły się następujące błędy:

jest:

powinno być:

w języku polskim:	„z hydratami hydrazyny“	„z hydratami etylenodwuaminy“
w języku rosyjskim:	„и гидрата гидразина“	„и гидрата этилендиамина“
w języku angielskim:	„with hydrazine hydrate“	„with ethylenediamine hydrate“

ZE ŚWIATA

KATALITYCZNE ALKILOWANIE ANILINY ALKOHOLEM ETYLOWYM

M. B. Turowa-Poljak, N. B. Borunowa i E. S. Semionowa,
Ż. obszcz. Chim. 23, 1024, (1953)

Szereg badań został poświęcony otrzymywaniu alkiloaniliny i dwualkiloaniliny w obecności tlenku glinu, tlenku toru i in. Prowadzone były również badania dotyczące własności i składu naturalnego bentonitu. Ustalono, że bentonit, w skład którego wchodzi głównie montmorylonit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) może być z powodzeniem stosowany jako katalizator w reakcjach dehydratacji alkoholi i jednoczesnej dehydratacji alkoholi i bezwodników kwasowych.

W związku z powyższym było rzeczą ciekawą podjęte przez autorów zbadanie zastosowania bentonitu w charakterze katalizatora przy jednoczesnej dehydratacji alkoholu i aniliny celem otrzymania alkiloaniliny.

Dla ustalenia optymalnych warunków otrzymywania etyloaniliny przy stosowaniu powyższych katalizatorów zmieniano w doświadczeniach temperaturę, wzajemny stosunek reagentów i szybkość przepuszczania mieszaniny reakcyjnej.

Badania dały wynik pozytywny i wykazały, że w temperaturze 350°C, molarnym stosunku aniliny do alkoholu etylowego jak 1:2 i objętościowej prędkości 0,15 wydajność etyloaniliny wynosi 87–89% licząc na wprowadzoną do reakcji anilinę.

Przy zastosowaniu w powyższej reakcji jako katalizatora węgla aktywowanego przesiąkniętego kwasem fosforowym (umownie nazywanym również „stałym kwasem fosforowym”) otrzymano głównie etyloanilinę, przy czym wydajność etyloaniliny w temperaturze 275°C, prędkości objętościowej 0,3 i molarnym stosunku aniliny do alkoholu etylowego od 1:2 do 1:5 dochodzi do 59–62% licząc na wprowadzoną do reakcji anilinę.

Na ogół przeprowadzone badania wykazały celowość stosowania tego katalizatora w powyższej reakcji.

W badaniach powyższych otrzymano głównie etyloanilinę, dwuetyloanilinę powstaje jedynie w nieznacznej ilości. Bentonit stosowany w reakcji powyższej jako katalizator był aktywowany kwasem siarkowym i ogrzewany do temperatury 400–430° w piecu katalitycznym.

SZYBKÓŚĆ ROZPUSZCZANIA MIEDZI W KWASIE SIARKOWYM PRZY PRZEPUSZCZANIU PRZEZ ROZTWÓR POWIETRZA

I. N. Kuźminych, E. L. Jachontowa i M. D. Babuszkina,
Ż. prikl. Chim., 26, 348, (1953)

Dane z literatury dotyczące prowadzenia procesu rozpuszczania metalicznej miedzi w praktyce w słabym kwasie siarkowym w obecności tlenu powietrza są często sprzeczne. W związku z tym zbadany został wpływ szeregu czynników na bieg tego procesu przy przepuszczaniu przez roztwór powietrza. Takimi czynnikami w warunkach barbotażowej aeracji są: temperatura procesu, skład roztworu i ilość przepuszczanego powietrza.

W wyniku przeprowadzonych badań skonstatowano, że proces zostaje przyspieszony przez podniesienie temperatury. Obecność w roztworze CuSO_4 nie okazuje wpływu na bieg procesu w temperaturach do 50°C, przy 60°C i powyżej proces zostaje znacznie przyspieszony, przy czym jego szybkość nie zależy od obecności w roztworze H_2SO_4 .

Ze względu na to, że roztwory, w których rozpuszczana jest miedź metaliczna, mogą zawierać pewne ilości siarczanku żelazowego i siarczanku żelazowego, zbadany również został wpływ obecności powyższych składników na bieg procesu. Stwierdzono więc, że rozpuszczanie miedzi zachodzi prędzej w obecności siarczanku żelazowego, w mniejszym stopniu zostaje proces przyspieszony w obecności siarczanku żelazowego kosztem jego utlenienia tlenem przepuszczanego powietrza.

Przepuszczenie zwiększonej ilości powietrza przez barbotaż prowadzi do niewielkiego przyspieszenia procesu rozpuszczania miedzi w kwasie siarkowym.

TIOSEMIKARBAZONY BENZOFENONU I NIEKTÓRYCH JEGO POCHODNYCH

I. Ch. Feldman i A. I. Zyger, *Ż. obszcz. Chim.* 23, 441, (1953)

Tiosemikarbazon aldehydów wzbudziły w ostatnich latach duże zainteresowanie przez wzgląd na skuteczne działanie niektórych z nich przeciw prątkom gruźlicy. Ponieważ benzofenon można uważać za benzaldehid, w którym wodór zastąpiony jest przez resztę fenylową, zbadany został szereg tiosemikarbazonów benzofenonu i jego pochodnych pod kątem widzenia ich tuberkulostatycznych właściwości w porównaniu z tiosemikarbazonami aldehydów i ich pochodnych.

Zbadane zostały otrzymane tiosemikarbazonami następujących związków o ogólnym wzorze $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{R}$:

1. benzofenon (R i $\text{R}_1 = \text{H}$)
2. p-metoksybenzofenon ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}_1 = \text{OCH}_3$)
3. p-oksybenzofenon ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}_1 = \text{OH}$)
4. p-nitrobenzofenon ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}_1 = \text{NO}_2$)
5. p-aminobenzofenon ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}_1 = \text{NH}_2$)
6. p-acetoaminobenzofenon ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}_1 = \text{NHCOCH}_3$)
7. p, p'-dwunitrobenzofenon (R i $\text{R}_1 = \text{NO}_2$)
8. p, p'-dwuaminobenzofenon (R i $\text{R}_1 = \text{NH}_2$)

Przy otrzymywaniu powyższych tiosemikarbazonów stosowano często w charakterze katalizatora kwas solny.

Tuberkulostatyczne działanie powyższych tiosemikarbazonów in vitro okazało się jednak w porównaniu z tiosemikarbazonami aldehydów b. nieznaczne.

B. O.

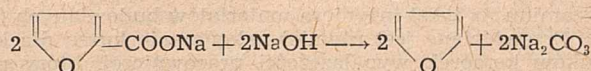
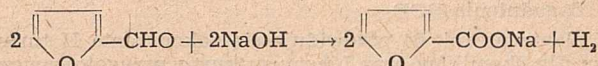
OTRZYMYWANIE FURANU Z FURFUROLU W OBECNOŚCI WODOROTLENKU SODOWEGO

A. M. Szur, W. A. Kozin, *Ż. prikl. Chim.*, 26, 442 (1953)

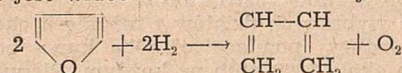
Przeprowadzono pirolizę furfurołu w obecności NaOH zawierającego 20% wilgoci. Furfurol stosowano o temp. wrzenia 162°C. Szybkość dopływu furfurołu utrzymywano stałą, temperaturę regulowano opornikiem i mierzono za pomocą termopary umieszczonej w reaktorze. Otrzymane produkty chłodzono najpierw w zwykłej chłodnicy wodnej, potem w węzownicy chłodzonej wodą z lodem. Gazowe produkty uboczne usuwano przez przepuszczanie produktu przez pochłaniacz napełniony furfurolem i przez oddestylowanie. Liczne próby przeprowadzane przy stosunku furfurołu do NaOH = 1:1 w różnych temperaturach wykazały, że reaguje tylko 50% furfurołu, reszta przechodzi w stanie niezmienionym.

Przy próbach w temperaturze 350° i stosunku NaOH do furfurołu = 2:1, w produktach pirolizy znajdowano zaledwie 5% niezmienionego furfurołu, wydajność furanu dochodziła do 44% wydajności teoretycznej. Tutaj na początku doświadczenia wydzielają się duże ilości gazów, przy końcu nie ma ich prawie zupełnie. Najwidoczniej NaOH pokrywa się stopniowo warstwą koksu i smoły, co utrudnia reakcję.

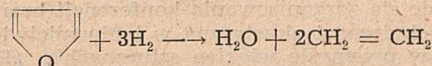
Na zasadzie tego, że w produktach reakcji występuje duża ilość wodoru, należy przypuszczać, że mechanizm zasadniczej reakcji tworzenia furanu z furfurolem jest następujący:



Obecność w gazach z pirolizy niewielkiej ilości tlenu i butadienu jest widocznie skutkiem reakcji:



Powstawanie etylenu zachodzi zapewne skutkiem dalszego rozkładu furanu:



Obecny w produktach reakcji tlenek węgla powstaje skutkiem niepełnego spalania części furfurołu lub wprost przez odszczepienie CO do furfurołu.

KATALITYCZNE DZIAŁANIE PARY PRZY TERMICZNYM ROZKŁADZIE MIAŁU Z DOLOMITU I WAPNIAKA

W. H. Mac Intire, T. B. Stansel, *Ind. Engng. Chem.* 45, 1548 (1953)

Przeprowadzono próby z otrzymywaniem produktu kalcyonowego z mialu dolomitowego:

1. W cylindrycznych piecach elektrycznych z rur kwarcowych w atmosferze powietrza, azotu, helu, amoniaku i pary wodnej (wsad 25 g, różny stopień rozdrobnienia).

2. W elektrycznie ogrzewanym rotacyjnym piecu komorowym ogrzewano drobno sproszkowany dolomit (wsad 500 g) w parze wodnej w temperaturze 600°C.

3. W cylindrycznym reaktorze obrotowym z żelaza lane go z ogrzewaniem zewnętrznym olejowym w obudowie o wymiarach ca 12 x 18 m z 6 poziomymi rurami o średnicy 15 cm do wpuszczania pary. Wsad ca 225 kg, temperatura 600°C.

4. W aparaturze analogicznej do opisanej w p. 3 rozkładano również mial dolomitowy w procesie ciągłym przy pracy na 3 zmiany i produkcji 2,5 t dziennie

Podczas gdy próby laboratoryjne w piecu cylindrycznym w atmosferze azotu, helu, amoniaku, czy powietrza dały w rezultacie jedynie bardzo nieznaczny rozkład dolomit, w atmosferze pary wodnej przy temperaturze 550°C dolomit ulegał zasadniczemu rozkładowi, a dalsze utrzymywanie tej temperatury przekształcało utworzony węglan magnezu kompletnie w tlenek, przy czym im drobniejszy dolomit, tym znaczniejszy rozkład przypadający na jednostkę czasu. Dla niektórych rodzajów dolomit optymalna temperatura leży przy 600°C. Podnoszenie jej do 650° powoduje zbyt

wielką ilość CaO w ostatecznym produkcie. Jednakże w tych warunkach w parze wodnej w ciągu 2,5 godzin tylko 50% dolomit ulegał rozkładowi (w powietrzu — tylko 1%). Najwidoczniej para wodna działa tu katalitycznie.

W celu podwyższenia szybkości reakcji przeprowadzono dalsze próby z wsadem 500 g w piecu opisanym w p. 2 bez mieszania i przy wprowadzaniu pary nie pod ciśnieniem. Wyniki były analogiczne jak w poprzednich doświadczeniach. Próby wymienione w p. 3 i 4 przeprowadzone przy temperaturze 600°C i z parą wprowadzoną pod ciśnieniem około 12 kg dały skrócenie procesu do 15–20 minut. Przy czym im mial drobniejszy, tym szybciej zachodziła reakcja. Gazy odlotowe składały się prawie wyłącznie z pary i CO₂, czasem z bardzo niewielką domieszką H₂S. Ponieważ przy temperaturze kondensacji pary H₂S przechodził do kondensatu, można otrzymany dwutlenek węgla stosować do fabrykacji sztucznego lodu. Proces nie wymaga specjalnego tworzywa na aparaturę; w doświadczeniach stosowano aparaturę z żelaza lane go. Proces jest ekonomiczny, nawet pomijając produkcję sztucznego lodu.

Produkt otrzymany może być stosowany jako nawóz lub do otrzymywania magnezu.

W tymże urządzeniu laboratoryjnym podanym w p. 2 oraz w urządzeniu półtechnicznym rozkładano wapniak w temperaturze 700°C w parze wodnej i otrzymywano kompletną konwersję węglanu do tlenku wapnia. Otrzymany tlenek odznaczał się wielką aktywnością i lepszą jakością od otrzymywanych w innych warunkach. Występujący w gazach odlotowych CO₂ nadaje się również do produkcji sztucznego lodu.

KRONIKA

PLAN PRACY SITPNChem NA r. 1954

Plan pracy Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego na r. 1954 został opracowany na podstawie analizy wykonania planu na rok 1952 i I półroczu 1953 r.

Przechodząc do krótkiego przeglądu poszczególnych odcinków pracy Stowarzyszenia, w ramach akcji odczytowej przewiduje się zwiększenie ilości odczytów z 600 do 650 dla oddziałów, kół, komisji i sekcji z położeniem jeszcze większego nacisku na jakość referatów.

Wytyczne do tematyki referatów są następujące:

1. Zagadnienie ekonomii, polityki i gospodarki przemysłu chemicznego i materiałów budowlanych.
2. Zagadnienie postępu technicznego, technologia produkcji, przede wszystkim w ciężkim przemyśle chemicznym i materiałów budowlanych.
3. Rytmiczne wykonywanie zadań produkcyjnych przy niestającej walce o jakość produkcji.
4. Wprowadzenie materiałów zastępczych do instalacji produkcyjnych.
5. Pomoc ekspertów radzieckich dla rozwoju przemysłu chemicznego i materiałów budowlanych.
6. Osiągnięcia pracowników naukowych i współpraca ich z przemysłem.
7. Uruchamianie nowych produkcji.
8. Zagadnienia BOP.

W planie na rok 54 przewiduje się zakończenie II turnusu kursu dla chemików oraz I turnusu kursu przygotowawczego do egzaminu na tytuł inżyniera materiałów budowlanych (300 osób). Przewidziane jest również zakończenie kursu dla kierowników komórek wynalazczości pracowniczey, który rozpoczął się w r. 1953 oraz zorganizowanie dwóch nowych kursów korespondencyjnych długoterminowych, a mianowicie: kurs dla kierowników instruktorów EOP i kurs korespondencyjny dla wybranych działów z inżynierii chemicznej dotyczący aparatury pomiarowej. Oba kursy będą masowe, przewidziano około 1000 osób na każdym. Planuje się zorganizowanie 52 kursów krótkoterminowych szkolących laborantów, techników oraz mistrzów.

Przewiduje się zorganizowanie konferencji branżowych pt „Izolacja techniczna i akustyczna w budownictwie”, „Postęp techniczny w przemyśle włókien sztucznych”, „Polarografia w przemyśle chemicznym”. Ogólnokrajowe konferencje będą dotyczyły wód ściekowych i zużycia odpadków w przemyśle chemicznym oraz BOP.

Zamierzamy zorganizować w oddziałach i kołach SITPNChem 30 narad technicznych poświęconych nowym metodom pracy, np. metodzie inż. Kowalowa, Korabielnikowej, Żandarowej i na tematy postępu technicznego.

Stowarzyszenie pośredniczy pomiędzy autorami a PWT, proponując PWT naszych członków jako autorów. Oddziały i koła będą organizowały wieczory dyskusyjne na temat krytyki i recenzji książek technicznych, włączono tam również krytykę terminarza technicznego.

Przewidziano zwiększenie o 100% ulgowych prenumeratorem czasopism technicznych.

Planowane są 4 wystawy poszczególnych sekcji a mianowicie: włókien sztucznych, izolacji, barwników i półproduktów i racjonalizacji.

Ze względu na brak filmów o tematyce dotyczącej przemysłu chemicznego i materiałów budowlanych Stowarzyszenie już rozpoczęło akcję opracowywania scenariuszy na tematy technologiczne, postępu technicznego, nowych metod pracy, np. metody inż. Kowalowa, filmy szkoleniowe. Planowane jest w przyszłym roku nakręcenie 11 filmów na wyżej wymienione tematy. Projektowane jest również wyświetlanie filmów opracowywanych przez członków Stowarzyszenia we wszystkich kołach i oddziałach.

Stowarzyszenie zamierza w okresie planowanym jeszcze bardziej rozwinąć współpracę z PAN, z instytutami naukowo-badawczymi oraz wyższymi uczelniami.

Organizowane są już obecnie i będą nadal w r. 54 konkursy: na najlepszy pomysł racjonalizatorski, instrukcje technologiczne, normy techniczne, BOP, brygady inżynieryjno-robotnicze.

W znacznym stopniu rozszerzy się współpraca z zagranicą. Przewidujemy bezpośrednie kontakty naszych członków z przedstawicielami ZSRR i krajów demokracji ludowej.

Planuje się dalszy wzrost ilości członków do 8500 a ilości kół do 200, a w związku z tym wzrost sieci organizacyjnej.

Obecnie jest stadium organizacji sekcji naukowych. W r. 54 planowane jest zorganizowanie dalszych 8 sekcji.

Z ZAKŁADÓW PRZEMYSŁU AZOTOWEGO W KĘDZIERZYNIE

W budujących się zakładach przemysłu azotowego wchodzących w skład kombinatu chemicznego w Kędzierzynie, rozpoczęły się już próby poszczególnych urządzeń i agregatów. O

rozmiarach zakładów świadczy fakt, że już w roku przyszłym osiągną one zdolność wytwórczą, która pozwoli zwiększyć krajową produkcję nawozów azotowych o 22% w stosunku do przewidywanego wykonania planu na r. 1953. Dzięki rozbudowie zakładów w Tarnowie i Chorzowie produkcja nawozów azotowych w całym kraju — zgodnie z projektem planu na r. 1954 — wzrośnie o około 50%.

Dzięki przedterminowemu wykonaniu zobowiązań lipcowych przez przodujące załogi budowniczych w Kędzierzynie, pracują już pierwsze obiekty zakładów azotowych. Uruchomiono m. in. system rozdzielczy energii elektrycznej w oddziale syntezy amoniaku, zakończono pomyślnie próbę rozruchową stacji transformatorów i oddano do użytku wielką stację pomp i filtrów nad Odrą, zapewniając dopływ do kombinatu niezbędnych olbrzymich ilości wody. W oddziale generatorów, montaż maszyn i instalacji służących do przygotowania gazu generatorowego jest już na ukończeniu.

Daleko posunięty jest również montaż maszyn i rurociągów w oddziałach, w których gaz poddawany będzie oczyszczaniu a następnie konwersji i sprężaniu. Z zapalem pracują przy montażu sprawnych turbosprężarek o wysokiej mocy czeszy specjaliści współzawodniczący z brygadami polskimi wykonującymi inne części aparatury.

Do najbardziej zaawansowanych w budowie należy oddział syntezy amoniaku, gdzie gotowe są już piece kontaktowe i odbywają się próby działania urządzeń.

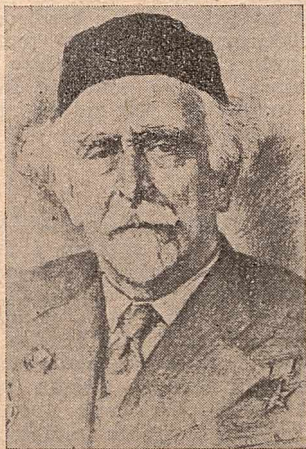
KRONIKA ZAGRANICZNA

31 lipca 1953 roku zmarł wybitny uczony radziecki, Bohater Pracy Socjalistycznej, członek Akademii Nauk ZSRR N. D. Zielinski. Urodził się 6 lutego 1861 roku w Tyraspolu i kształcił się na uniwersytecie w Odesie, gdzie nauczycielami jego byli wybitni uczeni radzieccy, jak A. D. Kowalewski i I. I. Miecznikow.

W wieku lat 28 N. D. Zielinski był już wybitnym naukowcem i w r. 1893 został profesorem chemii organicznej i analitycznej na Uniwersytecie Moskiewskim. W tym okresie rozpracował Zielinski nowy bardzo ważny dział naukowy — chemię nafty.

Gdy podczas wojny 1915 r. zostały przez Niemców zastosowane gazy trujące, Zielinski przeprowadził badania użycia węgla aktywowanego jako uniwersalnego pochłaniacza gazowego i wynalazł pierwszą maskę przeciwgazową.

Cechą charakterystyczną działalności naukowej N. D. Zielinskiego jest ścisły związek pomiędzy badaniami teoretycznymi i najbardziej aktualnymi potrzebami Związku Radzieckiego. Kiedy wzrosło np. w Związku Radzieckim zapotrzebowanie na benzynę, Zielinski opracował nowy sposób otrzymywania benzyny z zapasów mazutu i oleju solarowego znajdujących się na terenie centralnych okręgów kraju.



N. D. ZIELINSKI

N. D. Zielinski jest uczonym o wielkim rozmachu i głębi. W wielu dziedzinach chemii organicznej przeprowadził Zielinski oryginalne badania. W szczególności wiele pracy poświęcił Zielinski badaniom struktury białka — zagadnieniu

Obecnie wysiłki załóg budowlanych koncentrują się na przyspieszeniu prac w oddziale kwasu siarkowego i saletrza. Rozpoczęcie rozruchu całych zakładów zależy od terminu wykonania fundamentów pod maszyny w oddziale saletrza oraz przyspieszenia prac przy budowie magazynu centralnego.

Zakłady w Kędzierzynie będą jednymi z najnowocześniejszych obiektów naszego przemysłu chemicznego. Ze szczególną troską o jak najlepsze warunki pracy dla robotników zaprojektowane zostały urządzenia, które zapewnią całkowite odpylanie i oczyszczanie powietrza w halach produkcyjnych, ogrzewanie hal itp.

Z TOMASZOWSKICH ZAKŁADÓW WŁÓKIEŃ SZTUCZNYCH

Ogólnopolskie międzyzakładowe współzawodnictwo zakładów podległych MPChem zakończyło się w II kwartale rb. zwycięstwem Tomaszowskich Zakładów Włókien Sztucznych. Załozce tych zakładów, która zdobyła na własność dwa sztandary współzawodnictwa ufundowane przez Zarz. Gł. Zw. Zaw. Prac. Przem. Chemicznego, za najlepsze osiągnięcia w branży włókien sztucznych, przyznano obecnie najwyższe odznaczenie — tytuł najlepszej załogi w polskim przemyśle chemicznym, sztandar przechodni Centralnej Rady Związków Zawodowych oraz premię pieniężną w kwocie zł 60 000.

Na uroczystość wręczenia sztandaru CRZZ przybyli wice-minister przemysłu chemicznego Drożdż oraz przedstawiciele CRZZ, KW PZPR, Zarz. Gł. Zw. Zaw. Chemiczów oraz ORZZ.

tak istotnemu dla zrozumienia podstawowych funkcji żywego organizmu. Należy zaznaczyć, że badania Zielinskiego w kardynalny sposób zmieniły poglądy chemików dotyczące struktury białka. Z innych dziedzin Zielinski zajmował się wszechstronnie katalizą. Jemu zawdzięczamy poza tym reakcję aromatyzacji węglowodorów parafinowych.

Zielinski stworzył największą w Związku Radzieckim szkołę badaczy - chemików. Liczni z jego uczniów są rzeczywistymi członkami Akademii Nauk ZSRR.

Poza pracą naukową i dydaktyczną wiele czasu poświęcił N. D. Zielinski pracy społecznej. Był członkiem i kierownikiem wielu towarzystw naukowych, między innymi prezesem Towarzystwa Badaczy Przyrody, jednym z organizatorów i kierownikiem Wszechrosyjskiego Towarzystwa Chemicznego im. - D. I. Mendelejewa.

N. D. Zielinski zawsze miał wiele zrozumienia dla spraw młodzieży. Brał np. czynny udział w organizowaniu uniwersytetu robotniczego przy Uniwersytecie Moskiewskim. „Zwracając się do młodzieży w roku 1951 Zielinski pisał: „Droga do komunizmu jest drogą naprzód, jest wzbogaceniem swojej wiedzy, doskonaleniem swoich umiejętności. Odważnie rywalizujcie w pracy. Powodzenie jednego człowieka podnosi w Związku Radzieckim na wyższy poziom twórczą pracę innych. Wielkich rzeczy można dokonać tylko wspólnie. Walczyć o nowe nie można w pojedynkę. Uczcie się u lepszych. Obserwujcie rozwój wszystkiego nowego w nauce i technice”

Prezydium Akademii Nauk ZSRR przyznało w r. 1952 następujące premie im. D. I. Mendelejewa Premię 20 000 rubli otrzymali: członek korespondent A. Nauk G. W. Akimow (zmarł w styczniu rb.), kandydat nauk technicznych E. N. Paleolog i kandydat nauk technicznych G. B. Klark — za cykl prac nad elektrochemią powłok ochronnych na metalach. Premie po 10 000 rubli otrzymali: 1) doktor nauk technicznych G. S. Żdanow i kandydat nauk technicznych Z. W. Zwonkova — za prace z zakresu krystalochemii metali, 2) doktor nauk matematyczno-fizycznych A. B. Nałbandjan i kandydat nauk matematyczno-fizycznych W. W. Wojewodski — za badania nad mechanizmem utleniania i spalania wodoru oraz 3) doktor nauk chemicznych A. N. Rubinsztejn — za pracę o strukturze fizycznej i własnościach katalizatorów reakcji organicznych.

Na posiedzeniu w Amerykańskim Instytucie Żelaza i Stali w Nowym Jorku w maju rb. J. Chipman z Instytutu Technologii w Massachusetts stwierdził, że wyniki badań ra-

dzieckich ogłoszone na konferencji metalurgów-naukowców w Moskwie w r. 1949 świadczą o tym, że w dziedzinie opanowania fizykochemicznych problemów w produkcji stali Związek Radziecki co najmniej o 4 lata wyprzedził USA. Wg sprawozdania Chipmana w konferencji brało udział 292 delegatów i wygłoszono 22 referaty, wszystkie o wysokim poziomie. J. Chipman zwraca specjalnie uwagę na referat Jawowskiego, który zajmuje się rozpuszczalnością wodoru i azotu w zasadowych i kwaśnych szlakach ze stalowni. Jawowski dochodzi do ciekawych i śmiałych wniosków, nie przeczuwanych dotąd w Ameryce, co do formy występowania w tych szlakach wodoru.

* * *

Przewodniczący Akademii Nauk ZSRR A. Niesmiejjanow w artykule ogłoszonym wraz z A. Topcziejewem w czasopiśmie „Komunist” (czerwiec 1953) mówi o roli i zadaniach nauk przyrodniczych i technicznych w piątej pięcioletce. Zadaniem naukowców jest rozwiązywanie problemów teoretycznych, stała modernizacja teorii naukowych, szybki postęp w opracowywaniu nowych metod badań naukowych i stałe wprowadzanie do przemysłu rezultatów tych badań. Podkreślając specjalną wagę badań w niektórych dziedzinach artykuł zwraca uwagę na rezultaty już osiągnięte w dziedzinie stosowania wskaźników promieniotwórczych. W ZSRR w instytucie biologicznym i instytucie fizjologii roślin metodą wskaźników promieniotwórczych dowiedziono, że roślina, oprócz asymilacji CO_2 z powietrza poprzez swe części zielone, przyswaja dodatkowo kwas węglowy i jego sole za pośrednictwem korzeni oraz znalaziono, że w procesie fotosyntezy w roślinach obok węglowodanów wytwarzane są również białka. Wielkie są również osiągnięcia nauki ZSRR w stosowaniu pierwiastków promieniotwórczych przy badaniu stopnia zużycia maszyn oraz w metalurgii. Jako wspaniały przykład współpracy nauki z techniką, autorzy cytują badania S. I. Wawilowa i jego uczniów w dziedzinie luminiscencji. Metoda wypracowana przez tych badaczy znajduje w Związku Radzieckim szerokie zastosowanie przy poszukiwaniu ropy i innych cennych kopalin, których obecności nie można ujawnić innymi metodami, a także jest stosowana do wykrywania najdrobniejszych niedokładności czy skaz w wyrobach metalowych. Autorzy artykułu stawiają również zarzuty, krytykując występujący czasem niedostatek ścisłego kontaktu nauki z przemysłem, nie zawsze prawidłowy rozdział pracy między poszczególnymi instytutami Akademii Nauk, co może prowadzić do dublowania prac. Uważają oni, że wysiłki naukowe powinny skoncentrować się jeszcze bardziej na rozwiązywaniu tak zasadniczych problemów teoretycznych, jak np. budowa chemiczna czy kinetyka reakcji chemicznych. Jako zadania specjalne dla chemików-naukowców związane z bieżącą pięcioletką autorzy uważają: 1) Ugruntowanie i opracowanie podstaw jak najpełniejszej przeróbki wszystkich produktów naftowych na wysokowartościowe paliwa i inne produkty chemiczne, danie krajowi schematów procesów technologicznych otrzymywania tych produktów. 2) Daleko posunięte rozwinięcie szybkościowych i automatycznych metod analizy chemicznej. 3) Przygotowywanie odpornych na działanie wysokiej temperatury i chemikaliów tworzyw do budowy aparatury, termoodpornych kaucuków syntetycznych, olejów oraz szkła organicznych. 4) Rozszerzenie i ulepszenie technologii kompletnego wyzyskania gazu naturalnego i węgla jako surowców chemicznych wraz z opracowaniem teorii kinetyki reakcji w stanie gazowym i ciekłym oraz metod prowadzenia reakcji łańcuchowych. 5) Dalszy rozwój chemii związków wielko-cząsteczkowych, tworzenie nowych materiałów chemicznych o zadanych własnościach. 6) Zagadnienie wykorzystania surowców pochodzenia roślinnego. Otrzymywanie ulepszonych sposobami celulozy, glikozy, alkoholu i tworzyw celulozowych. Wykorzystanie w charakterze surowca chemicznego wodorostów morskich, odpadków roślinnych. Produkcja antybiotyków, witamin, hormonów z krajowych surowców.

* * *

W Czechosłowacji przyznano w r. następujące nagrody państwowe. W zakresie nauk przyrodniczych: Nagroda I stopnia (zespołowa): członek Akademii Franciszek Šorm, dr inż. Jerzy Sicher, dr inż. Jerzy Gut i inż. Miroslav Svoboda — za prace badawcze w dziedzinie antybiotyków. Nagroda II stopnia (zespołowa): dr inż. Włodzimierz Bazant,

dr inż. Jerzy Rathouský, dr inż. Wacław Chvolovsky, i inż. Miroslav Vavrussek — za prace przy produkcji związków krzemooorganicznych. Nagroda III stopnia: doc. dr Rudolf Příbil — za prace w dziedzinie nowych przyspieszonych metod analitycznych. W dziedzinie postępu technicznego: I nagrodę przyznano zespołowi: dr inż. Rudolf Smrzow, inż. Viliam Tichý i inż. Jaroslav Auerhahn — za opracowanie produkcyjnych metod ciągłych, zwłaszcza dla DDT i innych insektycydów. Nagroda II stopnia — dr inż. Zdenko Budosinski — za opracowanie produkcji witaminy B₁ i sulfometylopirymidyny oraz dr inż. Helmut Weber — za opracowanie zagadnienia produkcji żywic syntetycznych z krajowych surowców.

* * *

Dostarczanie do gleby potrzebnych ilości śladowych takich pierwiastków, jak miedź, kobalt, molibden jest trudne a przedozowanie może być niebezpieczne. Od dawna znany był fakt, że korzonki włoskowate roślin przylegają ściśle do prawie nierozpuszczalnych ziarenek żwiru i dowiedziono eksperymentalnie, że korzonki te są zdolne do adsorbowania w sposób dotąd niewyjaśniony pokarmów a specjalnie pierwiastków śladowych z tych prawie nierozpuszczalnych cząstek. Hodowano równolegle rośliny z jednej strony na podobnym do porcelany żwirze prawie nierozpuszczalnym, ale z domieszką śladowych ilości wyżej wymienionych pierwiastków, z drugiej — na piasku kwarcowym. Oba doświadczalnym hodowcom dawano ten sam roztwór z pożywkami, w których pierwiastki śladowe nie występowały. Po krótkim czasie rośliny hodowane na piasku kwarcowym wykazywały objawy braku pierwiastków śladowych. Sztuczny żwir zawierający śladowe ilości koniecznych roślinom metali produkuje się już obecnie. Ponieważ jest on bardzo słabo rozpuszczalny, nie ma obawy wprowadzenia do gleby toksycznych ilości tych metali.

* * *

Udało się otrzymać krzem w stanie tak czystym, że zanieczyszczenia jego są określane w częściach na miliard. Analiza spektrochemiczna nie jest dość dokładna w tym wypadku tak, że jakość tego krzemu musi być określana pośrednio. Produkt ten ma być tani i spodziewane jest, że zastąpi on kosztowny i rzadki german w produkcji elektrycznych urządzeń prostowniczych i w przenośnikach elektronowych, zwłaszcza, że przewyższa german wytrzymałością.

* * *

Wobec odczuwanego od dawna braku precyzyjnych przyrządów do mierzenia temperatur rzędu 2000°, wielkie zainteresowanie budzą próby nad termometrem będącym detektorem dźwięków składającym się z cienkiej nici platynowej. Termometr ten porównywuje dźwięki wywoływane przez dwa przewodniki, z których jeden utrzymywany jest w ściśle określonej temperaturze. Dźwięki w obu niciach wywoływane są przez ruch elektronów. Napięcie wywołane przez elektrony uwolnione przez ogrzewanie jest rzędu milionowych części wolta, należy je więc wzmocnić w skali nadającej się do pomiaru. Różnica intensywności dźwięków (napięcia) jest miarą pozwalającą na ocenę temperatury obiektu.

* * *

Opracowano nową metodę krakowania (A. Pacault i G. Sauret) takich produktów, jak celuloza i drewno. Temperatura procesu nie przekracza 100°C. Materiał poddawany jest okresowo w poszczególnych miejscach działaniu niewielkich łuków elektrycznych, które podnoszą miejscowo na krótki okres czasu temperaturę bardzo wysoko. Chłodzenie jest raptowne, a produkty stygną momentalnie, dzięki temu, że temperatura całego układu nie jest wyższa niż punkt wrzenia wody. Stosowany aparat jest stosunkowo nieskomplikowany. Surowiec umieszcza się między dolną elektrodą stałą, a górną — ruchomą. Różnica potencjałów może być zmieniana w granicach 0-25 V. Niewielkie łuki powstające między górną elektrodą a surowcem powodują wydzielanie gazów, które momentalnie wchodzi w kontakt ze środowiskiem o stosunkowo niskiej temperaturze (poniżej 100°C). Gazy przeprowadzane są następnie do jeszcze niższej temperatury w chłodnicy, a stamtąd do gazomierza. Elektrody umieszczone są wew-

natrz reaktora o trzech otworach: (1) wylot gazów, (2) otwór dla termopary do pomiaru temperatury i (3) otwór dla wprowadzenia strumienia azotu usuwającego powietrze z aparatury. Gazomierz powoduje niewielką próżnię w układzie, skutkiem czego gazy są zasycane w miarę powstawania. Skład otrzymanego gazu jest zasadniczo podobny do otrzymanego w drodze pirogenacji. Objętość gazów jednak dla tej samej ilości substancji wyjściowej jest 4-5-krotnie większa. Pary wodnej i smół praktycznie nie ma w produktach (0,5-2%). Nowa metoda pozwala na lepszą kontrolę mechanizmu reakcji i określenie I stadium pirogenacji. Pozwala również na syntezę produktów, które są jedynie trwałe w niższych temperaturach. Reakcje ułatwiają chwilowo powstające wysokie temperatury, a szybkie chłodzenie zapobiega rozkładowi produktów. Dotychczasowe wyniki otrzymane tą metodą są zachęcające.

* * *

Oczyszczanie wody przez chlorowanie stosowane jest od dawna, parę lat temu wprowadzono bromowanie basenów pływackich ze względu na większą łatwość manipulowania ciekłymi chlorowcem. Pierwsze próby z jodem znane są z okresu I wojny, kiedy armia francuska stosowała tabletki z jodków i jodanów do dezynfekcji wody. Skuteczność tych pastylek była ograniczona ze względu na potrzebę kwasu dla uwolnienia jodu, a w każdym razie reakcja była powolna. Nowe badania w tym kierunku doprowadziły do produkcji tabletek opartych na rozpuszczalnych w wodzie polijodkach. Najlepsze rezultaty otrzymano stosując hydroperjodek tetraglicyny. Tabletki obciążone są pirofosforanem dwusodowym. Zaletą stosowania jodu do dezynfekcji wody jest większe uniezależnienie od pH wody, temperatury i czasu.

* * *

Zwolennicy fluorowania wody do picia w miastach twierdzą, że w emalii i dentynie zębów ludzi mieszkających tam, gdzie woda zawiera stosunkowo dużo fluoru, zawartość fluoru jest wysoka i zęby są trwalsze. W skład emalii i dentyny wchodzi apatyt. Apatytem kopalnym zawartość fluoru nadaje postać nierozpuszczalną i dopiero działanie

kwasów lub ogrzewanie usuwa fluor i przeprowadza apatyty w nawozy rozpuszczalne w 2% kwasie cytrynowym. W podobny sposób większa zawartość fluoru w apatycie zębów utrudnia rozpuszczanie się ich w kwasach wytwarzanych w ustach przez fermentację węglowodanów i ma zapobiegać próchnicy.

* * *

Przeprowadzono badania nad naświetlaniem pierwiastkami promieniotwórczymi różnych polimerów. Takie produkty, jak polistyren, poliestry, nylon, polietylen, kauczuki naturalne i syntetyczne, estry poliakrylowe pod wpływem tego naświetlenia uzyskują wiązania poprzeczne. Inne — jak polimery winylowe, celuloza, poliizobutylen — ulegają degradacji. Produkty o wiązaniach poprzecznych tracą rozpuszczalność, wykazują zwiększoną wytrzymałość i większą elastyczność.

* * *

Uwodornianie syntetycznych elastomerów takich, jak polibutadien lub kopolimery butadienu z różnymi związkami winylowymi, daje grupę żywic termoplastycznych o ciekawych własnościach. Produkty te przypominają polietylen, ale są na ogół bardziej elastyczne, zwłaszcza przy bardzo niskich temperaturach. Nawet pod wpływem silnego uderzenia nie rozpryskują się w tych temperaturach i nie są kruche, chociaż bardzo twarde (specjalnie uwodorniony polibutadien). Uwodornienie można doprowadzić do pożądanego stopnia w zależności od pożądanych własności. Przeważnie stosuje się stopień nienasycenia 5-30% w stosunku do wyjściowego. Wyższy stopień nienasycenia może wpływać niekorzystnie na wulkanizację produktu.

* * *

Nowy „zimny” kauczuk syntetyczny „Chemigum SL” otrzymuje się z etylenu, glikolu propylenowego i kwasu adypinowego przez działanie izocyjanianu. Szczegółów procesu nie ujawniono. Nowy produkt ma mieć dwukrotnie większą wytrzymałość na ścieranie i 50-100% wyższą na rozciąganie niż inne syntetyczne kauczuki. Wysoka jest również jego odporność na utlenianie i działanie olejów. Nie wymaga przyspieszaczy, wulkanizatorów i sadzy.

LISTY DO REDAKCJI

Zawartość $MgCO_3$ w wapniaku używanym do saletrzaku.

Chemicy naszego przemysłu azotowego od lat twardo stoją na stanowisku, że zawartość $MgCO_3$ w kamieniu używanym do produkcji saletrzaku nie powinna przekroczyć 0,5% w przeliczeniu na MgO . Większa zawartość węgla magnezowego powoduje bowiem rozkład azotanu amonu i w konsekwencji tracimy pewne ilości amoniaku. Jest rzeczą ciekawą, że nie można znaleźć żadnej informacji w literaturze technicznej światowej, która by potwierdziła pogląd naszych chemików. Pogląd ten jest zresztą w sprzeczności z rezultatami moich badań, z których wynika, że związki magnezu rozkładają o wiele wolniej sole amonowe niż związki wapnia. Badania moje, o których pisałem w artykule ogłoszonym w „Przemśle Chemicznym” (28)5, 482, (1949), były zresztą tylko

potwierdzeniem obserwacji dokonanych przez Solvaya, który zrezygnował z prób zastoscwania dolomitu do regeneracji amoniaku z chlorku amonu właśnie z powodu zbyt powolnego rozkładu chlorku amonu przez $Mg(OH)_2$.

O ile mi wiadomo, za granicą stosuje się często do saletrzaku dolomit z zawartością MgO przekraczającą dwadzieścia procent, zwłaszcza od czasu, gdy stwierdzono wartość pierwiastka Mg dla gleby. Zdaniem moim chemicy nasi powinni poddać rewizji swoje dotychczasowe stanowisko, albo przytoczyć bardziej przekonujące argumenty, że do rozcieńczania saletrzaku bezwzględnie konieczny jest bardzo wysokiej czystości wapniak.

M. Axt

Dyrektor Departamentu Techniki MPChem

KOMUNIKAT

Podkomisja Aparatury Pomiarowej SITP Chem zawiadamia, że z końcem br. przewiduje się zorganizowanie otwartego zebrania dyskusyjnego na temat:

„Organizacja gospodarki pomiarowej na zakładzie chemicznym”. Podstawą zebrania będzie referat kol. mgr inż. Zarębskiego Henryka, drukowany w „Chemiku” (Nr 4/53), koreferat wygłosi kol. mgr inż. Heller Kazimierz, po czym odbędzie się dyskusja.

Na początku 1954 roku przewiduje się drugie zebranie dyskusyjne na temat: „Szkolenie kadr inżynierów i techników dla celów pomiarowych”.

Podstawą dyskusji będzie referat kol. mgr inż. Hellera Kazimierza, wygłoszony na sesji naukowej Politechniki

Wrocławskiej, koreferat wygłosił kol. mgr inż. Krzetuski Artur.

Podkomisja czyni starania o udostępnienie referatu kol. mgr inż. Hellera szerszemu ogółowi kolegów.

Podkomisja prosi o możliwie wszechstronne przygotowanie się do dyskusji, specjalnie ważne będzie upowszechnienie istniejących już form organizacyjnych i stylu pracy, które zdały egzamin w ciągu dłuższej praktyki.

Pożądane będą również dane zebrane z literatury zagranicznej, zwłaszcza państw przodujących w tej dziedzinie.

Zainteresowani mogą się zwracać po dalsze informacje do Podkomisji Aparatury Pomiarowej SITP Chem, Gliwice, Zwycięstwa 21, pok. 511.

Warunki prenumeraty czasopism technicznych na rok 1954

Administracja Czasopism Technicznych Naczelnej Organizacji Technicznej
Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Wydawnictwa Komunikacyjne i Filmowa
Agencja Wydawnicza wprowadzają następujące warunki prenumeraty
czasopism technicznych na rok 1954.

I p.	Nazwa czasopisma	A b o n a m e n t					
		Opłata normalna			Opłata ulgowa		
		roczna	pół- roczna	kwart- alna	roczna	pół- roczna	kwart- alna
1	2	3	4	5	6	7	8

CZASOPISMA NAUKOWO-TECHNICZNE

1.	Architektura	180,—	90,—	45,—	90,—	45,—	22,50
2.	Budownictwo Przemysłowe	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
3.	Gazeta Cukrownicza	54,—	27,—	13,50	36,—	18,—	9,—
4.	Gaz, Woda i Techn. Sanit.	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
5.	Gospodarka Wodna	96,—	48,—	24,—	54,—	27,—	13,50
6.	Gospodarka Ciepła (dwumiesięcznik)	48,—	24,—	—	—	—	—
7.	Inżynieria i Budownictwo	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
8.	Materiały Budowlane	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
9.	Odzież	54,—	27,—	13,50	—	—	—
10.	Ochrona Pracy	72,—	36,—	18,—	—	—	—
11.	Poliografia (dwumiesięcznik)	36,—	18,—	—	18,—	9,—	—
12.	Przegląd Budowlany	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
13.	Przegląd Elektrotechn.	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
14.	Przegląd Geodezyjny	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
15.	Przegląd Mechaniczny	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
16.	Przegląd Papierniczy	60,—	30,—	15,—	36,—	18,—	9,—
17.	Przegląd Skórzany	60,—	30,—	15,—	36,—	18,—	9,—
18.	Przegląd Spawalnictwa	54,—	27,—	13,50	36,—	18,—	9,—
19.	Przemysł Chemiczny	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
20.	Przegląd Techniczny	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
21.	Przegląd Telekomunik.	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
22.	Przemysł Drzewny	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
23.	Przemysł Rolny i Spoż.	90,—	45,—	22,50	54,—	27,—	13,50
24.	Przemysł Włókienniczy	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
25.	Szkło i Ceramika	54,—	27,—	13,50	36,—	18,—	9,—
26.	Technika Lotnicza (dwumiesięcznik)	54,—	27,—	—	36,—	18,—	—
27.	Technika Motoryzacyjna	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
28.	Cement, Wapno, Gips	54,—	27,—	13,50	36,—	18,—	9,—
29.	Drogoznictwo	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
30.	Energetyka (dwumiesięcznik)	72,—	36,—	—	36,—	18,—	—
31.	Hutnictwo	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
32.	Nafta	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—
33.	Przegląd Górniczy	108,—	54,—	27,—	54,—	27,—	13,50
34.	Przegląd Odlewnictwa	72,—	36,—	18,—	36,—	18,—	9,—

CZASOPISMA POPULARNO-TECHNICZNE

35.	Chemicz	54,—	27,—	13,50	18,—	9,—	4,50
36.	Horyzonty Techniki	36,—	18,—	9,—	—	—	—
37.	Mechanik	108,—	54,—	27,—	36,—	18,—	9,—
38.	Motoryzacja	60,—	30,—	15,—	18,—	9,—	4,50
39.	Technik Przem. Spożywc.	36,—	18,—	9,—	—	—	—
40.	Gospodarka Węglowa	36,—	18,—	9,—	—	—	—
41.	Wiadomości Elektrotechn.	36,—	18,—	9,—	18,—	9,—	4,50
42.	Wiadomości Telekomunik.	36,—	18,—	9,—	18,—	9,—	4,50
43.	Wiadomości Górnicze	54,—	27,—	13,50	18,—	9,—	4,50
44.	Wiadomości Hutnicze	54,—	27,—	13,50	18,—	9,—	4,50
45.	Włókiennictwo	36,—	18,—	9,—	—	—	—
46.	Kinotechnik	36,—	18,—	9,—	—	—	—

Przy czasopismach: „Technik Przemysłu Spożywczego”, „Horyzonty Techniki”, „Włókiennictwo”, „Odzież”, „Ochrona Pracy”, „Gospodarka Ciepła”, „Gospodarka Węglowa” i „Kinotechnik” — ze względu na niskie ceny obowiązuje tylko prenumerata normalna.

„Rewa” 15.000. Zam. 1153/53. 3.10.53.

PRENUMERATA NORMALNA

Zgłoszenia na prenumeratę normalną na rok 1954 przyjmują wyłącznie urzędy pocztowe oraz listonosze miejscy i wiejscy.

Termin zgłaszania prenumeraty normalnej na okres kwartalny, półroczny lub roczny upływa z dniem 10 każdego miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

PRENUMERATA ULGOWA

A. CZASOPISMA NAUKOWO-TECHNICZNE

Z prenumeraty ulgowej czasopism naukowo-technicznych na rok 1954 korzystać mogą jedynie:

- 1) członkowie stowarzyszeń naukowo-technicznych zrzeszonych w NOT
- 2) członkowie Klubów Techniki i Racjonalizacji
- 3) studenci szkół wyższych

B. CZASOPISMA POPULARNO-TECHNICZNE

Z prenumeraty ulgowej czasopism popularno-technicznych na rok 1954 korzystać mogą:

- 1) członkowie stowarzyszeń naukowo-technicznych
- 2) członkowie Klubów Techniki i Racjonalizacji
- 3) studenci szkół wyższych
- 4) uczniowie szkół zawodowych.

Sposób zamawiania prenumeraty ulgowej.

Zamówienia na prenumeratę ulgową powinny być sporządzone zbiorowo — nie imiennie, lecz ilościowo — na każdy tytuł czasopisma oddzielnie, nie mniej niż 5 egzemplarzy każdego tytułu.

Zamówienia te łączą się z należnością przyjmować będą koła zakładowe, a od członków nie zrzeszonych w kołach — oddziały stowarzyszeń naukowo-technicznych, przekazując je w odpowiednich terminach bezpośrednio do PPK „Ruch” w Warszawie, Stalagrodzie lub w Łodzi, w zależności od miejsca wychodzenia czasopisma.

Analogiczny tryb postępowania obowiązuje studentów i uczniów szkół zawodowych z tym, iż na uczelniach prenumeratę przyjmować będą koła naukowe uczelni, a w szkołach zawodowych — dyrekcja szkół.

Terminy składania zgłoszeń na prenumeratę ulgową.

Nieprzekraczalny termin przekazania zamówień i należności do PPK „Ruch” na I kwartał 1954 r. przez koła zakładowe, oddziały stowarzyszeń naukowo-technicznych, koła naukowe uczelni i dyrekcje szkół — upływa 1 grudnia 1953 r. (obowiązuje data stempla pocztowego).

Zamówienia na następne kwartały 1954 r. należy zgłaszać w terminach:

- II kwartał — do 1 marca 1954 r.
- III „ — „ 1 czerwca 1954 r.
- IV „ — „ 1 września 1954 r.

Należność za prenumeratę zbiorową, ulgową lub normalną dla czasopism nie mających ceny ulgowej należy wpłacać na następujące konta:

- dla czasopism poz. od 1 do 8
- „ 10 „ 15
- „ 18 „ 23
- „ 25 „ 27, 29, 36, 37, 38, 39, 41,
- 42 i 46

PPK „Ruch”, Warszawa, Centralna Ekspedycja, ul. Srebrna 12 konto PKO Nr I-14000/110;

dla czasopism poz. 9, 16, 17, 24 i 45 Oddział PPK „Ruch” w Łodzi, konto PKO nr VII-9907/110

dla czasopism poz. 28 i od 30 do 35 oraz poz. 40, 43 i 44, Oddział PPK „Ruch” Stalagrodzie, konto PKO nr III-17763/110.

