

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (33) X

NR 2

LUTY 1954

TRESC:

	Str.		Str.
Sprawozdanie z Krajowej Narady Aktywu Partyjno-Gospodarczego Przemysłu Chemicznego	61	S. Skalska — Oznaczanie dużych zawartości krzemu metodą mikrofotometrycznej szerokości linii spektralnych	90
M. Lenartowski — U progu pięciolatki	64	St. Tuszyńska, K. Myszkowska, W. Woźniak i K. Lewandowska — Oznaczanie kwasu foliowego przy pomocy Streptococcus Faecalis R.	93
A. Krause, St. Kotkowski i M. Mieżyński — Siarczki cynku jako katalizatory w procesie rozkładu wody utlenionej	66	A. Piotrowska — Dlaczego ultradźwięki nie znajdują szerszego zastosowania w produkcji przemysłowej	96
St. Minc, i L. Stolarczyk — Badanie korozji elektrochemicznej w cieczach o niskich stałych dielektrycznych	69	E. Trepka — Osiągnięcia światowego przemysłu chemicznego	99
K. Kalinowski — Kulometryczne oznaczanie hydrazynu kwasu izonikotynowego za pomocą elektrochemicznego utleniania chlorem	73	R. Sierbin — Celosolw — monoetylowy eter glikolu etylenowego	103
H. Jodko — Inhibitory korozji stali w środowisku kwasu siarkowego i kwasu solnego	75	BIULETYN INFORMACYJNY Komisji Normatywów Projektowania MPChem	107
J. Ciborowski i T. Czarnota — Badania nad kalcynacją dwuwęglanu sodu metodą fluidyzacji (Komunikat wstępny)	81	Normy PKN	108
J. Ciborowski i T. Czarnota — Badania nad kalcynacją węglanów metodą fluidyzacji (Komunikat wstępny)	81	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
A. Basiński i A. Wilmańska — Wpływ elektrolitów na sorpcję kwasu siarkowego przez mączkę ziemniaczaną	82	J. Młodecka — Oznaczanie fluorku sodowego, dwunitrofenolu i α -nitronaftalenu w preparatach grzybobójczych stosowanych do impregnacji drewna	109
T. B. Kozłowski — Szybkość dializy elektrolitów przez błony celulozowe	85	ZE ŚWIATA	112
A. Chwistek — Otrzymywanie podtlenu azotu drogą termicznego rozkładu saletry amonowej	87	KRONIKA	113
		Pamięci mgr inż. Stanisława Weina	120
		BIBLIOGRAFIA	



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	Стр.		
Отчет по Местному Совещанию Хозяйственно-Партийного Актива Химической Промышленности . . .	61	Economic Conference of Polish Chemical Industry . . .	61
М. Ленартовский На пороге пятилетнего плана . . .	64	On the Threshold of the 5-Years Plan — by M. Lenartowski . . .	64
А. Краузе, Ст. Котковский и М. Межинский — Сульфиды цинка как катализаторы в процессе распада раствора перекиси водорода . . .	66	Zink Sulphides in the Process of Decomposition of Hydrogen Peroxide Solution — by A. Krause, St. Kotkowski and M. Mieżyński . . .	66
Ст. Минц и Л. Столярчик — Исследование электрохимической коррозии в жидкостях с небольшими диэлектрическими постоянными . . .	69	Investigation of Electrochemical Corrosion in Liquids of Low Dielectric Constants — by St. Minic and L. Stolarczyk . . .	69
К. Калиновский — Кулометрическое определение гидразида изоникотиновой кислоты при помощи электрохимического окисления хлором . . .	73	Coulometric Determination of Isonicotinic Acid Hydrazide by Electrochemical Oxidation with Chlorine — by K. Kalinowski . . .	73
Г. Иодко — Коррозионные ингибиторы стали в среде серной и соляной кислот . . .	75	Corrosion Inhibitors of Steel in Sulphuric and Hydrochloric Acids — by H. Jodko . . .	75
Я. Циборовский и Т. Чарнота — Исследования кальцинирования бикарбоната натрия в кипящем слое . . .	81	Investigation of Calcination of Sodium Bicarbonate by Fluidization — by J. Ciborowski and T. Czarnota . . .	81
Я. Циборовский и Т. Чарнота — Исследования кальцинирования карбонатов в кипящем слое . . .	81	Investigation of Calcination of Carbonates by Fluidization — by J. Ciborowski and T. Czarnota . . .	81
А. Басинский и А. Вильманская — Влияние электролитов на сорбцию сернистой кислоты картофельным крахмалом . . .	82	Influence of Electrolytes on the Adsorption of Sulphurous Acid by Potato Starch — by A. Basiński and A. Wilmańska . . .	82
Т. Б. Козловский — Скорость диализа электролитов через целлюлозные мембраны . . .	85	The rate of Dialysis of Electrolytes through Cellulose Membrane — by T. B. Kozłowski . . .	85
А. Хвистэк — Получение закиси азота путем термического распада аммиачной селитры . . .	87	Preparation of Nitrous Oxide by Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate — by A. Chwistek . . .	87
С. Скальская — Определение больших количеств кремния по микрофотометрическому методу „ширины линий” . . .	90	Determination of Large Content of Silicium by Line-Width Method of Spectrophotometric Analysis — by S. Skalska . . .	90
Ст. Тушинская, К. Мышковская, В. Возняк и К. Левандовская — Определение фолевой кислоты при помощи Streptococcus Faecalis R. . .	93	Determination of Folic Acid by Using Streptococcus Faecalis R. — St. Tuszyńska, K. Myszkowska, W. Woźniak and K. Lewandowska . . .	93
А. Петровская — Почему ультразвуки не нашли более широкого применения в промышленности? . . .	96	Why Ultrasound Does not Find Wider Industrial Application — by A. Piotrowska . . .	96
Э. Трэнк — Достижения мировой химической промышленности . . .	99	Recent Progress in World Chemical Industry — by E. Trepka . . .	99
Р. Сербин — Целосольв — моноэтиловый эфир этиленгликоля . . .	103	„Celosolv” — Monoethylether of Ethylene Glycol — by R. Sierbin . . .	103
		INFORMATION BULLETIN of the Commission of Design Standards of the Ministry of Chemical Industry . . .	107
БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ		BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	
Я. Млодецкая — Определение фторида натрия, динитрофенола и α -нитронафталина в фунгицидах применяемых для импрегнирования древесины . . .	109	Determination of Sodium Fluoride, Dinitrophenol and α -Nitronaphtalene in Fungicide-Compositions Used to Impregnate Wood — by J. Młodecka . . .	109
ЗА РУБЕЖОМ . . .	112	FROM THE WORLD . . .	109
ХРОНИКА . . .	113	CHRONICLE . . .	113
БИБЛИОГРАФИЯ.		BIBLIOGRAPHY	

Prenumerata roczna 108— zł, $\frac{1}{2}$ 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, począwszy 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 OGŁOSZEN. Cała strona 1.500.— zł, $\frac{1}{2}$ strony 900.— zł, $\frac{1}{4}$ strony 600.— zł, $\frac{1}{8}$ strony 300.— zł

Nakł. 3050 egz. Obj. ark. druk. 4.25. Papier druk. sat. kl. V, 60 g, 86×122.
Odd. do skład. 30.XII.1953. Podp. do druku 26.II.1954. Druk ukoń. 3.III.1954.
Druk. im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 1549c/53. — 5-B-12219

Sprawozdanie z Krajowej Narady Aktywu Partyjno-Gospodarczego Przemysłu Chemicznego

66.013(438)

W dniu 10.XII.1953 r. odbyła się w Warszawie Krajowa Narada Pracowników Przemysłu Chemicznego w sprawie realizacji wytycznych IX Plenum z udziałem przedstawicieli Rządu i KC PZPR: wicepremiera Jaroszewicza i kier. Wydz. Przem. Ciężkiego KC PZPR tow. Łapoła.

Na obrady, prowadzone pod przewodnictwem zastępcy kier. Wydz. Przem. Ciężkiego KC PZPR tow. Niedźwieckiego, złożył się następujący porządek dzienny:

1) Referat Ministra Przemysłu Chemicznego B. Rumińskiego „O zadaniach przemysłu chemicznego w świetle wytycznych IX Plenum i o sposobie ich realizacji w latach 1954 i 1955”.

2) Dyskusja.

3) Podsumowanie narady.

4) Podjęcie rezolucji.

1. Minister Przemysłu Chemicznego po dokonaniu przeglądu kolejnych (od III) uchwał Plenum KC PZPR i ich kierowniczego znaczenia, jako wytycznych politycznych i gospodarczych dla poszczególnych etapów rozwoju Polski Ludowej, omówił program postawiony przez IX Plenum na tle 10 punktów referatu Przewodniczącego PZPR — tow. B. Bieruta.

W świetle nowych zadań: przejścia „od ofensywy na froncie industrializacji do ofensywy na całym froncie gospodarki narodowej w przemyśle i rolnictwie, w mieście i na wsi” stają przed przemysłem chemicznym nowe poważne zadania, do których wykonania należy zmobilizować się jeszcze przed II Zjazdem Partii, a następnie konsekwentnie realizować na przestrzeni najbliższych lat.

Chemia produkuje artykuły, których ilość i jakość zadecyduje o wykonaniu naszego najbliższego programu politycznego i gospodarczego — w zakresie usunięcia dysproporcji w produkcji rolniczej oraz podniesienia stopy życiowej mas pracujących w mieście i na wsi.

Uchwały IX Plenum i tezy przedjazdowe, powiedział minister Rumiński, wskazują, że przy dalszym szybkim rozwoju produkcji środków chemicznych należy przyspieszyć tempo rozwoju tych gałęzi przemysłu chemicznego, które zaspokajają potrzeby produkcyjne rolnictwa oraz tych gałęzi, od których zależy wzrost produkcji w przemyśle artykułów konsumpcyjnych.

Ważnymi i wielkimi odcinkami frontu, o zdobycie których będzie się głównie biła chemia są:

1. nawozy sztuczne i środki ochrony roślin,
2. włókna sztuczne,
3. masy plastyczne i guma,
4. farmaceutyki.

Ob. Minister przeprowadza ocenę stopnia przygotowania przemysłu chemicznego do wykonania tych zadań i wskazuje wyraźnie, że chemia musi rozpocząć realizację uchwał IX Plenum od przeprowadzenia analizy osiągnięć i wyników wykonania pierwszych czterech lat planu 6-letniego oraz przez

dogłębne poznanie błędów w dotychczasowej działalności resortu, C. Z. i zakładów i zmobilizowanie się do ich usunięcia.

Przemysł chemiczny wykona zadania pierwszych czterech lat planu 6-letniego wg wartości w około 113%, przy czym cyfry wzrostu produkcji do lat poprzednich są imponujące.

Wzrost ten nastąpił w wyniku odbudowy wzgl. budowy kilku nowych, potężnych kombinatów, jak np. Z. Ch. Wizów, Z. Ch. Oświęcim, Z. Wł. Synt. Gorzów, Z. Azotowe Kędzierzyn itp., rekonstrukcji i rozszerzenia zdolności produkcyjnej istniejących zakładów i całych gałęzi przemysłu oraz uruchomienia ponad 150 nowych rodzajów produkcji, wśród których na pierwszym miejscu należy wymienić takie, jak np.: kwas siarkowy z anhydrytu, włókno syntetyczne — steelon, sulfamidy i antybiotyki, szereg ważnych artykułów syntetycznych i mas plastycznych.

Zalogi przemysłu chemicznego stworzyły nowe kuźnie chemii technicznej, które są podwaliną rozwoju całej gospodarki narodowej.

„Nasze załogi, nasz personel techniczny, nasi chemicy mają z czego być dumni” — mówi ob. Minister — „To są owe osiągnięcia i powód do dumy — taka jest prawda”.

W dalszym ciągu referatu ob. Minister przeprowadza głęboką analizę przyczyn niedostatecznego jeszcze, mimo tak imponujących osiągnięć, tempa wzrostu przemysłu chemicznego w porównaniu z rosnącymi potrzebami gospodarki narodowej, czego potwierdzeniem jest niewykonanie w r. 1953 planów wartościowych i planu w szeregu poważnych asortymentów.

Niewykonanie planów i niezrealizowanie zadań ma swe źródło w następujących zasadniczych brakach w pracy przemysłu:

- na odcinku działalności inwestycyjnej,
 - w dziedzinie techniki,
 - w słabości kadr i słabości mobilizacyjnej Ministerstwa.
- Ob. Minister omawia szczegółowo straty w produkcji wynikłe na skutek opóźnień w oddawaniu do użytku obiektów inwestycyjnych, co np. w przemyśle syntezy chemicznej i włókien sztucznych stało się przyczyną załamania planów produkcji. W roku 1954, w którym prace inwestycyjne będą prowadzone szerszym frontem i będą miały jeszcze bardziej decydujące znaczenie, musimy ustrzec się od błędów roku 1953.

W tym celu należy:

- Uznać zabezpieczenie wykonawstwa obiektów inwestycyjnych za najwyższy i najpoważniejszy obowiązek zarówno kierownictwa resortu, jak i centr. zarządów, dyrekcji zakładów i służb inwestycyjnych.

— Wzmocnić dyscyplinę i poczucie odpowiedzialności służb inwestycyjnych oraz pracowników Biprochemu i C. Z. Bud. Z. Chem. za terminowe, jakościowe i ekonomiczne wykonanie projektów, za kontrolę postępu prac budowlano-montażowych oraz za zamówienia i dostawę potrzebnych urządzeń.

— Usprawnić organizację pracy w zakresie: planowania i kontroli harmonogramów robót inwestycyjnych oraz koordynacji działania, poczynwszy od produkcji materiałów aż do oddania obiektu do rozruchu.

— Spowodować należyte skoncentrowanie się Ministerstwa Budownictwa Przemysłowego i Ministerstwa Przemysłu Maszynowego na odcinku dostaw i wykonawstwa inwestycji dla przemysłu chemicznego.

— Budować w sposób najszybszy i najtańszy i zabezpieczać w wyniku inwestycji właściwe efekty produkcyjne.

Poza poważnymi niedociągnięciami na odcinku działalności inwestycyjnej należy podkreślić zaniedbania w konserwowaniu i remontowaniu maszyn i urządzeń, które doprowadziły do awarii i zmniejszenia wydajności produkcyjnej, szczególnie w Z. A. w Tarnowie, w przemyśle włókien sztucznych, farmaceutycznym i innych.

Ustrzegł się w poważnym stopniu od powstawania awarii przemysł kwasu siarkowego i nawozów fosforowych, który zorganizował własną bazę remontowo-montażową.

Drugą słabością resortu — powiedział minister Rumiński — jest słabość na odcinku służby technicznej, wynikająca bynajmniej nie z braków natury personalnej, lecz z oderwania się służby technicznej w pracy codziennej od działalności zakładów.

Np. znaczną część najpoważniejszych osiągnięć technicznych uzyskano w r. 1953 na zakładzie bez inicjatywy i udziału służby technicznej, zwłaszcza z centralnych zarządów i zupełnie poza planem technicznym. Świadczy to o braku inicjatywy i słabej orientacji naszego kierownictwa technicznego w zakresie zagadnień wydajności procesów i przygotowania planu technicznego.

Słabe jest również i niedostateczne przygotowanie zakładów do podejmowania rozruchów, szczególnie w zakresie przeszkalanania kadr technicznych i załogi oraz współpracy z instytutami i biurami projektowymi.

Wykładnikiem poziomu technicznego zakładów jest jakość produkcji, która nie stoi jeszcze na poziomie w przemyśle chemicznym, jeśli np. wymienimy: włókno sztuczne, gumę, tworzywa, barwniki itp.

Omawiając niedociągnięcia służb technicznych w przemyśle chemicznym, minister Rumiński powiedział, że trzeba zbliżyć resort i centralne zarządy do fabryk i zagwarantować realizację planów technicznych przez:

- podniesienie wydajności procesów i obniżenie kosztów,
- usprawnienie rozruchów,
- podniesienie jakości produkcji przede wszystkim poprzez wzmocnioną kontrolę techniczną.

Minister Rumiński w dalszym ciągu referatu przeprowadza głęboką analizę przyczyn niedomagań i braków na odcinku kadr w przemyśle chemicznym, którego burzliwy rozwój, wywołany uruchamianiem nowych fabryk o nowoczesnej technologii i intensyfikacją procesów produkcyjnych wymaga dokładnej orientacji oraz działania konsekwentnego i planowego. Ob. Minister przyznaje, że na działalność kierownictwa resortu i centralnych zarządów zaciążyły podstawowe błędy, a mianowicie:

1) Nieuzupełnianie w sposób stały i nieprzerwany kadr nowymi wysokokwalifikowanymi pracownikami, szczególnie personelu inżynieryjno-technicznego na kierowniczych stanowiskach.

2. Niepodnoszenie poziomu zawodowego ogółu robotników i pracowników (także specjalistycznych, technicznych).

Odrębnym zagadnieniem jest wadliwe rozstawianie kadr inżynieryjno-technicznych i lokowanie absolwentów uczelni technicznych nie w produkcji.

Końcowa część referatu ob. Ministra poświęcona została zadaniom, wynikającym z uchwał IX Plenum i też przedjazdy oraz wskazaniom dla aktywu przemysłu chemicznego przed nowym etapem budownictwa.

Przyspieszenie tempa rozwoju produkcji nawozów sztucznych i środków ochrony roślin, włókien sztucznych, mas plastycznych i gumy oraz farmaceutyków nie zwalnia od równie intensywnej pracy w pozostałych gałęziach przemysłu, w całej chemii.

Ob. Minister omawia szczegółowo znaczenie rozwoju **najważniejszego działu chemii nawozów sztucznych** — azotowych i fosforowych, i stwierdza, że nie zaspokajamy dotychczas potrzeb rolnictwa w dostatecznym stopniu. Wypływa stąd wniosek, że chemia musi dać więcej nawozów. W świetle też przedjazdowych naczelnym zadaniem resortu, sprawą nie tylko chemii ale i całego kraju, staje się sprawa budowy **Kombinatu Azotowego w Kędzierzynie**, który w ciągu najbliższych 3 lat ma dawać co trzy kwartały przyrost produkcji amoniaku zbliżony do obecnej produkcji Z. A. w Tarnowie.

Celem wykonania zadań na odcinku nawozów fosforowych należy skoncentrować wysiłki na osiągnięciu pełnej wydajności fabryk kwasu siarkowego w Wizowie, Szczecinie i Toruniu, podniesieniu wydajności fabryki supertomasyny, zwiększeniu produkcji superfosfatów granulowanych oraz uruchomieniu produkcji termofosfatów bezsodowych i opanowaniu metod wykorzystania krajowych złóż fosforu.

W podobny sposób, wskazując zadania i sposoby ich wykonania, ob. Minister daje wytyczne dla przemysłów:

Barwników i półproduktów — w zakresie uzupełnienia asortymentu, zwiększenia ilości i jakości produkcji środków ochrony roślin dla potrzeb rolnictwa oraz produkcji szlachetnych marek barwników i wartościowych asortymentów garbników syntetycznych dla przemysłu lekkiego zaopatrującego bezpośrednio szerokie masy ludności.

Włókien sztucznych — w zakresie zwiększenia ilości przędzy I gatunku, zmniejszenia ilości odpadów i podniesienia produkcji włókna matowego zgodnie z wymaganiami przemysłu lekkiego i potrzebami konsumentów.

Gumowego i tworzyw sztucznych — w zakresie rozbudowy baz technicznych i pokrycia niedoborów w produkcji artykułów konsumpcyjnych powszechnego użytku, jak np.: obuwie, cerata, artykuły sanitarno-higieniczne, sportowe, wyroby termoplastyczne, prasowane itp.

Farmaceutycznego — w zakresie zwiększenia produkcji środków leczniczych z własnej syntezy (na krajowej bazie surowcowej), zaspokojenia nie tylko potrzeb krajowych, rozszerzenia produkcji w pierwszym rzędzie antybiotyków i penicyliny oraz uruchomienia produkcji streptomycyny i wzbogacenia ilości asortymentu witamin.

Ob. Minister wskazuje, że bez wzrostu produkcji całego przemysłu chemicznego nie wzrośnie dobrobyt w Polsce.

Końcowym akcentem przemówienia ob. Ministra jest apel do kierowniczego aktywu przemysłu chemicznego o niezaniechanie spraw związanych z potrzebami socjalnymi pracowników i pełne wykorzystywanie funduszy na cele bezpieczeństwa i higieny pracy oraz kredytów inwestycyjnych dla urządzeń kulturalnych i socjalnych.

Wykonanie zadań postawionych przed przemysłem chemicznym przez IX Plenum, powiedział ob. Minister, zależy od organizacji i stylu pracy kierownictwa resortu i centralnych zarządów, które są częścią składową Ministerstwa oraz od tego, w jakim stopniu aktyw przemysłu wniesie w szeregi pracujących entuzjazm i bojowość do pracy i walki.



W dyskusji wzięli udział przedstawiciele pionu technicznego i administracyjnego oraz prądu robotnicy załóg fabrycznych prawie wszystkich gałęzi przemysłu chemicznego.

Poszczególne mówcy wskazywali, jak walczyć z trudnościami natury technologicznej, inwestycyjnej czy zaopatrzeniowej oraz podawali sposoby wykrywania rezerw produkcyjnych i uaktywnienia załóg fabrycznych.

Dyrektor CZP KS i NF — ob. Rozmus podał ocenę dotychczasowych osiągnięć technicznych i produkcyjnych zakładów podległych temu C. Z. i omówił szczegółowo plan prac dla realizacji przyszłych zadań. Koncentracja wysiłków w tym przemysle będzie skierowana na: usunięcie dysproporcji między oddziałami piecowymi i kwasowymi w przebudowanych fabrykach systemu wieżowego, dalsze zwiększenie wydajności i opóźnianie procesu produkcji Z. Chem. Wizów, pełniejsze wykorzystanie krajowych baz surowców siarkonośnych oraz walkę o obniżenie kosztów własnych produkcji i rentowność zakładów.

Poważnej pomocy oczekuje ob. Dyrektor od kolektywu podległego przemysłu w usuwaniu stwierdzonych uchybień i błędów w pracy, jak zaniedbanie na odcinku dyscypliny technologicznej i pracy, niejednokrotnie zbyt powolne rozeznanie sytuacji produkcyjnej i zbyt słabe jeszcze poczucie odpowiedzialności na wszystkich stanowiskach pracy.

Ob. Rozmus wysuwa również dezyderaty pod adresem resortu jak: zmniejszenie ilości sprawozdań i korespondencji i zatwierdzenie nowego parametrowego systemu premiowania oraz omawia niedociągnięcia w pracy: Biura Proj. i Stud. Przem. Chem. i przedsiębiorstw podległych Min. Budownictwa Przemysłowego.

Dyrektor Z. A. w Kędzierzynie — ob. Lis zapoznał zebranych z przebiegiem walki załogi o terminowe uruchamianie „części azotowej” Kombinatu i podkreślił, jaką pomocą w rozruchu agregatów jest praca przedstawicieli personelu inżynierjno-technicznego oraz średniego i niższego dozoru technicznego Zakładów Azotowych w Tarnowie i Chorzowie.

Naczelnym inżynier Z. A. w Kędzierzynie — inż. Laidler omówił zagadnienia, które będą przedmiotem dalszych prac przemysłu chemicznego po roku 1955 i uznał, że już teraz należy poświęcić więcej uwagi sprawie rozwinięcia ważnych produkcji jak np. kauczuk i środki powierzchniowo aktywne.

Poza tym inż. Laidler poruszył zagadnienia: organizacji i poziomu prac badawczych dla wielkiego przemysłu chemicznego oraz kwalifikacji kadr fachowych i współpracy Resortu Przemysłu Chemicznego z Ministerstwem Szkół Wyższych.

Naczelnym inżynier ZBP (Boruta) — mgr Lisiecki poddał krytycznej ocenie działalność Zakładów na odcinku bezpieczeństwa i higieny pracy. Dyskutant stwierdził, że za stan zaniedbań ponosi odpowiedzialność w równej mierze kierownictwo Zakładów, jak i CZP B. i P. i Ministerstwo, które nie udzieliły dostatecznej pomocy znając całkowicie sytuację.

Program prac Zakładów zgodnie z wytycznymi IX Plenum przewiduje koncentrację wysiłków i środków dla wykonania tych zadań inwestycyjnych, które zadecydują o wzroście produkcji szlachetnych marek barwników oraz dla zakończenia prac nad ustaleniem i wprowadzeniem właściwych reżimów technologicznych.

Ob. Lisiecki melduje na zakończenie o pomyślnym przeprowadzeniu rozruchu barwników kadziowych, co łącznie z wykonaniem planu produkcji w m-cu listopadzie 1953 r. w 124% jest dowodem zmiany atmosfery i zapowiedzią stabilizacji poprawy sytuacji Zakładów.

Kierownik Wydz. Przemysłu Ciężkiego KC — tow. Łopot wykazuje na przykładzie przebiegającej dyskusji, że polityczne przygotowanie aktywu przemysłu chemicznego do wykonania zadań postawionych przez IX Plenum jest jeszcze zbyt słabe i że

stwierdzony u dyskutantów praktycyzm świadczy o niewiązaniu własnych spraw z sytuacją międzynarodową, z linią rozwojową w krajach socjalizmu i imperializmu.

Tow. Łopot stwierdza, że istnieje obowiązek wykonywania dalszych wielkich zadań przez przemysł ciężki, w tym chemię — obok produkcji wymagających specjalnego rozszerzenia, jak: rolnicza i artykuły masowego spożycia.

Niedociągnięcia w chemii są wielkie i należy zdaniem dyskutanta przestać mówić o wskaźnikach i obniżeniu kosztów, lecz po prostu zacząć działać i przestać tolerować przekroczenia na tym odcinku. Najpoważniejszy z błędów chemii — to sprawa kadr — „zbyt ostrożnie wysuwa się nowych ludzi na kierownicze stanowiska, przewlekłe utrzymuje wakaty i nieskończenie cierpliwie przesuwają się tych samych ludzi (którzy nie wywiązują się z nałożonych zadań) na nowe stanowiska”.

Z oceny tow. Łopota wynika jasno, że w okresie przedzjazdowym powinien w chemii nastąpić przełom na wielu odcinkach i dla wykonania zadań należy przede wszystkim:

- postawić sprawy człowieka na pierwszym miejscu
- poprawić działalność ekonomiczną zakładów
- skończyć z marnotrawstwem surowców i materiałów
- przestać produkować artykuły o niskiej jakości
- walczyć o przestrzeganie technologii
- podnieść poziom pracy politycznej i szerzej rozwinąć współzawodnictwo pracy.

Podsumowania dyskusji dokonał ob. wicepremier Piotr Jaroszewicz, który ocenił pozytywnie potężny rozwój i dotychczasowe „na miarę historyczną” osiągnięcia przemysłu chemicznego będące wynikiem ofiarnego wysiłku robotników, techników i inżynierów.

W obliczu nowych i coraz bardziej trudnych zagadnień technicznych ob. Wicepremier poddał analizie istniejące jeszcze poważne braki chemii.

Jest rzeczą konieczną, by aktyw przemysłu chemicznego zrozumiał konieczność ułożenia kompleksowych planów dla realizacji zadań Rządu i Partii na odcinku swych zakładów.

Powodzenie sprawy zależy bowiem od zrozumienia potrzeby dobrego przygotowania do wykonywania zadań.

Poważny nacisk położył ob. Wicepremier na sprawę właściwego stosunku kierowniczych kadr chemii do zadań wysuniętych przez IX Plenum: „Należy pamiętać, powiedział, że, jeśli podwładni nie zobaczą nas, jako ludzi, którzy głęboko przeżywają IX Plenum, to będzie Wam trudno poprowadzić ich do ofensywy”.

Dalsze ważne sprawy to: zaniedbanie szkolenia, niewłaściwy poziom którego powoduje awarie i niską jakość produkcji oraz ignorancja procesów technologicznych. Ob. Wicepremier jasno formułuje prawdę, że zaniedbania na tych odcinkach są przyczyną niedociągnięć produkcyjnych i sytuacji ekonomicznej w przemyśle chemicznym.

Aby ten stan zmienić, personel inżynierjno-techniczny musi świecić przykładem i porwać za sobą robotników.

Omawiając zagadnienia inwestycyjne ob. Wicepremier zapowiedział, że dotychczasowy stan niedocenia, a nawet zaniedbywania przez Ministerstwo Budownictwa Przemysłowego robót dla przemysłu chemicznego, ulegnie zmianie.

Oprócz trudności jednak obiektywnych na odcinku inwestycyjnym istnieją również zaniedbania własne, polegające między innymi na braku kompletnej dokumentacji, złych kosztorysach i złym planowaniu. Wszystko to podrywa zaufanie do inwestorów w przemyśle chemicznym. Zdaniem ob. Wicepremiera przemysł chemiczny winien poprawić poziom planowania inwestycyjnego i zmobilizować pomoc z zewnątrz (inne resorty, Partia, Rząd): np. udzielenie takiej pomocy dało dobre rezultaty w wypadku Kędzierzyna, który jest „Nową Hutą” dla chemii.

Ob. Wicepremier stwierdził, że zaniedbania na odcinku bezpieczeństwa pracy i higieny nie powinny być stawiane na dzisiejszej naradzie po uchwale Biura Politycznego KC w tej sprawie. Pracownicy przemysłu chemicznego niezwłocznie bowiem powinni byli przystąpić do wyciągnięcia wniosków z tej krytyki.

Omawiając pracę resortu ob. Wicepremier oparł się na samokrytycznej wypowiedzi ministra Rumińskiego, który przyznał, że chemię cechuje niedoprowadzanie do końca mądrych i słuszych w zasadzie decyzji.

Poza koniecznością usunięcia zasadniczej bolączki resortu — biurokracji, należy dla poprawy stylu organizacji pracy w Ministerstwie Przemysłu Chemicznego:

- zaostrzyć kontrolę wykonywania zarządzeń
- usamodzielnąć dyrekcje C. Z. i zakładów
- ostrzej postawić sprawę samokrytyki oraz krytyki niesłusznych zarządzeń
- śmiało podejmować decyzje i przyjmować za nie odpowiedzialność
- rozwijać ofensywę i realizować zadania przy wzmoczonej czujności.

Ob. Wicepremier porównuje w zakończeniu podsumowania aktyw chemików do dużej armii, silnej i dzielnej, którą posłano

na front i która zdobywa pozycję za pozycją, ale ponosi przejściowo nieco większe straty niż inni.

„Taką armię każdy szanuje i taka armia ma wszelkie dane ku temu, aby zwyciężać bez strat i w pełni wykonać swoje zadania“.

Ob. Wicepremier zapewnia, że Partia i Rząd mają ogromne zaufanie do chemików i wierzą, że towarzysze chemicy tego wielkiego zaufania nie zawiodą.

Na zakończenie obrad ob. wiceminister Drożdż odczytał tekst rezolucji, w której aktyw partyjno-gospodarczy przemysłu chemicznego, wyciągnawszy wnioski z dotychczasowych osiągnięć i niedociągnięć, zapewnia Partię i Rząd, że nie będzie szczędził sił dla pełnego zmobilizowania robotników, mistrzów, techników, inżynierów wokół zadań wynikających dla przemysłu chemicznego z IX Plenum. W rezolucji wskazano główne cztery zadania oraz środki i drogi, które zagwarantują pełne ich wykonanie.

„Załogi fabryk chemicznych witają czynem produkcyjnym II Zjazd, dając tym wyraz swego przywiązania i miłości do Partii, Tow. Bieruta oraz wyraz woli zwiększenia wkładu swego w wielkie dzieło budownictwa socjalistycznego w Polsce“ — czytamy w zakończeniu rezolucji.

U progu pięciolatki

M. Lenartowski

658.51:662.74

Zagadnienia jakie wylaniają się przy opracowaniu programu przemysłu koksochemicznego na okres pięciolecia 1956—1960 są szczególnie skomplikowane. Wynika to z jednej strony z kluczowej roli tej branży dla wielu innych gałęzi wytwórczości, a z drugiej z konieczności uwzględnienia harmonijnego oddziaływania całej wyprodukowanej masy towarowej o dość rozległym asortymencie.

Wydaje się, że po 8 latach gospodarki planowej winny już istnieć warunki do ujęcia spraw przemysłu koksochemicznego w oparciu na hierarchii potrzeb i problemów syntetyczną całość. Zajęcie przez Polskę Ludową piątego miejsca w produkcji koksu w skali światowej zobowiązuje do poważnego traktowania związanych z tym zagadnień, tak ważnych dla nas i dla krajów zaprzyjaźnionych. Gospodarka uspołeczniona daje możliwość zharmonizowania programu produkcyjnego w taki sposób, by unikać zaburzeń wynikających ze złego rozdziału puli towarowej i wyeliminować koniunkturalne wahania tak dotkliwie zakłócające produkcję w krajach kapitalistycznych. Pewnym przeglądem całości zagadnień koksochemii był odbyty z końcem września r. ub. w Gliwicach zjazd techniczno-naukowy PAN dla spraw chemicznej przeróbki węgla, a wygłoszone na nim referaty i przeprowadzona dyskusja rzuciły wiele światła na problematykę tego przemysłu. Jednakże referaty zjazdowe, z natury rzeczy opracowywane dla pewnych wycinków bardzo rozległej tematyki, dały raczej obraz poglądów i życzeń specjalistów dla poszczególnych zagadnień. Końcowa dyskusja i wnioski zjazdu nie tylko nie ujęły całości syntetycznie z punktu widzenia planowego rozwoju, ale nawet nie wytyczyły drogi dla opracowania takiej syntezy, która stać by się mogła podstawą do stworzenia programu długofalowego. Takie ujęcie nie było zresztą zadaniem zjazdu, który jednak przez szczegółowy przegląd wielu zagadnień stanowił konieczny przed nowym okresem planowania „rachunek sumienia“.

Niniejszy artykuł jest właśnie próbą koncepcją logicznej metody budowy wieloletniego planu koksochemii. Tylko bowiem plan sporządzony według pewnego ustalonego systemu pozwoli uniknąć dysharmonii w produkcji i w zbycie szerokiego asortymentu artykułów przez ten przemysł wytwarzanych.

Najbardziej charakterystycznym dla specyfiki koksochemii zjawiskiem, wynikającym z równoczesnej produkcji kilku wytworów z tego samego surowca, jest wzajemna współzależność ilościowa między tymi wytworami. Możliwości zmian w asortymencie są wewnątrz tych ram, uwarunkowanych składem surowca i technologią, dość ograniczone.

Uwzględnienie tej okoliczności musi być podstawą zasadniczą przy opracowaniu metody budowania wieloletniego planu.

Jako pierwsze założenie naszych rozważań musimy przyjąć, że jeszcze przez znaczny okres czasu istotnym i głównym bodźcem ilościowego rozwoju produkcji koksochemicznej będzie zapotrzebowanie na koks, przede wszystkim dla celów metalurgicznych. Inne ewentualne źródła surowca dla zakładów przetwórczych, jak wylewanie węgla kamiennego i brunatnego, w najbliższym czasie będą miały znaczenie mniejsze i ich rozwój raczej łączy się z hydrogenizacją, która jako sprawa specjalna musi być traktowana całkowicie oddzielnie poza problematyką koksochemii, choć istnieje tu szereg punktów stycznych. Gazownictwo ilościowo nie stanowi w stosunku do koksownictwa czynnika istotnego.

Z wytwarzaniem koksu wiąże się niejako automatycznie produkcja smoły surowej i benzolu surowego, a może być z nim też związana produkcja fenolanów i surowych zasad pirydynowych.

Pomijamy tu (jako nie przerabiane dalej w przemyśle koksochemicznym, choć powstające również przy koksowaniu) produkty takie, jak gaz surowy (potencjalne źródło siarki i etylenu) i siarczan amonowy, czy też ewentualną produkcję wody amoniakalnej.

Pierwszym więc elementem przy ustalaniu programu wieloletniego musi być ustalenie ilości potrzebnego i możliwego do wyprodukowania koksu. Liczby dla poszczególnych lat pięciolatki muszą być wypadkową kilku przesłanek, a mianowicie:

1. bazy surowcowej, którą rozporządzamy,
2. zapotrzebowania krajowego i eksportowego,
3. zdolności produkcyjnej istniejących koksowni z pełną mobilizacją ewentualnych rezerw i uwzględnieniem wskazań ekspertyzy radzieckiej,

4. możliwości inwestycyjnych pod względem nakładów, bilansów materiałowych, dokumentacji i wykonawstwa.

W tym stadium musi być też wzięta pod uwagę ewentualna konieczność zastąpienia części zapotrzebowania na koks dla przemysłu chemicznego i na cele opałowe półkoksem z węgla kamiennego, co naturalnie wpłynie na kształtowanie się programu rozbudowy wylewni. Również i koks z gazowni musi wejść do globalnej puli.

Na powyższych zasadach ustalona ilościowa produkcja podstawowego artykułu jakim jest koks pozwoli od razu na podstawie realnie przyjętych wskaźników uzysku obliczyć bazę surowcową dla zakładów przetwórczych, a więc ilość smoły koksowniczej i benzolu surowego. Do tych ilości dodać trzeba smołę gazowniczą i niewielką ilość smoły generatorowej, natomiast benzol z gazowni musi być traktowany jako odrębny surowiec, gdyż z łącznego przerobu z koksowniczym nie nadaje się. Również fenolany z istniejących odfenolowni wód pogazowych muszą wejść do puli surowcowej.

Przy dalszych rozważaniach trzeba też mieć na uwadze węgl pochodne z wylewania węgla kamiennego, o tyle, o ile zastąpić one mogą produkty ze smoły koksowniczej lub też wejść do normalnego przerobu zakładów przetwórczych.

Do tego celu niezbędna jest ostateczna decyzja co do schematu przerobu i zużytkowania tych produktów, gdyż inaczej grożą przy powiększeniu produkcji półkoksu coraz poważniejsze perturbacje w zbycie pochodnych prasmoły.

Ewentualne powiększenie tak ustalonej bazy surowcowej dla zakładów przetwórczych o fenolany z wód amoniakalnych dalszych koksowni oraz o surowe zasady pirydynowe z ługów po siarczanie amonowym wynikać musi: a) z żądań władz co do odfenolowania ścieków, b) z zapotrzebowania na produkty fenolowe i pirydynowe, o czym będzie dalej mowa.

Na podstawie ilości surowca benzolowego i smołowego należy przeprowadzić następujące obliczenie teoretyczne. Biorąc pod uwagę istniejące w okresie sporządzania planu techniczne metody wyodrębnienia czystych substancji ze smół i benzolu, ustalić dla każdej z nich maksymalną ilość, jaka dałaby się z surowca wydobyć. Sporządzona w ten sposób bardzo obszerna tabela asortymentowo-ilościowa zawierałaby liczby stanowiące górną granicę, jaką teoretycznie mógłby plan w tym okresie osiągnąć. Jasne bowiem jest, że dla zwiększenia produkcji jakiegokolwiek poszczególnego związku zawartego w smołach (np. dwumetylo-naftalenu) nie będzie się budować dodatkowej koksowni, a tylko tą drogą można by podnieść ustaloną według powyższej zasady pulę smołową. Zestawienie ilościowe „do wydobycia z surowca” stanowiłoby kontrolną podstawę do dalszej dyskusji. Główni odbiorcy czystych produktów, a więc w pierwszym rzędzie MPChem i instytucje eksportowe po szczegółowym zbadaniu tabel daliby wiążące wypowiedzi na temat swojego zapotrzebowania, czy inaczej mówiąc możliwości zużytkowania potencjalnego asortymentu koksochemii. Tu też okaże się, czy ewentualna budowa dalszych odfenolowni wód przy koksowniach i eksploatacja pirydyn z ługów posiarczanowych jest potrzebna.

Już teraz da się przewidzieć, że produkcja fenoli ze smoły będzie za szczupłą, nawet po uwzględnieniu kwaśnych składników smoły wylewnej. Wpływa stąd konieczność dalszej rozbudowy produkcji fenolu syntetycznego na bazie benzenu. Fenolany z wód koksowniczych w niewielkim tylko stopniu mogą to rosnące zapotrzebowanie pokryć. Ponieważ produkcja ta jest nierentowna, decydującym czynnikiem nie będą przesłanki ekonomiczne, lecz sprawa oczyszczania ścieków koksowniczych.

Jako następny etap wyobrażam sobie konfrontację tych liczb z możliwościami rozbudowy zakładów na podstawie identycznych przesłanek, jakie wymieniono w punkcie 3 i 4 przy ustalaniu produkcji koksu.

Prawdopodobnie na tym etapie wypłynie poruszona kilkakrotnie na Zjeździe PAN sprawa stworzenia fabryki przeznaczonej

do oczyszczania dostarczanych przez koksochemię wytworów technicznie czystych i do produkcji próbnych. Zakres zadań raczej wskazuje na celowość podporządkowania takiego zakładu MPChem. Zaproponowana w ten sposób szkicowo metoda budowy planu wieloletniego gwarantuje dochowanie postulatu stałego postępu technicznego w produkcji koksochemicznej, zabezpieczając równocześnie zbyt produktów czystych i regulując rozbudowę wedle możliwości ekonomicznych i technicznych.

Najprawdopodobniej niewielka tylko część teoretycznej tabeli asortymentowej otrzyma w ten sposób zapewnienie możliwości produkcji i zbytu i stanowić będzie tym samym plan produkcji czystych wytworów. Cała reszta tabeli teoretycznej będzie musiała znaleźć miejsce w produktach masowych mieszanych, jak smoły drogowe i budowlane, oleje impregnacyjne, opałowe, płuczki, benzol motorowy itp.

Gdyby rozwój koksownictwa, a tym samym bazy surowcowej zakładów przerobczych, wyprzedzić miał znacznie możliwości zbytu dla ich wyrobów (a taki obraz się zarysowuje), wówczas należałoby szukać możliwości eksportowej również dla produktów masowych. Zagadnienie to wymaga szczególnej uwagi przy paku, który z kilku względów potrzebuje odrębnego omówienia.

O ile zasadniczo można uważać, iż całość olejów otrzymanych ze smoły i prawie cały benzol surowy da się zużytkować dla otrzymania bardzo dużej ilości produktów czystych, o tyle pak stanowiący pozostałość przy wstępnej destylacji smoły nie wchodzi w ogóle w rachubę jako źródło wyżej uszlachetnionych przetworów. Jeszcze kilka lat temu używanie paku do brykietowania miało węglowego wydawało się lekkomyślnym przeznaczeniem na spalanie substancji będącej głównym składnikiem smół dachowych, drogowych oraz surowcem do produkcji tak ważnego dla wyrobu elektrod węglowych koksu pakowego. Znaczne podniesienie produkcji koksowni i związany z tym wzrost ilości smoły, przy równoczesnym zastąpieniu części paku do brykietowania ze smoły koksowniczej pakiem wylewnym, spowodowały, iż zbyt całej ilości wytwarzanego paku staje się coraz trudniejszy, mimo dużego zużycia do produkcji smół drogowych i koksu pakowego. Ponieważ tendencja ta będzie się raczej w przyszłości zaostrzać, wynikają stąd dwa wnioski. Dopóki nadmiar paku nie będzie mógł być przeznaczony do uwodornienia, trzeba po pierwsze zużywać go w możliwie największej ilości do produkcji koksu pakowego, gdyż w ten sposób staje się on źródłem dewiz w drodze eksportu elektrod węglowych, a poza tym forsować zużycie smół drogowych. Nadwyżki pozostałe po zużyciu maksimum do brykietowania trzeba się starać eksportować, a ewentualnie dodawać do węgla wsadowego koksowni.

Drugim wnioskiem prowadzącym do zmniejszenia ilości paku to konieczność możliwie rychłej likwidacji przestarzałych urządzeń do periodycznej destylacji smoły i zastępowanie ich nowoczesnymi agregatami o ruchu ciągłym, gdyż ilości paku otrzymane z destylacji ciągłej są o 5 do 10% niższe niż z urządzeń periodycznych. W zamian za pak otrzymuje się wtedy o wiele cenniejsze oleje smołowe.

Polski przemysł koksochemiczny ma za sobą w latach powojennych szereg pięknych sukcesów ilościowych i jakościowych, których wyszczególnienie przekracza ramy tego artykułu. Jeśli ta linia rozwojowa ma być utrzymana, jeśli nasza koksochemia ma w coraz to rosnącym stopniu przetwarzać na cenne produkty owoc ofiarnej pracy polskiego górnika, należy jej stworzyć ramy rozwojowe zapewniające stały i harmonijny postęp, należy jej na następne lata dać plan zbudowany logicznie, nie oparty na nierealnych wskaźnikach uzysków, lecz gwarantujący wystarczającą ilość surowca węglowego należytej jakości i równomierny zbyt całej wyprodukowanej masy towarowej z należyty uwzględnieniem wzajemnych powiązań w wytwarzanym asortymencie.

Siarczki cynku jako katalizatory w procesie rozkładu wody utlenionej

Fermenty nieorganiczne i fermenty mineralne

546.472.21:542.973:546.215

A. Krause, St. Kotkowski i M. Mieżyński

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniw. Poznańskiego

Badano proces rozkładu H_2O_2 w obecności siareczków cynku mineralów wurreytu i sfalerytu oraz ZnS strąconego z roztworu $ZnSO_4$. Siarczki naturalne i strącone aktywowane jonami tworzą zespoły katalityczne wykazujące znaczne różnice w szybkości rozkładu wody utlenionej. Pewne minerały można by na tej drodze scharakteryzować i wyodrębnić w celu zastosowania ich w charakterze katalizatorów przemysłowych.

Исследован процесс распада H_2O_2 в присутствии сульфидов цинка: минералов вурцита и сфалерита и также ZnS осажденного из раствора $ZnSO_4$. Естественные и осажденные сульфиды, активированные ионами, образуют каталитические комплексы, проявляющие в значительной степени различную скорость распада раствора перекиси водорода. С этой точки зрения можно исследовать некоторые минералы и выделить целью применения в качестве промышленных катализаторов.

The process of decomposing H_2O_2 in presence of zinc sulphides: wurtzite, sphalerite and ZnS precipitated from $ZnSO_4$ solution has been investigated. Natural and precipitated sulphides activated by ions form catalytic compounds showing distinct differences in the rate of decomposition of hydrogen peroxide solution. In this way some minerals can be characterized and isolated as industrial catalysts.

Wśród katalizatorów szczególne miejsce w literaturze zajmują t.z.w. „fermenty nieorganiczne”. Po raz pierwszy Bredig¹⁾ użył tego określenia porównując reakcję rozkładu wody utlenionej przez koloidalną platynę z rozkładem wody utlenionej przez naturalny ferment — katalazę. Takich „katalaz” nieorganicznych spotykamy wiele w literaturze^{2, 3)}. Prawie wszystkie metale zwłaszcza w postaci koloidalnej wykazują działanie katalityczne, przy czym różnice w działaniu są najczęściej tylko ilościowe. Oprócz metali szereg innych związków nieorganicznych może spełniać rolę katalizatorów tego typu.⁴⁾

Jak to wykazały liczne prace przeprowadzone w Zakładzie Chemii Nieorganicznej U. P., sztucznie wytworzone katalizatory przewyższają nie tylko klasyczne nieorganiczne fermenty Brediga, lecz często nawet fermenty naturalne i zasługują na miano superfermentów⁵⁾. W obecności takich katalizatorów rozkład wody utlenionej bywa wprost żywiołowy. Istnieją też katalizatory, które w znacznym stopniu hamują rozkład H_2O_2 , wobec czego można je nazwać stabilizatorami wody utlenionej. Ogólnie biorąc katalizatory tego rodzaju mają doniosłe znaczenie w różnych procesach redukcjno-oksydacyjnych⁶⁾.

Na szczególną uwagę zasługują fermenty mineralne, które ze względu na swoją strukturę oraz różnorodną zawartość składników mineralnych (domieszek) mogą spełnić wybitną rolę w ogólnej gospodarce tlenowej przyrody. W naszym zakładzie zapoczątkowano prace nad katalitycznymi własnościami minerałów już w r. 1947⁷⁾. Między innymi zbadano zachowanie się minerałów miedzi, a obecnie siareczków cynku w procesie rozkładu wody utlenionej i porównano otrzymane wyniki z własnościami katalitycznymi sztucznie otrzymanego ZnS. Chodziło mianowicie o znalezienie różnic względnie cech zbieżnych dotyczących własności katalitycznych siareczków cynku, przyjmując jako kryterium różną budowę wewnętrzną i odmienne własności fizyczne użytych katalizatorów. Dla lepszego scharakteryzowania różnic strukturalnych badanych minerałów, aktywowano je różnymi rozcieńczonymi roztworami soli. W ten sposób czynność katalityczna minerałów wurreytu i sfalerytu oraz strąconego ZnS została poważnie zróżnicowana.

Niektóre cechy charakterystyczne minerałów wurreytu i sfalerytu oraz strąconego ZnS ujęto w tablicy 1.

ZnS wytrącono z roztworu $ZnSO_4$ bezbarwnym roztworem siarczku amonu w obecności kwasu mrówkowego w celu szybszej koagulacji ZnS. Otrzymany osad rozpuszczono ponownie w $2n H_2SO_4$ i po zobojętnieniu amoniakiem wytrącono siarczkiem amonu. Osad ZnS wysuszone na powietrzu.

Tablica 1

	wurreyt	sfaleryt	ZnS (strącony)
wzór chemiczny	ZnS	ZnS	ZnS
skład jakościowy	SiO_2, Fe^{++}, Pb^{++} (ślady), Cd^{++}, Zn^{++}, S^{--}	$SiO_2, Fe^{++}, Pb^{++}, AsO_4^{--}, Mn^{++}$ (ślady), Zn^{++}, S^{--}	Zn^{++}, S^{--} 2,25% H_2O
układ krystalograficzny	heksagonalny, hemimorficzna klasa pojedynczych piramid dwuheksagonalnych	regularny, hemimorficzna klasa czworosiannu poszóstego	bezpostaciowy
gęstość	4,0 — 4,3	3,9 — 4,2	4,04
twardość	3,5 — 4,0	3,5 — 4	—
barwa	brunatna	czarna	biała
rysa	jasnobrunatna	żółta	—
pochodzenie	Bleiberg (Karyntia)	Altenberg koło Akwizgranu	sztucznie otrzymany
gęstość pozorna	1,76 g/cm ³	1,91 g/cm ³	2,82 g/cm ³

W celu jednolitego przygotowania minerałów do badań sproszkowano pewną ilość każdego z nich ucierając w moździerzu agatowym. Następnie dla otrzymania mniej więcej równych części przesiewano roztarte minerały przez muślin o otworkach wielkości około 0,5 mm². Przy równomiernym sproszkowaniu katalizatorów zaznaczyła się duża rozpiętość wartości t.zw. gęstości pozornej, którą określa się jako stosunek substancji w gramach do objętości (patrz tablica 1).

Badając własności katalityczne siareczków cynku korzystano z metody już dawniej przez nas opracowanej, według której ilość wody utlenionej rozłożonej w ciągu pewnego określonego czasu oznacza się przez ilość ml 0,1 n $KMnO_4$ zużytych do miareczkowania 10 ml próby mieszaniny reagującej. Poszczególne próby były powtarzane, przy czym otrzymano wyniki zadowalające zgodne.

Na zasadzie danych tablicy 2 stwierdzamy, że w miarę zwiększania ilości katalizatorów szybkość rozkładu wody utlenionej wzrasta w stopniu nierównomiernym. Miernikiem tego jest szybkość początkowa, która w wymienionych przypadkach jest największa dla wurreytu w ilości 1,5 g, a najmniejsza dla sfalerytu przy ilości 0,1 g. Na ogół szybkość początkowa procesu jest wielkością określoną; szybkość końcowa będzie się prawdopodobnie

Tablica 2

Różnice w zachowaniu się katalizatorów (0,1 g; 0,5 g; 1,0 g; 1,5 g) w 150 ml H_2O_2 (0,3%) w 37°C. Liczby w kolumnach odpowiadają ilościom ml zużytego $KMnO_4$ do miareczkowania 10 ml próby

Czas w godz.	H_2O_2	w u r c y t				s f a l e r y t				ZnS (strącony)			
		0,1 g	0,5 g	1,0 g	1,5 g	0,1 g	0,5 g	1,0 g	1,5 g	0,1 g	0,5 g	1,0 g	1,5 g
0	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7
3	17,4	16,3	14,0	9,8	8,2	16,9	14,8	10,1	8,5	16,7	14,9	11,0	8,9
4	17,2	15,4	12,6	8,6	7,6	16,7	13,4	8,9	7,8	16,5	13,6	10,1	8,2
5	17,1	14,7	11,4	7,9	6,5	16,4	12,3	8,1	6,7	16,1	12,5	9,0	6,9
6	17,0	13,8	10,0	7,2	5,7	16,1	11,1	7,3	5,9	15,8	11,4	8,1	6,3
9	16,8	13,7	9,1	6,7	5,0	15,8	10,2	6,9	5,3	15,5	10,8	7,3	5,7
12	16,5	13,5	8,2	6,1	4,7	15,4	9,6	6,2	4,8	15,2	10,0	6,7	5,1

zbliżała do zera. Dla małych ilości katalizatora (w granicach ~ 0,1 g) proces prawdopodobnie nie dochodzi do końca. Działanie katalityczne wspomnianych siarczoków jest wprawdzie słabe, zaznaczają się jednak charakterystyczne różnice w działaniu poszczególnych minerałów i strąconego ZnS.

Własności katalityczne wymienionych minerałów można wybitnie podwyższyć wprowadzając do układu odpowiednie promotory w postaci jonów ulegających sorpcji na powierzchni ZnS, wskutek czego mogą powstać katalizatory wieloskładnikowe o zwiększonej aktywności. Nie wszystkie jony do tego celu się nadają, niektóre z nich mogą wywołać nawet skutek przeciwny paraliżując zdolności katalizatora podstawowego.

Tablica 3

Aktywowanie katalizatorów-nośników (0,1 g) jonami Na^+ 10^{-3} g ($NaBr \cdot 2H_2O$) w 150 ml H_2O_2 (0,3%) w 37°C. Liczby w kolumnach odpowiadają ilościom ml zużytego $KMnO_4$ do miareczkowania 10 ml próby.

Czas w godz.	H_2O_2	H_2O_2 + Na^+	wurcyt + Na^+	sfaleryt + Na^+	ZnS (strącony) + Na^+
0	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7
3	17,4	16,3	16,0	15,9	16,4
4	17,2	15,0	14,2	14,2	15,0
5	17,1	14,1	12,9	13,0	14,2
6	17,0	13,7	11,8	12,0	13,8
9	16,8	13,5	8,5	8,3	13,5
10	16,7	13,2	6,7	7,5	13,2
13	16,3	13,0	5,0	6,7	13,1
16	16,1	12,9	3,2	5,8	13,0
19	15,9	12,8	1,4	4,6	12,9

Porównując otrzymane wyniki z próbą zawierającą same jony Na^+ (bez nośników — ZnS) zauważamy, że wurcyt i sfaleryt aktywowane jonami Na^+ wpływają przyspieszająco na przebieg procesu, natomiast strącony ZnS zachowuje się prawie obojętnie.

Tablica 4

Aktywowanie katalizatorów-nośników (0,1 g) jonami K^+ 10^{-3} g (KJ) w 150 ml H_2O_2 (0,3%) w 37°C. Liczby w kolumnach odpowiadają ilościom ml zużytego $KMnO_4$ do miareczkowania 10 ml próby.

Czas w godz.	H_2O_2	H_2O_2 + K^+	wurcyt + K^+	sfaleryt + K^+	ZnS (strącony) + K^+
0	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7
0,5	17,7	17,7	14,2	17,2	17,5
1	17,6	17,6	11,2	16,5	17,1
1,5	17,6	17,5	8,6	16,1	16,8
2	17,5	17,4	5,2	15,2	16,3
2,5	17,5	17,4	3,6	14,3	15,8
3	17,4	17,3	1,9	13,0	15,2

W przypadku aktywowania wurcytu jonami K^+ zaznacza się silny wpływ przyspieszający proces rozkładu H_2O_2 . O wiele oporniej zachowuje się sfaleryt, przyspieszający w nieznacznym stopniu przebieg reakcji. Najślabiej działa strącony ZnS/ K^+ , wykazujący minimalne własności katalityczne.

Jak to wykazały dotychczasowe nasze badania, aktywowanie różnych nośników jonami Na^+ i K^+ dawało w większości wypadków zespoły, zachowujące się mniej więcej jednakowo w procesach katalitycznych, przy czym oba jony były w ogóle słabymi aktywatorami. Badany przykład (patrz tablice 3 i 4) pozwala odróżnić analitycznie jony Na^+ i K^+ na podstawie ich własności aktywujących na odpowiednim podłożu nośnikowym. Na omawiane zjawisko nie bez wpływu są również aniony obu soli ($NaBr$, KJ). Podobne wyniki daje aktywowanie badanych nośników jonami Ba^{++} i Ca^{++} ponieważ stopień aktywacji jonu Ba^{++} jest większy od jonu Ca^{++} na tym samym nośniku. Można więc w ten sposób oba jony odróżnić analitycznie.

Tablica 5

0,1 g subst. kataliz. + 10^{-3} g NH_4^+ (NH_4Cl) + 150 ml H_2O_2 (0,3%). Liczby w kolumnach odpowiadają ilościom ml zużytego $KMnO_4$ do miareczkowania 10 ml próby.

Czas w godz.	H_2O_2	H_2O_2 + NH_4^+	wurcyt + NH_4^+	sfaleryt + NH_4^+	ZnS (strącony) + NH_4^+
0	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7
3	17,4	17,6	15,6	13,9	14,8
6	17,0	17,6	12,5	11,5	13,9
9	16,8	17,5	8,9	9,0	13,3
19	15,9	17,3	2,5	4,0	12,4
22	15,7	17,2	2,0	3,4	11,9
25	15,5	17,1	1,4	2,9	11,4

Na szczególną uwagę zasługuje również zachowanie się katalizatorów — nośników wobec jonów NH_4^+ , które w dotychczasowych badaniach nad przebiegiem procesu rozkładu wody utlenionej wykazywały bardzo słabe działanie aktywujące. Natomiast wurcyt i sfaleryt aktywowane jonami NH_4^+ okazały się dobrymi katalizatorami, które wybitnie przyspieszają rozkład wody utlenionej. Przebieg procesu obrazuje tablica 5.

Tablica 6

0,1 g subst. kataliz. + 10^{-3} g Cu^{++} + 10^{-3} g $[Fe(CN)_6]^{4-}$ + 150 ml H_2O_2 (0,3%). Liczby w kolumnach odpowiadają ilościom ml zużytego $KMnO_4$ do miareczkowania 10 ml próby.

Czas w min.	próba ślepa	próba po- równ. Cu^{++} + $[Fe(CN)_6]^{4-}$	wurcyt + Cu^{++} + $[Fe(CN)_6]^{4-}$	sfaleryt + Cu^{++} + $[Fe(CN)_6]^{4-}$	ZnS + Cu^{++} + $[Fe(CN)_6]^{4-}$
0	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7
30	17,7	14,3	1,8	3,7	15,1
60	17,6	11,8	1,3	2,9	14,6
90	17,5	10,7	1,0	2,3	14,2
120	17,5	9,2	0,7	1,6	13,7
150	17,4	8,0	—	0,9	13,1
180	17,4	7,1	—	0,4	12,4
210	17,3	6,5	—	—	12,0
240	17,2	5,8	—	—	11,7

Niezwykły wpływ aktywujący mineralnych nośników ZnS zaznaczył się w układzie ZnS/Cu^{++} + $[Fe(CN)_6]^{4-}$, które to katalizatory wyróżniały się jako najczynniejsze spośród wszystkich

innych. Jest rzeczą zmienną, że strącony ZnS jest w tym zestawieniu mało czynny. Nasuwa to przypuszczenie, że minerały ZnS zawierające pewne domieszki tworzą ze wspomnianymi jonami skomplikowane związki kompleksowe w rodzaju superkompleksów o strukturze rodnikowej, która może zainicjować nieprzerwany łańcuch reakcji katalitycznych o dużej szybkości⁸⁾. Należy zaznaczyć, że ani jon Cu^{2+} z osobna ani jon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ w łączności z minerałami ZnS podobnych efektów nie dają. Również jony $\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (bez nośnika) są mniej aktywne. Dla wspomnianych układów szybkość początkowa jak również końcowa są wielkościami niewspółmiernie wielkimi. Powyższe uwagi odnoszą się do tablicy 6.

Ponadto aktywowano nośniki innymi jonami oraz zespółami dwu- i trójjonowymi. Badania wykazały, że siarczki cynku w połączeniu z poszczególnymi jonami lub zespółami jonów przyspieszają, hamują, względnie zachowują się obojętnie w procesie rozkładu H_2O_2 , co ujęto schematycznie w tablicy 7.

Tablica 7

Objaśnienie znaków:	+++ przyspiesza	} bardzo znacznie
	--- hamuje	
	++ przyspiesza	} dość dobrze
	-- hamuje	
	+ przyspiesza	} słabo
	- hamuje	
	o zachowuje się obojętnie	

J o n y	wurcyt	sfaleryt	Zns (strącony)
Na ⁺	+++	++	o
K ⁺	+++	+	+
Cu^{2+}	+++	+++	---
Ag ⁺	+	+++	+
Ca ²⁺	++	+++	+
Ba ²⁺	+++	+++	o
Zn ²⁺	+++	++	+
Hg ²⁺	+	++	+
Al^{3+}	+	+	o
Cr^{3+}	++	+++	o
Fe^{3+}	+++	++	+
Co^{2+}	++	+++	+
Ni^{2+}	+++	+++	+
NH_4^+	+++	+++	+
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+++	++	o
BO_3^{3-}	+++	++	+
CrO_4^{2-}	---	---	---
WO_4^{2-}	+++	++	+
$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	---	---	---
$\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$	---	---	o
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Cu}^{2+}$	+++	+++	---
$\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+++	+++	---
$\text{Fe}^{3+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	---	---	---
$\text{WO}_4^{2-} + \text{Co}^{2+}$	---	---	---
$\text{Cu}^{2+} + \text{WO}_4^{2-}$	---	---	---
$\text{WO}_4^{2-} + \text{Fe}^{3+}$	---	+	---
$\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$	---	+	---
$\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	---	---	---
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	---	---	---

Aktywowanie siarczków cynku zespółami dwu- i trójjonowymi dało ciekawe wyniki. W przypadku zespółów, które same (bez

nośnika) bardzo wyraźnie przyspieszają rozkład H_2O_2 stwierdzono, że to wybitne działanie zespółów na podłożu nośnikowym zostaje zahamowane przez nośnik ZnS. Natomiast zespóły jonów działające same w znacznie mniejszym stopniu powodują, że hamujące własności nośników zostają złagodzone, a w niektórych przypadkach zmienia się nawet charakter nośników z hamujących na nieznacznie przyspieszające.

Dokładna obserwacja minerałów w czasie katalitycznego rozkładu H_2O_2 wykazała w niektórych przypadkach tworzenie się osadów na powierzchni minerałów i to osadów barwnych od brunatnych poprzez pomarańczowe do jasnoczerwonych, widocznych gołym okiem. W przypadku strąconego ZnS nie zaobserwowano takich osadów. Według badań wykonanych przez A. Smockiewiczową⁷⁾ osad powierzchniowy jest produktem rozpuszczenia się minerału lub hydrolizującego działania wody. Ponadto osad powierzchniowy może zawierać nadtlenny, które jako związki nietrwałe są niekiedy doświadczalnie nieuchwytnie. Wytworzone w bezpośredniej bliskości minerału (na jego powierzchni) połączenia nadtlennowe mogą się ponownie regenerować, na czym zresztą polega ich działanie katalityczne⁹⁾.

Ogólnie biorąc domieszki naturalne zawarte w wurcyte i sfalerycie nie tylko mają wpływ na aktywność katalityczną, lecz również, jak to już zostało stwierdzone¹⁰⁾, na trwałość struktury krystalicznej. Rozpuszczalność omawianych substancji w 0,3% H_2O_2 z utworzeniem siarczanu cynku jest następująca: dla wurcytu — 7,3%, dla sfalerytu — 1,9%, dla strąconego ZnS — 18,4% przy 37°.

Dodatek jonów Na^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} zmniejsza wybitnie rozpuszczalność, gdy natomiast jony Ni^{2+} powodują zwiększenie się rozpuszczalności wurcytu, sfalerytu i strąconego ZnS, co należy tłumaczyć powstawaniem trudno lub łatwo rozpuszczalnych związków kompleksowych powierzchniowych.

Podsumowując powyższe wyniki badań stwierdzamy, że minerały wurcyt i sfaleryt wykazały wybitną działalność katalityczną w katalizatorach złożonych w przeciwieństwie do strąconego siarczku cynku, który okazał się na ogół słabym czynnikiem katalitycznym. Stwierdzono, że minerały w pewnych układach katalitycznych mogą być bez porównania aktywniejsze od sztucznie otrzymanych substancji. Praktyczną stroną zagadnienia jest możliwość wypróbowania różnych minerałów odpowiednio spreparowanych do produkcji katalizatorów przemysłowych.

Otrzymano 17. II. 53 r.

Literatura

1. G. Bredig, *Anorganische Fermente*, Leipzig, 1905; N. J. Kobozew, J. A. Zubowicz, DAN, SSSR, 52, 121, (1946)
2. A. Krause, *Roczn. Chem.*, 19, 129, (1939)
3. A. Krause, *Wszechświat*, (1950), 5
4. A. Krause, artykuł w pracy zbiorowej „Kataliza i katalizatory”, PWT, Warszawa, 1952.
5. A. Krause, *Farm. Polska*, 6, 200, (1950)
6. A. Krause, *Przegl. Chem.*, 8, 129, (1948)
7. A. Smockiewiczowa, *Rozprawa doktorska*, Zakład Chemii Nieorganicznej U. P. (1947)
8. A. Krause, *Przegl. Chem.*, loco cit.; A. Krause, W. Wolski, *Roczn. Chem.*, 27, 321, (1953); *Przem. Chem.*, (32)9, 606, (1953)
9. A. Krause, *Przem. Chem.*, (28)5, 267, (1949)
10. A. Krause, *Przem. Chem.*, (32)9, 1, (1953)

Konferencja

„Zagadnienie Ścieków w Przemysle Chemicznym“

organizowana przez PKPG, PAN, MPChem., Min. Przem. Papiern. i Drzewn., Min. Gosp. Komunaln., SITPChem, SIT Sanit., Ogrzewn., Gazown. i Tern. Ziel. oraz SIT Przem. Papiern. odbędzie się w drugiej połowie maja lub w początku czerwca rb. w Stalinogrodzie

Badanie korozji elektrochemicznej w cieczach o niskich stałych dielektrycznych

St. Minc i L. Stolarczyk

Zakład Elektrochemii i Korozji Uniwersytetu Warszawskiego

620.193.47

Zbadano zachowanie się spiętych ze sobą w pary różnych metali (stal, miedź, mosiądz i glin) w alkoholu etylowym rektyfikowanym, w spirytusie skażonym, w surówce gorzelnianej, we frakcjach otrzymanych z rozdestylowania tej surówki oraz w roztworach siarczynu sodowego i mocznika w tych cieczach. Stwierdzono, że złączone metale ulegają w wyżej wymienionych cieczach korozji elektrochemicznej.

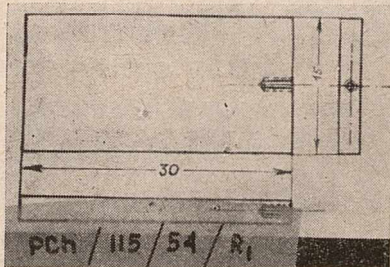
Исследовано поведение соединенных между собой парами разных металлов (сталь, медь, латунь, алюминий) в ректифицированном этиловом спирте, денатурированном спирте, в браге, во фракциях полученных при разгонке этой последней и также в растворах сульфита натрия и мочевины в этих жидкостях. Установлено, что соединенные металлы подвергаются в этих жидкостях электрохимической коррозии.

The behaviour of various metals connected in couples (steel, copper, brass, aluminium) in rectified ethyl alcohol, denaturated spirit, crude distillery spirit, in different fractions from distillation of crude spirit, and in solutions of sodium sulphite and urea in the liquids mentioned above, was investigated. It has been established that the coupled metals underwent electrochemical corrosion in these liquids.

Zagadnienie korozji elektrochemicznej w środowiskach ciekłych o niskich stałych dielektrycznych jest dotychczas słabo opracowane. Prace poświęcone korozji w cieczach o niskich stałych dielektrycznych dotyczyły korozji powodowanej wyłącznie przez chemiczne atakowanie metali przez ciecz lub rozpuszczone w niej substancje [1,2,3,4,5]. Słabe zainteresowanie korozją elektrochemiczną związane było prawdopodobnie z niewielką ilością szkód wyrządzanych przez ten rodzaj korozji w środowiskach o niskich stałych dielektrycznych, szczególnie w porównaniu z olbrzymimi szkodami wyrządzanymi przez korozję elektrochemiczną w środowiskach wodnych oraz ze szkodami powodowanymi przez „czysto chemiczną” korozję. Ta ostatnia polega na chemicznym atakowaniu powierzchni przez rozpuszczone w cieczy substancje (np. siarkę) w przypadku, gdy przewodnictwa właściwe cieczy jest tak małe (mniejsze od $10^{-7} \text{ om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), że procesy elektrochemiczne nie odgrywają żadnej roli w korozji.

W ostatnich latach, w związku z rozwojem techniki motoryzacyjnej i poszukiwaniem nowych rodzajów paliwa do silników spalinowych, zastosowano do niektórych silników rolniczych skażony alkohol etylowy w charakterze paliwa; powstała również możliwość stosowania jako paliwa alkoholu metylowego. Przy zastosowaniu tych nowych rodzajów paliw płynnych wystąpił w silnikach cały szereg szkodliwych zjawisk, które wyraźnie wskazywały na pojawienie się korozji elektrochemicznej w tych cieczach o stałych dielektrycznych kilkakrotnie niższych od wody. Ostatnio również spotykamy w literaturze pierwszą pracę poświęconą korozji elektrochemicznej w środowiskach o niskich stałych dielektrycznych⁶⁾.

Niniejsza praca poświęcona jest badaniu korozji elektrochemicznej metali używanych jako tworzywa przy budowie części silników spalinowych stykających się bezpośrednio z ciekłym paliwem, korozji zachodzącej w mieszkankach ciekłych, których głównym składnikiem był alkohol etylowy.

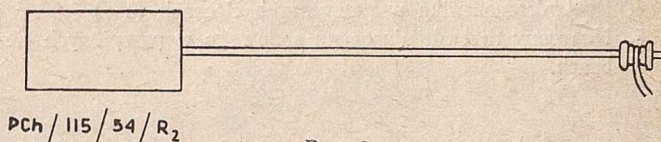


Rys. 1.

Do badań zostały użyte następujące metale:

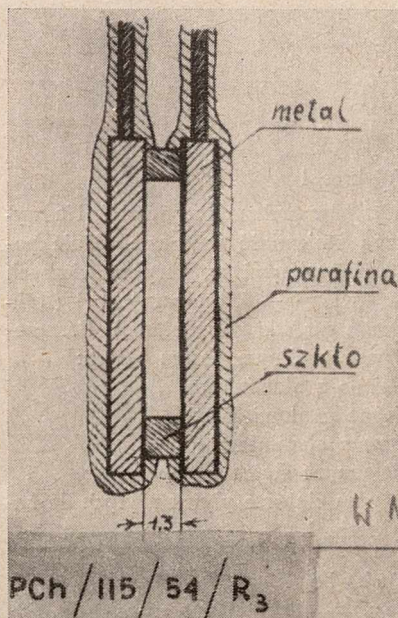
1. Aluminium (walcowane o czystości 99%)
2. Stal (stal węglowa o zaw. ok. 0,15% C i 0,05% Mn).
3. Miedź (Cu o czystości ok. 99,4%)
4. Mosiądz (luskowy o zaw. ok. 67% Cu i 33% Zn)

Z metali tych sporządzono płytki (rys. 1) zaopatrzone w otwór nagwintowany wywiercony w górnej części każdej płytki. Otwór umożliwia wkręcenie w płytkę elektrodę pręcika mosiężnego służącego do stworzenia kontaktu elektrycznego z zewnętrznymi aparatami pomiarowymi lub do zewnętrznego spięcia ze sobą dwu płytek. Pręciki długości około 25 cm nagwintowane z obu końców posiadają na swej górnej części dwie nakrętki pozwalające na przykręcenie do nich przewodników elektrycznych. Schemat płytki z przykręconym pręcikiem widzimy na rys. 2.



Rys. 2.

Sporządzone w powyższy sposób płytki oczyszczono ze zgorzeliny jednostronnie, oszlifowano i wygładzono na papierze korundowym nr 400. Wypolerowane powierzchnie płytek sfotografowano i płytki (bez wkręcania pręcików) zważono. Po ważeniu wkręcano do płytek pręciki i tył płytek, brzegi, miejsca wkręcania pręcików oraz dolną część pręcików pokrywano parafiną. Płytki łączono następnie w pary zgodnie z schematem podanym na rys. 3.



Rys. 3.

Pary płytek umieszczono w specjalnie sporządzonych probówkach o długości 20-25 cm i średnicy wewnętrznej — 24 mm. Probówki zamknięto korkami z wywierconymi otworami. W otworach korków umieszczono ściśle osadzone krążki fibrowe z dwoma otworami w odległości 4 mm jeden od drugiego. Otwory w krążkach dopasowane były do grubości pręcików mosiężnych. Probówki z umocowanymi w nich parami płytek napełniano do połowy wysokości cieczą i korki uszczelniano parafiną.

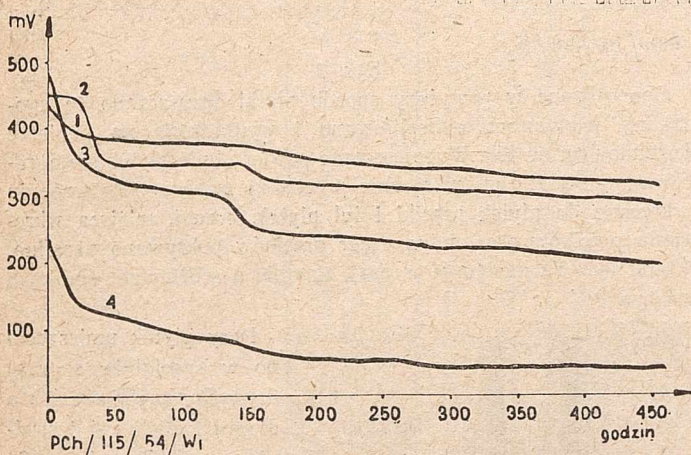
Uszczelnione probówki umieszczano w termostacie. Po upływie około pół godziny od wstawienia do termostatu mierzono różni-

cę potencjałów między płytkami połączonymi w pary (w każdej parze użyte były dwa różne metale) oraz opór elektryczny układów złożonych z poszczególnych par płytek zanurzonych w cieczy. Pomiar przeprowadzano przy 15°C za pomocą potencjometru f-my Doran. Po pomiarach poszczególne płytki tworzące pary łączono ze sobą dobrymi przewodnikami tworząc z każdej pary krótko spięte ogniwo elektryczne. Co 24 godziny rozłączano płytki dla przeprowadzenia pomiarów podobnych do początkowych: za każdym razem mierzono różnicę potencjałów płytek poszczególnych par oraz opór elektryczny między płytkami połączonymi w pary i zanurzonymi w cieczy. Pomiar różnicy potencjałów przeprowadzano niezwłocznie (ok. 10 sek) po rozłączeniu płytek. Po 15–20 dobach wyjmowano płytki z cieczy, rozczepiano pary płytek, fotografowano płytki, oczyszczano je z parafiny (cieplą benzyną) oraz z produktów korozji i ważono.

Do badań użyto następujących cieczy:

1. Surówka gorzelniana o zawartości 91% obj. alkoholu etylowego
2. Frakcje otrzymane z rozdestylowania powyższej surówki:

zakres temp. wrzenia w °C	przewodn. właściwe w $\text{om}^{-1}\text{cm}^{-1}$
a. 77–77,8	$4,8 \cdot 10^{-7}$
b. 77,8–77,9	$4,8 \cdot 10^{-7}$
c. 77,9–78,1	$4,7 \cdot 10^{-7}$
d. 78,1–78,4	$4,6 \cdot 10^{-7}$
e. powyżej 78,4	$3,9 \cdot 10^{-6}$
3. Alkohol rektyfikowany o zaw. 96% alkoholu etylowego
4. Roztwór mocznika w powyższych cieczach (1%)
5. Nasycony roztwór siarczynu sodowego w powyższych cieczach.



Wykres 1

Niektóre z otrzymanych wyników podane są powyżej. Na wykresie 1 mamy przedstawioną zmienność w czasie różnic potencjałów między płytkami połączonymi w pary w cieczach o przewodnictwie właściwym $4,5 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-7} \text{om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (frakcje otrzymane z rozdestylowania surówki gorzelnianej). Poszczególne krzywe odpowiadają poszczególnym parom płytek:

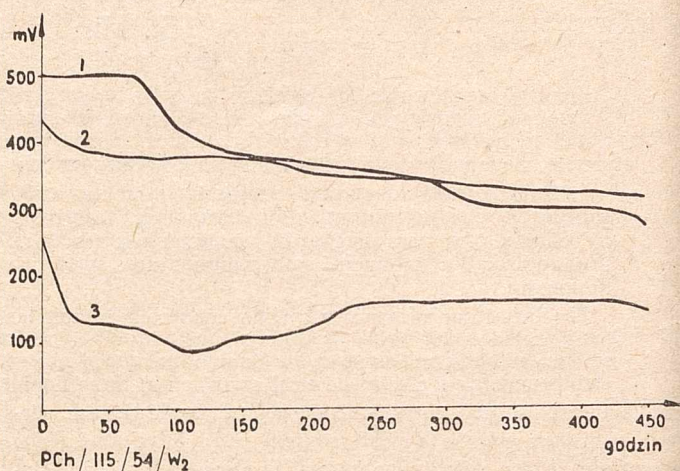
- Krzywa 1 — płytka miedziana z aluminiową
 „ 2 — płytka mosiężna z aluminiową
 „ 3 — płytka stalowa z aluminiową
 „ 4 — płytka miedziana ze stalową

W tabeli 1 podane są straty na ciężarze płytek użytych do badań przedstawionych na wykresie 1.

Tabela 1

1. para	płytki miedziana	—0,5 mg
	płytki aluminiowa	—6,2 mg
2. para	płytki mosiężna	—0,4 mg
	płytki aluminiowa	—4,9 mg

3. para	płytki stalowa	—0,8 mg
	płytki aluminiowa	—2,5 mg
4. para	płytki miedziana	—0,6 mg
	płytki stalowa	—3,2 mg



Wykres 2

Wykres 2 przedstawia zmienność w czasie różnic potencjałów w parach płytek umieszczonych w cieczach o różnym przewodnictwie:

Krzywa 1 — płytka mosiężna z aluminiową w surówce gorzelnianej o przewodnictwie wł. $2,10 \cdot 10^{-7} \text{om}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

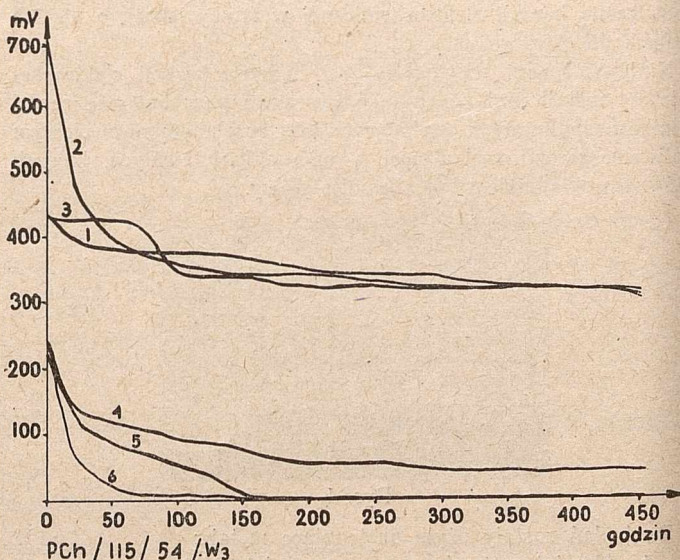
Krzywa 2 — płytka miedziana z aluminiową we frakcji pochodzącej z rozdestylowania surówki o przewodnictwie wł. $4,6 \cdot 10^{-7} \text{om}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Krzywa 3 — płytka mosiężna z aluminiową w nasyconym roztworze siarczynu sodowego w najwyższej wrzącej frakcji surówki (frakcja o najwyższej zawartości wody), przewodn. właściwe $2,10 \cdot 10^{-7} \text{om}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

W tabeli 2 podano straty na ciężarze płytek użytych do badań przedstawionych na wykresie 2.

Tabela 2

1. para	płytki mosiężna	—5,5 mg
	płytki aluminiowa	—3,9 mg
2. para	płytki miedziana	—0,5 mg
	płytki aluminiowa	—6,2 mg
3. para	płytki mosiężna	—0,6 mg
	płytki aluminiowa	—5,5 mg



Wykres 3

Wykres 3 przedstawia zmienność w czasie różnic potencjałów między płytkami zanurzonymi w cieczach, do których dodano

mocznik lub siarczyn sodowy oraz w czystych cieczach (krzywa 1 oraz krzywa 4 identyczne z odpowiednimi krzywymi z wykresu 1).

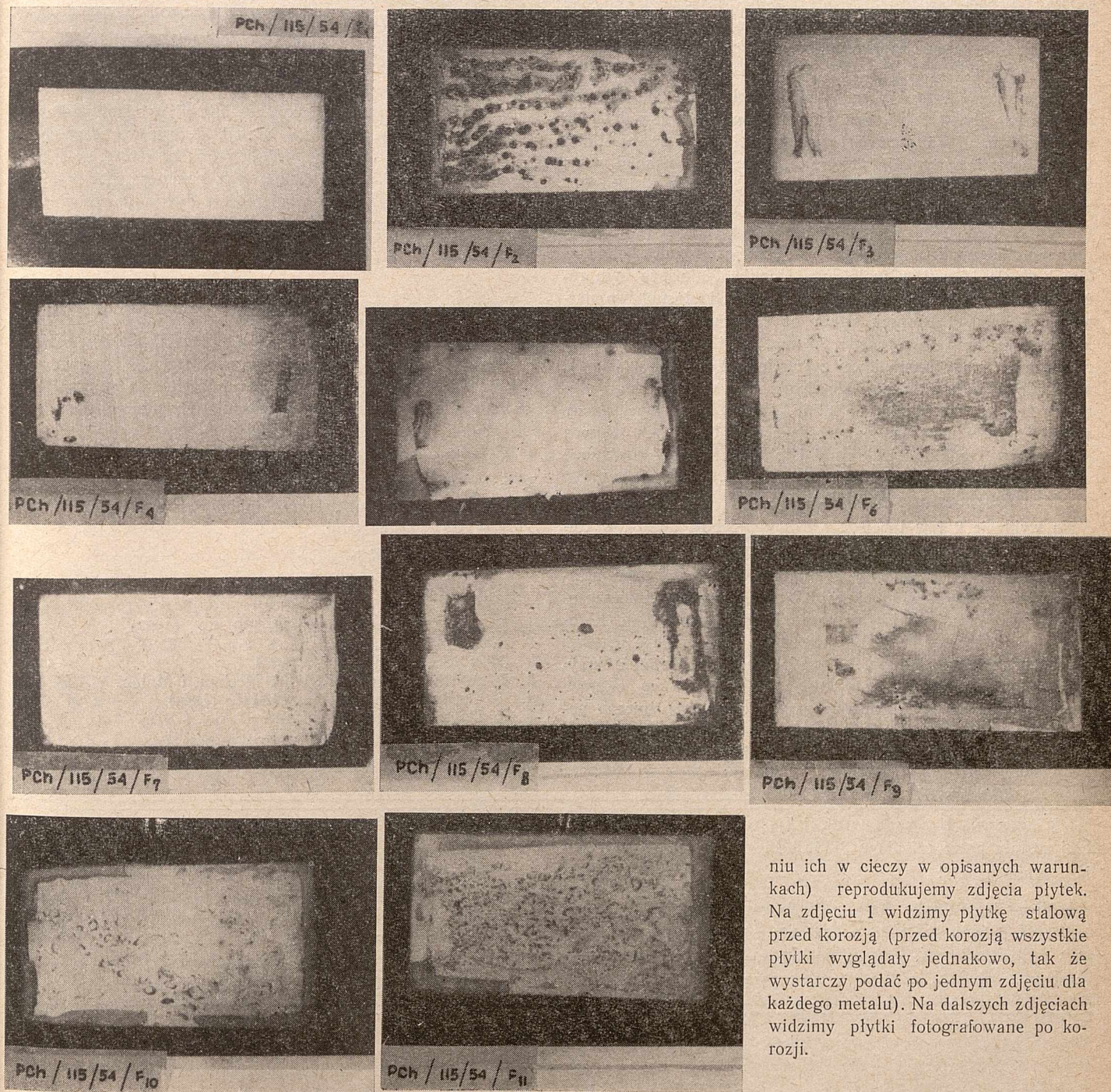
- Krzywa 1 — płytka miedziana z aluminiową w jednej z frakcji otrzymanych z rozdestylowania surówki (przew. wł. $4,6 \cdot 10^{-7} \text{om}^{-1} \text{cm}^{-1}$).
- Krzywa 2 — płytka miedziana z aluminiową w tejże frakcji z 1% dodatkiem mocznika (przew. wł. roztworu $1,36 \cdot 10^{-6} \text{om}^{-1} \text{cm}^{-1}$).
- Krzywa 3 — płytka miedziana z aluminiową w nasyconym roztworze siarczynu sodu w 96% alkoholu (przew. wł. $3 \cdot 10^{-6} \text{om}^{-1} \text{cm}^{-1}$).
- Krzywa 4 — płytka miedziana ze stalową w cieczy analogicznej do użytej do badań z krzywej 1.
- Krzywa 5 — płytka miedziana ze stalową w cieczy analogicznej do użytej do badań z krzywej 2.
- Krzywa 6 — płytka miedziana ze stalową w cieczy analogicznej do użytej do badań z krzywej 3.

Tabela 3 podaje straty na ciężarze płytek użytych do badań z wykresu 3.

Tabela 3

1. para	płytki miedziana	—0,5 mg
	płytki aluminiowa	—6,2 mg
2. para	płytki miedziana	—0,8 mg
	płytki aluminiowa	—3,2 mg
3. para	płytki miedziana	—0,4 mg
	płytki aluminiowa	—2,2 mg
4. para	płytki miedziana	—0,6 mg
	płytki stalowa	—3,2 mg
5. para	płytki miedziana	—0,5 mg
	płytki stalowa	—1,2 mg
6. para	płytki miedziana	—0,7 mg
	płytki stalowa	—2,8 mg

Dla zapoznania się z wyglądem płytek przed i po korozji (przed złączeniem w pary i po dwudziestodniowym pozostawie-



niu ich w cieczy w opisanych warunkach) reprodukuje zdjęcia płytek. Na zdjęciu 1 widzimy płytkę stalową przed korozją (przed korozją wszystkie płytki wyglądały jednakowo, tak że wystarczy podać po jednym zdjęciu dla każdego metalu). Na dalszych zdjęciach widzimy płytki fotografowane po korozji.

Zdjęcie 2 — płytka stalowa z wykresu 1—4. para oraz z wykresu 3—4. para.

Zdjęcie 3 — płytka stalowa z wykresu 3—6. para.

„ 4 — płytka stalowa z wykresu 3—5. para.

„ 5 — płytka stalowa z wykresu 1—3. para.

„ 6 — płytka aluminiowa z wykresu 1—1 para; z wykresu 2—2. para; z wykresu 3—1. para.

„ 7 — płytka aluminiowa z wykresu 2—1. para.

„ 8 — płytka aluminiowa z wykresu 2—3. para.

„ 9 — płytka aluminiowa z wykresu 1—2. para.

„ 10 — płytka aluminiowa z wykresu 1—3. para.

„ 11 — płytka aluminiowa z wykresu 3—2. para.

Z tabel 1, 2 i 3 podających straty na ciężarze płytek widzimy, że straty na ciężarze katod (umieszczonych w tabelach w każdej parze płytek na pierwszym miejscu) były we wszystkich przypadkach znacznie mniejsze od strat na ciężarze anod. Fakt ten wskazuje, że w badanych przypadkach korozja zasadniczo polegała na elektrochemicznym atakowaniu anod, a czysto chemiczna korozja, która powinna występować zarówno na anodach, jak i na katodach, o ile w ogóle występowała, to w bardzo słabym stopniu.

Wykres 1 i tabela 1 przedstawiają zachowanie się czterech różnych par płytek w cieczach o prawie równym przewodnictwie elektrycznym. Z załączonych wyników widzimy, że najsilniej uległy korozji anody aluminiowe z pierwszej i drugiej pary, które w całym przebiegu procesu wykazywały (krzywe 1 i 2 z wykresu 1) największą różnicę potencjałów w stosunku do połączonych z nimi katod. Anoda aluminiowa z trzeciej pary, połączona ze stalową katodą, wykazywała mniejszą różnicę potencjałów i uległa korozji w mniejszym stopniu. Najniższą była różnica potencjałów w czwartej parze płytek i stosunkowo najmniejsza była tu również strata na ciężarze stalowej anody. Wprawdzie strata ta wynosiła 3,2 mg, czyli więcej od straty na ciężarze anody aluminiowej z trzeciej pary płytek (2,5 mg), ze względu jednak na przeszło dwukrotnie większą masę atomową żelaza w stosunku do glinu, korozję omawianej anody stalowej należy uznać za najsłabszą z rozpatrywanych czterech przypadków. Ogólnie z wykresu 1 i tabeli 1 możemy wyciągnąć wniosek, że korozja anod jest tym słabsza, im mniejsza jest różnica potencjałów między płytkami.

Na wykresie 2 i w tabeli 2 widzimy przebieg korozji w cieczach o różnym przewodnictwie właściwym.

Najsłabsza jest w tym przypadku korozja pierwszej pary (strata na ciężarze płytki aluminiowej 3,9 mg), która była umieszczona w cieczy o najmniejszym przewodnictwie właściwym. Korozja drugiej i trzeciej pary, umieszczonych w cieczach o lepszym przewodnictwie właściwym, była większa. Z porównania krzywych 1 i 2 z wykresu 2 oraz odpowiednich strat na ciężarze anod aluminiowych widzimy, że przy zbliżonych różnicach potencjałów płytek silniejsza jest korozja płytek umieszczonych w cieczy o lepszym przewodnictwie właściwym.

Z wykresu 3 wnioskujemy, że dodatek mocznika i siarczynu sodowego wywołuje w przypadku tych par, w których anodami są płytki stalowe, zwiększoną polaryzację podczas procesu przejawiającą się w obniżeniu prawie do zera różnicy potencjałów między płytkami (krzywe 5 i 6, wykres 3). W odniesieniu do par, w których anodami były płytki aluminiowe, zjawisko to nie występowało (krzywe 2 i 3). Obniżenie różnicy potencjałów łączy się w przypadku piątej pary płytek z wydatnym obniżeniem korozji anody stalowej, co widzimy z małej straty na ciężarze podanej w tabeli 3. W przypadku szóstej pary obniżenie potencjału nie wiąże się z odpowiednio silnym zmniejszeniem korozji. Przypuszczalnie wywoływane jest to znacznym wzrostem przewodnictwa spowodowanym przez dodatek siarczynu sodowego. Z tabeli 3 i wykresu 3 możemy więc wyciągnąć wniosek, że mocznik efektywnie obniża korozję anod stalowych w badanych cieczach wywołując silną polaryzację, a nie zwiększając wydatnie przewodnictwa elektrycznego.

Z załączonych zdjęć skorodowanych anod (np. zdjęcia: 2, 6, 8, 10, 11) widzimy, że korozja anod polegała na wytwarzaniu się punktowych wżerów będących ośrodkami korozji.

Ważnym faktem zaobserwowanym w przebiegu badań, który jednak nie mógł zostać uwidoczniiony w przedstawionych wynikach, było wytwarzanie się podczas korozji anod aluminiowych galaretowatej masy produktów korozji, które łatwo odrywały się od powierzchni płytek. Tego rodzaju produkty korozji są specjalnie szkodliwe w silnikach spalinowych, ponieważ niezależnie od zachodzącego podczas korozji niszczenia tworzywa produkty korozji porywane są przez przepływające paliwo i wywołują zatykanie się gaźnika, sitka itp.

Wnioski

1. W badanych cieczach zachodzi korozja elektrochemiczna anod. Korozja ta jest silniejsza w cieczach o lepszym przewodnictwie właściwym oraz na anodach wykazujących większą różnicę potencjałów w stosunku do połączonych z nimi katod.
2. Korozja anod występuje w postaci wżerów punktowych.
3. Spośród substancji, których wpływ na korozję był badany, mocznik wykazywał działanie inhibicyjne w układach: miedź-stal oraz mosiądz-stal.

Otrzymano 3. XII. 53 r.

Literatura

1. J. Zdarski, Chem. Obzor, **12**, 109, 139, (1937)
2. R. S. Ambartsumyan, L. G. Gindin, E. P. Bel' Chikova, DAN SSSR **29**, 91, 208, (1940)
3. D. A. Ilin, Trudy Woj. Akad. Mehan. i Motor., (1940), 74
4. A. Guillemin, Ann. chim., **19**, 149, (1944)
5. R. Dubrisay, Chim. Peintures, **12**, 35, (1949)
6. L. G. Gindin, DAN SSSR, **75**, 515, (1950).

DAN SSSR

Dla uczczenia II Zjazdu Polskiej Zjednoczonej Partii Robotniczej zostały przez członków SITPChem złożone m. in. następujące zobowiązania:

Wałbrzyska Fabryka Kwasu Siarkowego zobowiązała się do zrobienia dokumentacji do urządzenia pozwalającego wykorzystać kwas zawarty w szlamie odpadowym, którego dotychczas nie wykorzystywano. Członkowie Koła SITPChem wspólnie z całą

załogą zobowiązali się wykonać roczny plan produkcji do dn. 21.XII.1953 r.

Zespół roboczy pracowników Instytutu Farmaceutycznego i Tarchomińskich Zakładów Farmaceutycznych zobowiązał się zwiększyć wydajność penicyliny prokainowej, przy czym wartość produkcji dodatkowej wyniesie 1.840.583 zł, ∞ da społeczeństwu 165 tys. flakonów penicyliny prokainowej à 300 tys. jednostek, względnie 500.000 flakonów à 100.000 jednostek.

Kulometryczne oznaczanie hydrazynu kwasu izonikotynowego za pomocą elektrochemicznego utleniania chlorem

547.826.1:547.234:545.37

K. Kalinowski

Zakład Chemii Farmaceutycznej Akademii Medycznej w Łodzi

Przeprowadzono oznaczenia ilościowe hydrazynu kwasu izonikotynowego za pomocą elektrochemicznego utleniania chlorem. Do pomiaru ilości naboju elektrycznego użyto kulometru jodowego. Ilość jodu wywiązująca się podczas elektrolizy wskazywała na ilość wydzielonego chloru, a tym samym na ilość hydrazynu kwasu izonikotynowego. W charakterze wskaźnika stosowano czerwień metylową. Elektrochemiczne utlenianie chlorem prowadzono w elektrolizerze z gładkimi platynowymi elektrodami (gęstość prądu — 10 mA/cm², napięcie — 9 mA). 1 miliamperosekunda opowiada 0,0003674 mg chloru, a tym samym — 0,000355 mg hydrazynu kwasu izonikotynowego. 1 ml 0,01 n Na₂S₂O₃ (zużyty na miareczkowanie jodu z kulometru) odpowiada 0,34285 mg hydrazynu kwasu izonikotynowego.

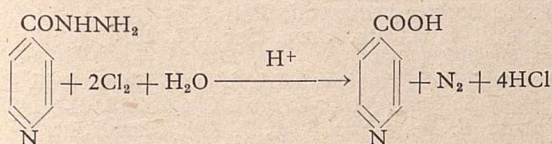
Проведено количественное определение гидразида изоникотиновой кислоты путем электрохимического окисления хлором. Для измерения количества электрического заряда применялся иодный кулометр. Количество иода выделяемого во время электролиза указывало на количество выделенного хлора, а этим же на количество гидразида изоникотиновой кислоты. В качестве индикатора применялся метилрот. Электрохимическое окисление хлором проводилось в электролизере с гладкими платиновыми электродами (плотность тока 10 мА/см², напряжение — 9 мА). 1 мА/сек соответствует 0,0003674 мг хлора, а этим же — 0,000355 мг гидразида изоникотиновой кислоты. 1 мг 0,01 н Na₂S₂O₃ (употребленный на титрование иода из кулометра) соответствует 0,34285 мг гидразида изоникотиновой кислоты.

Quantitative determining isonicotinic acid hydrazide by electrochemical oxidation with chlorine has been described. Iodine coulometer has been used for measuring the quantity of electricity. The quantity of iodine evolved during electrolysis shows the quantity of chlorine and simultaneously the quantity of isonicotinic acid hydrazide. As indicator, methyl red has been used. Electrochemical oxidation with chlorine has been carried out in an electrolyzer with smooth platinum electrodes (electric density — 10 mA/cm², tension — 9 mA). 1 milliamper-second corresponds to 0.0003674 of chlorine, and 0.000355 mg of isonicotinic acid hydrazide. 1 ml of 0.01 N Na₂S₂O₃ (used for titration of iodine from the coulometer) corresponds to 0.34285 mg of isonicotinic acid hydrazide.

Metoda kulometryczna nabiera ostatnio coraz większego znaczenia, przy czym ułatwiają jej stosowanie nowe typy kulometrów 5). Do jej rozpowszechnienia również przyczyniają się dobre podstawy teoretyczne 8, 6, 4).

W pracy tej do pomiaru ilości prądu użyto kulometru jodowego czyli woltametr jodowego 1, 7), natomiast utlenianie hydrazynu kwasu izonikotynowego przeprowadzono za pomocą elektrochlorowania 3).

Chlor, wydzielony na drodze elektrolizy kwasu solnego, utlenia wprost w roztworze elektrolitu hydrazyn kwasu izonikotynowego w myśl reakcji:



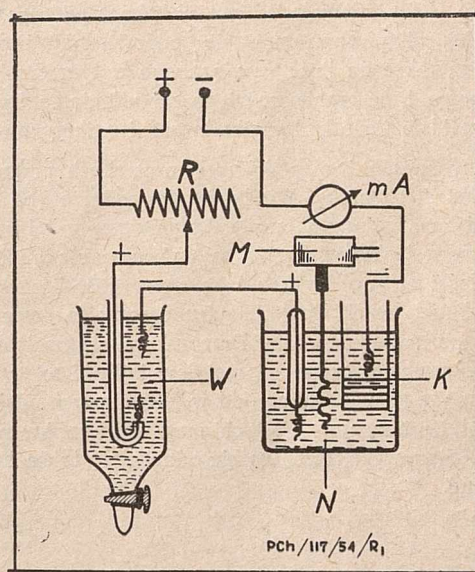
Nadmiar chloru oznaczano przez odbarwienie roztworu czerwieni metylowej dodawanej do roztworu, w którym odbywało się chlorowanie.

Utlennianie hydrazynu przeprowadzono w przestrzeni anodowej oddzielonej od katody przegrodą azbestową. Jako elektrolit służył roztwór kwasu solnego w odpowiednim stężeniu, przy czym stosowano elektrody platynowe. Na anodzie platynowej przy odpowiednim stężeniu kwasu solnego wydzielano się chlor a nie tlen, mimo że napięcie rozkładowe wody wynosi około 1,2 wolta (18°) a roztworu normalnego kwasu solnego około 1,3 wolta, a to dzięki wysokiemu nadnapięciu tlenu nawet na elektrodzie platynowej (około 0,5 wolt).

Część doświadczalna

Oznaczenie przeprowadzono na aparaturze opracowanej przez autora korzystając nadto z prostownika lampowego o dużej stałości prądu jako źródła prądu stałego.

Urządzenie, przedstawione schematycznie na rysunku, składa się z elektrolizera (N), w którym przy anodzie wywiązuje się



chlor z roztworu 10% kwasu solnego, a przestrzeń katodowa (K) oddzielona jest od anodowej porowatą przegrodą azbestową.

W przestrzeni katodowej mamy również 10% roztwór HCl. Z elektrolizerem jest połączony szeregowo kulometr jodowy W, następnie opór (R) i miliamperomierz (mA).

Wszystkie użyte elektrody były gładkimi platynowymi drucikami. Gęstość prądu na anodach wynosiła 10 miliamperów na cm², przepływ prądu — 9 miliamperów. Do kulometru przy anodzie wlewało 10% roztwór KJ, następnie ostrożnie dodawano rozcieńczony roztwór kwasu solnego, by utworzyć z niego oddzielną warstwę, w której tkwiła katoda. Po skończonej elektrolizie plyn z kulometru zawierający wydzielony jod przy anodzie wlewało do erlenmayerki i jod oznaczano 0,01 n roztworem Na₂S₂O₃ wobec roztworu skrobi. Czas elektrolizy oznacza-

no stoperem. Skala w miliamperomierzu została sprawdzona (0 do 10 mA).

Opracowano następujący sposób postępowania: odważa się około 0,05 g hydrazynu kwasu izonikotynowego, rozpuszcza się go w wodzie w kolbie miarowej o pojemności 100 ml i dopełnia wodą do kreski. Z tego roztworu odpipetowuje się 5 ml do elektrolizera (N) do przestrzeni anodowej. W elektrolizerze zarówno przy anodzie jak i katodzie mamy jako elektrolit 10% roztwór kwasu solnego. Do tego roztworu w przestrzeni anodowej dodaje się także parę kropel czerwieni metylowej, która służy jako wskaźnik wolnego chloru. Do kulometru wprowadzamy roztwory w kolejności podanej wyżej. Po włączeniu prądu notujemy dokładny czas elektrolizy za pomocą stopera.

Płyn w elektrolizerze w czasie elektrolizy stale się miesza przez poruszanie samego naczynka lub też mieszadłką (M). Unika się przez to polaryzacji stężeniowej przy anodzie oraz umożliwia równomierne wiązanie hydrazynu a potem czerwieni metylowej. Hydrazyn kwasu izonikotynowego odgrywa tu również rolę depolaryzatora anodowego jako substancja redukująca. Z chwilą gdy cała ilość hydrazynu zostanie utleniona przez chlor w myśl poprzednio podanej reakcji, chlor powstający nadal podczas elektrolizy wiąże się z czerwienią metylową powodując jej odbarwienie. Odbarwienie roztworu jest wskaźnikiem do przerywania elektrolizy. Ponieważ znamy natężenie przepływającego prądu (9 miliamperów), a więc przez to samo także ilość miliamperosekund, jaka potrzebna była do utlenienia chlorem odmierzonej ilości hydrazynu kwasu izonikotynowego. Oczywiście pomiar miliamperomierzem jest niedokładny i dlatego oznaczona ilość miliamperosekund ma znaczenie tylko pomocnicze. Do bardziej ścisłego natomiast pomiaru ilości naboju elektrycznego służy kulometr jodowy, w którym podczas przeprowadzanej elektrolizy wywiązuje się odpowiednia ilość jodu. Wskazuje ona także na ilość wywiązane w tym czasie chloru w elektrolizerze i następnie zużytego na utlenianie hydrazynu, a co za tym idzie ilość hydrazynu kwasu izonikotynowego.

W podobny sposób i w podobnych warunkach przeprowadza się tak zwaną ślepą próbę. Wtedy do elektrolizera (N) daje się zamiast roztworu hydrazynu wodę destylowaną w tej samej ilości co roztworu hydrazynu podczas wykonywania analizy i do tej samej ilości elektrolitu oraz taką samą ilość kropel roztworu czerwieni metylowej. Do kulometru dajemy te same roztwory, co przy normalnej analizie. Przepuszcza się następnie prąd do czasu odbarwienia czerwieni metylowej. Ilość ml 0,01 n tiosiarczanu zużyty na wydzielony jod w kulometrze odejmuje się od ilości ml tiosiarczanu zużytych przy oznaczaniu hydrazynu kwasu izonikotynowego, ewentualnie odlicza się także ilość miliamperosekund.

1 miliamperosekunda odpowiada

0,0003674 mg chloru,
co odpowiada 0,000355 mg hydrazynu
kw. izonikotynowego

Natomiast

1 ml 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużyty na wydzielony jod w kulometrze odpowiada

0,34285 mg hydrazynu
kw. izonikotynowego

Do badań wzięto preparat handlowy hydrazynu kw. izonikotynowego i oznaczono go w pierw w takim stanie, w jakim go otrzymano oraz następnie — po kilkakrotnej krystalizacji z rozcieńczonego roztworu etanolu i wysuszeniu w temperaturze 100° w ciągu 2 godzin. W jednym i drugim wypadku oznaczono także ten preparat dla porównania bromometrycznie²⁾. (Oznaczenie bromometryczne przeprowadziła mgr I. Wardecka, a roztwory do oznaczeń były przygotowywane przez mgr A. Piotrowską).

Otrzymano następujące wyniki:

Ilość odważonego hydrazynu kw. izonikotynowego	Ilość znaleziona hydrazynu kwasu izonikotynowego w %		U w a g i
	Z ilości jodu w kulometrze	Oznaczona bromometry- cznie	
0,0512 0,0483 0,0608	99,1 99,3 99,2	99,5	Hydrazyn kwasu izonikotynowego handlowy
0,0493 0,0582 0,0633	99,7 99,9 99,8	99,9	Hydrazyn kwasu izonikotynowego przekrystalizowany i wysuszony

Błąd popełniany przy tej metodzie wynosi do 0,3%. Pomiar przeprowadzono w temp. około 20°C.

Otrzymano 16. XI. 53

L i t e r a t u r a

1. Drucker K., Tarle M., Gomez L., Elektrochem., Ztg., 19, 8, (1913)
2. Haugas E. A., Mitchell B. W., J. Pharmacy Pharmacol., 4, 687, (1952)
3. Izgaryszew N. A., Gorbaczew S. W., Kurs Teoreticzeskoj Elektrohimii, Moskwa-Leningrad, 1951
4. Lingane J. J., J. Am. chem. Soc., 67, 1916, (1945); Anal. Chem., 21, 497, (1949)
5. Syrokomsij W. S., Nazarowa T. I., Z., anal. Chim., 6, 15, (1951)
6. Szebeledy S., Somagyi Z., Z. anal. Chem., 112, 313, (1938)
7. Washburn E. W., Bates S. J., J. Am. Chem. Soc. 34, 1141, (1912)
8. Zachariewskij S. M., Woprosy pitanija, 7, 180, (1938)

WZNOWIENIE DZIAŁALNOŚCI SEKCJI CERAMIKI PRZY ZARZĄDZIE GŁÓWNYM SITPCHEM

W grudniu r. ub. odbyło się zebranie organizacyjne Sekcji Ceramików, na którym wybrano Przewodniczącego Sekcji — kol. inż. Kazimierza Czechowskiego. Na pierwszym posiedzeniu Zarządu Sekcji wybrano Wiceprzewodniczących Sekcji — kol. kol. inż. Józefa Handzelewicza i kol. inż. Jana Martensa oraz Sekretarza Sekcji — kol. inż. Stanisława Mierzejewskiego. Mandaty członków Zarządu przyjęli następujący koledzy: St. Broniarek,

inż. K. Cyranowicz, W. Dołbniak, prof. inż. F. Esse, inż. Z. Gieraltowski, prof. dr J. Grębski, inż. J. Holnicki-Szulc, inż. Cz. Kubik, Z. Lewowski, Wł. Lubański, J. Plewczyński, inż. St. Szemetyłło, mgr J. Strzelecki, A. Trojnar i T. Ważyński. Działalność swoją Zarząd rozpoczął od opracowania projektu programu prac Komisji Naukowo-Technicznej na rok 1954 oraz analizy niedociągnięć w zawodowym szkolnictwie ceramicznym.

Inhibitory korozji stali w środowisku kwasu siarkowego i kwasu solnego*)

620.193.41

H. Jodko

I. Ch. O. — Samodzielna Pracownia Antykorozyjna

Podano wyniki badań czterech inhibitorów: tiomocznika, sulfotlenku, dwubenzylu, Tardiolu F i urotropiny. Określono korozję stali miękkiej w różnych stężeniach kwasu siarkowego (w temperaturze pokojowej i przy 40°C) oraz kwasu solnego (w temperaturze pokojowej) w obecności różnych ilości inhibitorów i bez nich. Stwierdzono, że dla oceny inhibitora konieczne są badania w różnych stężeniach kwasu przy różnych ilościach inhibitora i w różnych temperaturach, gdyż praktyczna wartość inhibitora waha się w szerokich granicach w zależności od tych parametrów.

Изложены результаты исследований 4 ингибиторов: тиомочевины, сульфокисли дибензила, Тардиола F и уротропина. Определена коррозия мягкой стали при разных концентрациях серной кислоты (при комнатной температуре и при 40°C) и соляной кислоты (при комнатной температуре) в присутствии разных количеств ингибиторов и в их отсутствии. Установлено, что при оценке ингибитора необходимо его исследовать при разных концентрациях кислот, при разных количествах ингибитора и при разных температурах, так как доброкачественность ингибитора в очень большой степени зависит от этих параметров.

The results of investigating four inhibitors: thiourea, dibenzene sulphoxide, Tardiol F and urotropine have been given. The corrosion of mild steel in sulphuric acid (at room temperature and at 40°C) and hydrochloric acid (at room temperature) at various concentrations, in presence of different quantities of inhibitors and without them, has been determined. Investigation at different concentrations of acids, with various quantities of inhibitors, and different temperatures was necessary to estimate the value of the inhibitors, as the practical evaluation of inhibitor depends on these parameters.

1. Wstęp

Pewne substancje organiczne, w szczególności zawierające w swych cząsteczkach atomy azotu lub siarki, wykazują własność hamowania procesu roztwarzania stali w środowisku kwaśnym. W tej dziedzinie zgłoszono wiele patentów.

Analizując budowę chemiczną proponowanych substancji¹⁾ można wymienić następujące grupy związków organicznych: węglowodory, aldehydy, ketony, aminy, merkaptany, siarczki, sulfotlenki, nitryle, pochodne mocznika i tiomocznika, tiazole, pochodne chinoliny, akrydyny, pochodne morfoliny i wiele innych. Poza tym proponowane są pewne produkty z przerobu smoły koksowniczej (często poddawane sulfonowaniu), produkty pochodzenia roślinnego, produkty odpadowe przemysłu farmaceutycznego, przemysłu syntetycznego kauczuku itp. W okresie ostatnich dwudziestu lat zaczęły się pojawiać publikacje naukowe, świadczące o dużym zainteresowaniu badaczy tą dziedziną. Należy tu wymienić zwłaszcza uczonych radzieckich Putiłową i Barannika²⁾. W Polsce wartościowe inhibitory do oszczędnego wytrawiania stali zaproponował Instytut Metalurgii w Gliwicach.

Zainteresowanie inhibitorami korozji w kwasach skierowane było głównie na opracowania recept kąpeli do wytrawiania stali. Obecnie pojawiły się inne kierunki zainteresowań, jak np. zastosowanie inhibitorów do odrdzewiania kwasami instalacji skorodowanych, do usuwania kamienia kotłowego, do transportu kwasu solnego. Na przykład projekt normy niemieckiej DIN 50940 z 1951 zrodził się z potrzeby odrdzewiania instalacji, maszyn, konstrukcji, które na skutek wojny przez dłuższy czas podlegały procesowi korozji. Należy wspomnieć również o pracach nad inhibitorem radzieckim Unikol PB. Kwas solny 30% z dodatkiem tego inhibitora w ilości 2 g/litr powoduje korozję stali ok. 0,4 mm na rok. Jednak najbardziej obiecujący kierunek badań, to opracowywanie inhibitorów, które wprowadzane do procesu przebiegającego w aparaturze fabrycznej, ulegającej normalnie szybkiemu niszczeniu, hamowałyby znacznie proces korozji przedłużając w ten sposób okres eksploatacji aparatury chemicznej.

W niniejszej pracy będą referowane wyniki wstępnych prac nad kilkoma inhibitorami korozji stali niskowęglistej w środowisku kwasów siarkowego i solnego. Większość badań była przeprowadzona w temperaturze pokojowej, w kilku przypadkach przeprowadzono badania w 40°C.

2. Badane inhibitory

Badania przeprowadzono nad następującymi inhibitorami:

1. Tiomocznik
2. Sulfotlenek dwubenzylu (Tardiol D)
3. Tardiol F
4. Urotropina.

Inhibitory Tardiol D i Tardiol F są inhibitorami zaproponowanymi przez Instytut Metalurgii. Tardiol F zawiera w swoim składzie sulfotlenek dwubenzylu z dodatkiem substancji powierzchniowo aktywnej „Mazonit” (produkt sulfonacji oleju antracenowego).

3. Metodyka badań

Ponieważ dla wszechstronnego zbadania inhibitora należy przeprowadzić dużą liczbę pomiarów, wybrano metodę wagową. Pomiar przeprowadzano w probówkach, ilość kwasu wynosiła 20 — 25 ml. Próbkę przygotowywano z drutu lub blachy stalowej miękkiej. Drut miał średnicę 2 lub 3 mm, długość 60 mm. Wymiary próbek z blachy wynosiły w przybliżeniu: 40 × 10 × 0,5 mm. Próbkę czyszczono płótnem ściernym, odtłuszczano w benzenie, trawiono w ciągu 1/2 godziny w 10% H₂SO₄, płukano w alkoholu etylowym, suszono w eksykatorze. Stosunek powierzchni próbki w cm² do ilości kwasu w cm³ wynosił ok. 1 : 2,5 (blaszki) i ok. 1 : 7 (druce).

Czas działania kwasów — 48 godzin. W razie potrzeby prowadzono pomiar w ciągu 6 1/2, 24, 41, 96 i 120 godzin. Zmieniało się stężenie inhibitora i stężenie kwasu.

Wynik obliczano w mm/rok, tzn. zakładano równomierną korozję drutu lub blachy i straty ciężaru przeliczano wg wzoru:

$$\text{Kor} = \frac{G \cdot 10.8760}{P \cdot t \cdot d}$$

gdzie: G — strata ciężaru próbki w g,

P — powierzchnia całkowita próbki w cm² (w przypadku drutu brano powierzchnię średnią logarytmiczną, którą obliczano ze średnic przed i po korozji);

*) Praca eksperymentalna była wykonana przez: J. Pryszcz, M. Wiekierę, M. Górską, D. Meyer, B. Smoleńskiego, W. Kołodziejczyk, S. Zajączkowskiego, G. Kowalską.

t — czas w godz.;

d — c. wł. w g/cm³;

Kor — korozja równomierna w mm/rok.

Siłę inhibitującą względnie efekt zahamowania korozji obliczano w % wg wzoru:

$$\text{Siła inhibitująca} = 100 \left(1 - \frac{\text{Kor}_i}{\text{Kor}} \right)$$

gdzie: Kor_i — korozja w obecności inhibitora w mm/rok;

Kor — korozja bez inhibitora w mm/rok.

Stwierdzono, że obrona metodyka daje wyniki zgodne z literaturą, dzięki zaś swej prostocie umożliwia prowadzenie masowych szybkich pomiarów, bez których nie można przeprowadzić gruntownej oceny inhibitora.

W trakcie badań przy ocenie wyników powstało zagadnienie — w jaki sposób podawać w formie skróconej efektywną wartość inhibitora. Wchodziły w rachubę dwa momenty: aktywność inhibitora i jego ekonomiczna ilość (tzn. najmniejsza wystarczająca dawka).

Określanie aktywności inhibitora za pomocą wartości siły inhibitującej może wywołać nieporozumienie. Na przykład: tiomocznik w ilości 0,05 g/litr w 50% H₂SO₄ w temp. 40°C posiada siłę inhibitującą 95% (Kor_i = 1,92 mm/rok), ten sam inhibitor w ilości 0,27 g/litr w 1% H₂SO₄ w temp. pokojowej posiada siłę inhibitującą 79,6% (Kor_i = 0,20 mm/rok). Jeśli zadaniem inhibitora jest zahamowanie korozji, to przede wszystkim będzie nas interesowała sama bezwzględna wartość Kor_i, tzn. w ostatecznym efekcie trwałość tworzywa metalowego:

Ocenę trwałości antykorozyjnej tworzywa metalowego określa dziesięciostopniowa skala wg GOST 5272 — 503) podana w tabeli 1.

Tabela 1

Grupa odporności tworzyw metalowych na korozję	Szybkość korozji w mm/rok	Stopień
Całkowicie odporne	≤ 0,001	0
Bardzo odporne	> 0,001 do 0,005	1
	> 0,005 „ 0,01	2
Odporne	> 0,01 do 0,05	3
	> 0,05 „ 0,1	4
O obniżonej odporności	> 0,1 do 0,5	5
	> 0,5 do 1,0	6
Małoodporne	> 1,0 do 5,0	7
	> 5,0 „ 10,0	8
Nieodporne	> 10,0	9

Kor_i = 0,20 mm/rok określa odporność tworzywa 5. stopniem, natomiast Kor_i = 1,92 mm/rok — 7. stopniem. W pierwszym przypadku mamy tworzywo o obniżonej odporności, w drugim — małoodporne.

W wynikach badań należy podawać również ocenę ilości ekonomicznej inhibitora, gdyż niektóre inhibitory są bardzo kosztownymi preparatami. Z tych powodów wysuwamy propozycję skróconego cechowania inhibitorów w następujący sposób. Przy dużej literze „I” należy w dole podawać stopień odporności antykorozyjnej w obecności inhibitora — w górze ilość w kg inhibitora na 10 m³ kwasu. Dla przykładów podanych wyżej będziemy mieli następujące skrócone oznaczenia I_{7,5} i I_{5,7}.

Skróty te można wykorzystać do ogólnej charakterystyki, jak np. tiomocznika, który w kwasie solnym w temperaturze zwykłej dla wszystkich stężeń posiada charakterystykę I₇, z wyjątkiem stężeń 1—5%, dla których ma cechę I₆²⁻⁵.

4. Korozja stali w kwasie siarkowym i solnym

Dla celów porównawczych zbadano korozję stali miękkiej w środowisku kwasów chemicznie czystych bez inhibitora.

A. Korozję w kwasie siarkowym w temperaturze pokojowej w wyniku pomiarów w ciągu 48 godzin, podaje tabela 2.

Tabela 2

Stężenie kwasu w %	Korozja w mm/rok		
	Maks.	Min.	Średn.
1	0,98	0,63	0,81
5	1,71	1,30	1,51
10	3,12	0,69	2,29
20	3,58	3,58	3,58
25	4,01	2,38	3,15
50	8,39	3,89	6,56
60	5,81	4,78	5,30
70	1,18	0,25	0,68

B. Korozję w H₂SO₄ w temperaturze 40°C w wyniku pomiarów w ciągu 6½ godzin podaje tabela 3.

Tabela 3

Stężenie kwasu w %	Korozja w mm/rok Blacha	Korozja w mm/rok Wartość średnia
5	7,07	8,77
„	10,48	
10	6,12	7,45
„	8,77	
20	6,32	10,22
„	14,12	
50	36,11	37,24
„	38,37	
70	4,51	6,17
„	7,83	

C. Korozję w kwasie solnym w temperaturze pokojowej, w wyniku pomiarów w ciągu 48, 24 i 72 godzin, podaje tabela 4.

Tabela 4

Stężenie kwasu w %	Czas próby w godz.	Korozja w mm/rok	
		Wartość maksymalna	Wartość średnia
1	48	—	0,72
5	48	2,93	2,31
10	48	—	2,58
15	48	4,78	4,66
25	48	19,89	17,62
30	24	57,3	53,64
„	41 i 48	43,8	34,98
37	24	20,19	19,29
„	41 i 48	19,87	13,12
„	72	8,31	8,15

D. Korozję w kwasie solnym w temperaturze 40°C, pomiary w ciągu 6½ godzin, podaje tabela 5.

Tabela 5

Stężenie kwasu w %	Czas próby w godz.	Korozja w mm/rok	Korozja w mm/rok Wartości średnie
5	6½	16,96	17,07
„	„	17,19	
10	„	27,86	26,70
„	„	25,54	
20	„	83,68	80,10
„	„	76,52	

Tabela 6

Kwas siarkowy. Temperatura pokojowa

Tworzywo stal miękka	Czas próby w godz.	Stężenie inhibitora w g/litr	Stężenie kwasu w ‰	Korożja w mm/rok w obecności inhibitora	Siła inhibująca w ‰
1	2	3	4	5	6
Drut	48	0.04	1	0.14	85.8
		0.08	„	0.17	82.7
		0.11	„	0.09	90.9
		0.27	„	0.20	79.6
		0.54	„	0.15	84.7
Blacha	48	0.04	1	0.20	79.6
		0.08	„	0.16	83.7
		0.11	„	0.10	89.8
		0.27	„	0.07	92.9
Drut	48	0.04	5	0.21	87.7
		0.08	„	0.26	84.8
		0.11	„	0.19	88.9
		0.27	„	0.27	84.2
		0.54	„	0.24	86.0
Blacha	48	0.04	5	0.24	86.0
		0.08	„	0.20	88.3
		0.11	„	0.14	91.8
		0.27	„	0.10	94.2
Drut	48	0.04	10	0.38	87.8
		0.08	„	0.30	90.4
		0.11	„	0.32	89.7
		0.27	„	0.34	89.1
		0.54	„	0.39	87.5
Blacha	48	0.04	10	0.14	95.5
		0.08	„	0.28	91.0
		0.11	„	0.20	93.4
Drut	48	0.04	25	0.53	86.8
		0.08	„	0.37	90.8
		0.11	„	0.25	93.8
		0.27	„	0.42	89.5
		0.54	„	0.29	92.8
Blacha	48	0.04	25	0.14	96.5
		0.08	„	0.28	93.0
		0.11	„	0.20	95.0
		0.27	„	0.17	95.8
Drut	48	0.04	50	0.79	90.6
		0.08	„	0.44	94.8
		0.11	„	0.31	96.3
		0.27	„	0.37	95.6
		0.54	„	0.21	97.5
Blacha	48	0.04	50	1.11	86.8
		0.08	„	0.99	88.2
		0.11	„	1.21	85.6
		0.27	„	0.45	94.7
Drut	48	0.04	70	1.14	3.4
		0.08	„	1.29	— 9.3
		0.11	„	1.47	— 24.6
		0.27	„	1.60	— 35.6
		0.54	„	1.56	— 32.2
Blacha	48	0.04	70	0.83	29.7
		0.08	„	0.87	26.3
		0.11	„	0.96	18.7
		0.27	„	0.68	42.4
Drut	96	0.04	5	0.27	84.2
		0.08	„	0.22	87.2
		0.11	„	0.27	84.2
Blacha	96	0.04	5	0.17	90.0
		0.08	„	0.14	91.8
		0.11	„	0.16	90.6
		0.27	„	0.12	93.0
		0.54	„	0.12	93.0

d.c. tabeli 6

Tworzywo stal miękka	Czas próby w godz.	Stężenie inhibitora w g/litr	Stężenie kwasu w ‰	Korożja w mm/rok w obecności inhibitora	Siła inhibująca w ‰
1	2	3	4	5	6
Drut	96	0.04	10	0.33	89.4
		0.08	„	0.26	91.
		0.11	„	0.27	91.7
		0.27	„	0.70	77.4
		0.54	„	0.58	81.46
Blacha	96	0.04	10	0.21	93.3
		0.08	„	0.19	94.0
		0.11	„	0.19	94.0
		0.27	„	0.14	95.5
		0.54	„	0.17	94.6
Drut	96	0.04	25	0.43	89.3
		0.08	„	0.24	94.0
		0.11	„	0.29	92.8
		0.27	„	0.33	91.8
		0.54	„	0.31	92.3
Blacha	96	0.04	25	0.33	91.8
		0.08	„	0.26	93.5
		0.11	„	0.26	93.5
		0.27	„	0.20	95.0
		0.54	„	0.22	94.5
Drut	96	0.27	50	0.39	95.4
		0.54	„	0.21	97.5
Drut	120	0.27	10	0.32	89.7
		0.54	„	0.23	92.6
Blacha	120	0.54	10	0.16	94.9
Drut	120	0.08	25	0.23	94.3
		0.27	„	0.29	92.8
		0.54	„	0.78	80.5
Blacha	120	0.54	25	0.19	95.3
Drut	120	0.27	50	0.35	95.9
		0.54	„	0.73	91.3
Blacha	120	0.54	50	0.15	98.2
Blacha	144	0.27	10	0.14	95.5
Blacha	144	0.08	25	0.30	92.5
		0.27	„	0.17	95.8
Blacha	144	0.27	50	0.49	94.2

Materiał doświadczalny zebrany w tym punkcie jest oparty na znacznej liczbie pomiarów, niedostatecznej jednak, by powyższe liczby uważać za całkowicie ustabilizowane. Należy pomiary te uzupełnić przez pomiary 120-godzinne oraz pomiary w okresach czasu jeszcze dłuższych z tego względu, że pomiary prowadzone w dłuższych okresach czasu dają w wyniku niższą szybkość korożji niż pomiary w okresach krótszych. Należy również przeprowadzić pomiary w wyższych temperaturach.

Tabela 7

Kwas siarkowy. Temperatura 40°C. Czas pomiaru 6 1/2 godziny

Stężenie inhibitora w g/litr	Stężenie kwasu w ‰	Korożja w mm/rok w obecności inhibitora	Siła inhibująca w ‰
0.01	5	0.96	90.8
0.01	„	0.69	93.4
0.05	„	0.81	92.3
0.05	„	0.54	94.9
0.1	„	0.96	90.8
0.1	„	1.27	87.9

d. c. tabeli 7

Stężenie inhibi- tora w g/litr	Stężenie kwasu w %	Korozja w mm/rok w obecności inhi- bitora	Siła inhibitu- jąca w %
0,01	10	0,63	92,8
0,01	"	0,72	91,8
0,05	"	0,76	91,4
0,05	"	0,80	90,9
0,1	"	1,32	85,0
0,1	"	1,16	86,8
0,01	20	0,89	93,7
0,01	"	0,85	94,0
0,05	"	1,12	92,0
0,05	"	2,12	85,0
0,1	"	1,99	86,0
0,1	"	2,03	85,6
0,01	50	3,48	91,0
0,01	"	3,37	91,2
0,05	"	1,92	95,0
0,05	"	1,92	95,0
0,1	"	2,15	94,4
0,1	"	1,09	97,2
0,01	70	2,03	74,1
0,01	"	1,67	78,7
0,05	"	2,03	74,1
0,05	"	1,82	76,8
0,1	"	2,28	70,9
0,1	"	2,25	71,3
0,5	"	2,08	73,5
0,5	"	1,90	75,7

Interesujące są dane korozji dla kwasu solnego 30% i 37%. Stwierdzono, że szybkość korozji w 37% kwasie solnym jest niższa niż w 30%. Wynik ten otrzymało, niezależnie od siebie, kilku eksperymentatorów. Nie należy wyciągać wniosku, że łatwiejszy byłby do transportowania kwas 37% z inhibitorem.

T a b e l a 8

Kwas solny. Temperatura pokojowa

Czas próby w godz.	Stężenie inhibitora w g/litr	Stężenie kwasu w %	Korozja w mm/rok w obecności inhibitora	Siła inhibitująca w %
1	2	3	4	5
48	0,04	1	0,17	76,4
	0,08	1	0,10	86,0
	0,11	1	0,20	72,3
	0,27	1	0,21	70,9
	0,54	1	0,14	80,6
48	0,04	5	1,72	41,7
	0,08	5	0,30	89,8
	0,11	5	0,54	81,6
	0,27	5	0,51	82,6
	0,54	5	0,51	82,6
48	0,04	10	0,86	66,7
	0,08	10	0,63	75,6
	0,11	10	2,42	6,2
	0,27	10	1,80	30,3
	0,54	10	1,34	48,1
48	0,04	25	21,00	— 10,6
	0,08	25	18,18	8,6
	0,11	25	25,23	— 26,8
	0,27	25	21,36	— 7,4
	0,54	25	21,52	— 8,2
48	0,04	stęż.	25,78	— 27,6
	0,08	stęż.	19,88	1,6
	0,11	stęż.	55,86	— 176,6
	0,27	stęż.	63,87	— 216,3
	0,54	stęż.	51,06	— 152,8

d. c. tabeli 8

Czas próby w godz.	Stężenie inhibitora w g/litr	Stężenie kwasu w %	Korozja w mm/rok w obecności inhibitora	Siła inhibitująca w %
1	2	3	4	5
96	0,27	5	0,48	83,6
	0,54	5	0,50	83,0
96	0,04	10	1,18	54,3
	0,11	10	1,12	56,6
	0,27	10	0,96	62,8
	0,54	10	1,13	56,2
96	0,04	25	21,22	— 6,6
	0,08	25	30,59	— 53,7
	0,11	25	20,16	— 1,3
	0,27	25	15,53	21,8
	0,54	25	12,17	38,9
	0,54	25	12,17	38,9
120	0,27	5	0,52	82,3
	0,54	5	0,54	81,6
120	0,27	10	1,03	60,0
	0,54	10	1,19	53,9
120	0,27	25	14,71	26,1
	0,54	25	11,41	42,7

Wyniki badań wykazały zjawisko odwrotne. Łatwiej uzyskać niższą wartość na Kor_i dla 30% kwasu niż dla 37%.

Specjalny rozdział badań stanowiłoby badanie tworzyw o różnej zawartości węgla w stali, przy różnych dodatkach stopowych, żeliwa, ewentualnie stali specjalnych.

5. Inhibitor Tiomocznik

Wyniki badań podane są w tabelach: 6, 7 i 8.

Ogólnie oceniając tiomocznik jako inhibitor dla H₂SO₄ w temperaturze pokojowej, można go scharakteryzować cechą r 4-1,0 z wyjątkiem kwasu 50% i 70% dla badań w ciągu 48 godzin.

Na podstawie pomiarów korozji w ciągu 6 1/2 godzin w temperaturze 40°C w kwasie siarkowym tiomocznik ma cechę I₇, z wyjątkiem stężeń 1-5% (I₆²⁻⁵).

T a b e l a 9

Kwas siarkowy. Temperatura pokojowa. Czas pomiaru 48 godzin

Stężenie inhibi- tora w g/litr	Stężenie kwasu w %	Korozja w mm/rok w obecności inhi- bitora	Siła inhibitu- jąca w %
0,03	10	0,02	99,3
0,1	"	0,04	98,7
0,5	"	0,02	99,3
1,0	"	0,02	99,3
2,0	"	0,03	99,0
0,05	20	0,03	99,2
0,1	"	0,03	99,2
0,5	"	0,02	99,4
1,0	"	0,02	99,4
2,0	"	0,03	99,2
0,05	50	0,25	97,0
0,1	"	0,25	97,0
0,5	"	0,02	99,8
1,0	"	0,02	99,8
2,0	"	0,02	99,8
0,05	70	0,15	87,2
0,1	"	0,11	90,7
0,5	"	0,02	98,2
1,0	"	0,02	98,2
2,0	"	0,02	98,2

6. Inhibitor Sulfotlenek dwubenzylu

Wyniki badań podano w tabelach: 9, 10 i 11.

Tabela 10

Kwas solny. Temperatura pokojowa. Czas pomiaru 48 godzin

Stężenie inhi- bitora w g/litr	Stężenie kwasu w %	Korozja w mm/rok w obecności inhibitora	Siła inhi- bitująca w % *)
0,05	5	0,05	98,3
0,1	5	0,03	99,0
0,5	5	0,02	99,3
1,0	5	0,26	91,1
2,0	5	0,24	91,8
0,05	10	0,18	93,9
0,1	10	0,05	98,3
0,5	10	0,05	98,3
1,0	10	0,06	98,0
2,0	10	0,03	99,0
0,05	20	4,28	64,3
0,1	20	2,36	80,3
0,5	20	0,64	94,7
1,0	20	0,08	99,3
2,0	20	0,35	97,1

x/Dla stężenia 20 % przyjęto korozję 12,0 mm

Tabela 11

Kwas solny. Temperatura pokojowa

Stężenie inhibitora w g/litr	Czas próby w godz.	Korozja w mm/rok w obecności inhibitora	Siła inhi- bitująca w % *)
Kwas 30%			
1	24	0,44	99,3
1	24	0,42	99,3
1	48	0,47	99,2
1	48	0,48	99,2
1	72	0,39	99,3
1	72	0,90	98,4
1	96	2,24	96,1
1	96	0,94	98,4
2	24	0,56	99,1
2	24	0,56	99,1
2	48	0,53	99,1
2	48	0,35	99,4
2	72	0,39	99,3
2	72	0,45	99,2
2	96	0,56	99,1
2	96	0,56	99,1
Kwas 37%			
1	24	2,53	87,5
1	24	3,41	83,2
1	48	10,16	49,7
1	48	10,09	50,1
1	72	9,03	53,3
1	72	13,15	34,9
1	96	6,14	69,2
2	24	0,82	96,0
2	24	0,59	97,1
2	48	0,95	95,3
2	48	0,94	95,3
2	72	1,07	94,7
2	72	1,02	94,6
2	96	1,12	94,5
2	96	1,10	94,5

Analiza wyników badań w kwasie siarkowym w temperaturze pokojowej pozwala wyciągnąć wniosek, że sulfotlenek dwubenzylu należy do kategorii $I_{3,5}^5$ dla kwasu o stęż. 10 i 20% oraz — I_3^5 dla stężeń 50 i 70%. Jeśli zależy na utrzymaniu niższych stężeń inhibitora, to dla stężeń 50 i 70% sulfotlenek należy do kategorii $I_{0,5}^5$. Sulfotlenek dwubenzylu wykazuje prawie stałą siłę inhibitującą w 30% HCl (24—96 godzin) i można go zaliczyć do kategorii $I_{6,20}^5$ stężenie 1 g/litr jest niewystarczające. Do kwasu 37% w temperaturze pokojowej nie można stosować, gdyż należy w tych warunkach do kategorii $I_{7,20}^5$.

Na podstawie tych wyników nie można jeszcze rozstrzygnąć przydatności sulfotlenku dwubenzylu do transportowania 30% HCl, gdyż cysterny mogą mieć w lecie temperaturę do 40°C, poza tym należy wyjaśnić zabezpieczenie tworzywa ponad poziomem kwasu oraz zbadać zachowanie szwów spawanych.

7. Inhibitor Tardiol — F

Wyniki badań podane są w tabelach 12, 13 i 14.

Tabela 12

Kwas siarkowy. Temperatura pokojowa. Czas pomiaru 48 godzin

Stężenie inhi- bitora w g/litr	Stężenie kwasu w %	Korozja w mm/rok w obecności inhibitora	Siła inhi- bitująca w %
0,05	5	0,16	90,6
0,1	5	0,02	98,8
0,5	5	0,01	99,4
1,0	5	0,007	99,6
2,0	5	0,002	99,8
0,05	10	0,10	96,8
0,1	10	0,04	98,7
0,5	10	0,02	99,3
1,0	10	0,03	99,0
2,0	10	0,03	99,0
0,05	20	0,08	97,7
0,1	20	0,06	98,3
0,5	20	0,05	98,6
1,0	20	0,05	98,6
2,0	20	0,04	98,9
0,1	50	1,18	86,0
0,5	50	0,16	98,1
1,0	50	0,07	99,2
2,0	50	0,04	99,5
0,05	70	0,71	39,8
0,1	70	0,16	86,4
0,5	70	0,07	94,1
1,0	70	0,06	94,9
2,0	70	0,04	96,6

Pomiar 96 godzin

0,5	5	0,01	99,4
-----	---	------	------

Pomiar 120 godzin

1	5	0,01	99,4
---	---	------	------

*) Przyjęto korozję dla 30% — 57,3 mm, dla 37% — 20,2 mm.

Tabela 13

Kwas solny. Temperatura pokojowa. Czas pomiaru 48 godzin.

Stężenie inhibitora w g/litr	Stężenie kwas w %	Korozja w mm/rok w obecności inhibitora	Siła inhibitująca w %
0.1	5	0,000	ok, 100,0
0.1	5	0,005	99,8
0.5	5	0,04	98,6
0.5	5	0,02	99,3
1.0	5	0,005	99,8
1.0	5	0,000	ok, 100,0
0.1	10	0,10	96,6
0.1	10	0,11	96,3
0.5	10	0,01	99,7
0.5	10	0,01	99,7
1.0	10	0,000	ok, 100,0
1.0	10	0,000	ok, 100,0
0.1	20	1,87	84,4
0.1	20	2,02	83,2
0.5	20	0,31	97,4
0.5	20	0,29	97,6
1.0	20	0,15	98,7
1.0	20	0,09	99,2

Tabela 14

Kwas siarkowy. Temperatura 40°C. Czas pomiaru 6½ godziny.

Stężenie inhibitora w g/litr	Stężenie kwasu w %	Korozja w mm/rok w obecności inhibitora	Siła inhibitująca w %
0.1	10	0,36	95,9
0.1	10	0,49	94,4
0.5	10	0,34	96,1
0.5	10	0,24	97,3
1.0	10	0,18	98,0
1.0	10	0,18	98,0
5.0	10	0,23	97,4
5.0	10	0,33	96,3
0.1	20	1,45	89,8
0.5	20	0,54	96,2
1.0	20	0,49	96,6
5.0	20	0,45	96,8
0.1	50	1,34	96,5
0.5	50	0,33	99,2
1.0	50	0,43	98,9
5.0	50	0,40	99,0
0.1	70	1,54	80,3
0.5	70	1,18	84,9
1.0	70	0,95	87,9
5.0	70	0,69	91,2

Tardiol F można zaliczyć do kategorii I_4^5 w środowisku H_2SO_4 w temp. pokojowej, — do kategorii I_6^5 w środowisku H_2SO_4 w temp. 40°C z wyjątkiem stęż. = 70%; do kategorii I_3^5 w środowisku HCl o stęż. 5 i 10% oraz do kategorii I_5^5 dla HCl o stęż. 20%

8. Inhibitor Urotropina

Wyniki badań podane są w tabelach: 15, 16 i 17.

Tabela 15

Kwas siarkowy. Temperatura pokojowa. Czas pomiaru 48 godzin

Stężenie inhibitora w g/litr	Stężenie kwasu w %	Korozja w mm/rok w obecności inhibitora	Siła inhibitująca w %
0.1	10	0,61	80,4
0.5	10	0,18	94,2
1.0	10	0,17	94,6
0.1	25	0,43	89,3
0.5	25	0,38	90,5
1.0	25	0,20	95,0
0.5	50	0,51	93,9
0.1	70	0,14	88,1
0.5	70	0,06	94,9
1.0	70	0,14	88,1

Tabela 16

Kwas solny. Temperatura pokojowa. Czas pomiaru 48 godzin

Stężenie inhibitora w g/litr	Stężenie kwasu w %	Korozja w mm/rok w obecności inhibitora	Siła inhibitująca w % *)
0.1	5	0,25	91,5
0.5	5	0,22	92,6
1.0	5	0,23	92,2
0.1	10	0,46	84,3
0.5	10	0,30	89,7
1.0	10	0,26	91,1
0.1	20	0,86	92,8
0.5	20	0,52	95,7
1.0	20	0,42	96,5

Tabela 17

Kwas solny. Temperatura pokojowa

Stężenie inhibitora w g/litr	Stężenie kwasu w %	Czas próby w godz.	Korozja w mm/rok w obecności inhibitora	Siła inhibitująca w %
5	30	48	1,48	97,4
5	30	48	1,39	97,6
5	30	96	1,17	98,0
5	30	96	1,21	97,9
5	37	48	3,10	84,7
5	37	48	3,04	84,6
5	37	96	2,32	88,6
5	37	96	2,35	88,4

Urotropina w środowisku H_2SO_4 w temperaturze pokojowej należy do kategorii I_5^5 , w środowisku HCl dla stężeń 5—20% — do I_5^5 , dla stężeń 30 i 37% — do I_7 .

Otrzymano 12.XI.53.

Literatura

1. H. Pirak, W. Wenzel, Korros. Metallschutz, 10, 29, (1934).
2. A. P. Mamet, Korrozja ciepłotłuwowo oborudowanija elektrostancij, Moskwa—Leningrad, 1952.
3. Sprawoznik Siernokislóczika, Moskwa—Leningrad, 1952.

*) Dla stęż. 10% przyjęto korozję 2,93 mm.

Badania nad kalcynacją dwuwęglanu sodu metodą fluidyzacji

(Komunikat wstępny)

661.321.34:66.08

J. Ciborowski i T. Czarnota

Przeprowadzono w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej próby fluidalnej kalcynacji i suszenia handlowego dwuwęglanu sodu (98% NaHCO_3). Pierwszą część doświadczeń nad kalcynacją przeprowadzano w sposób okresowy i ciągły przy użyciu suchego dwuwęglanu. Drugą część prób wykonano z wilgotnym dwuwęglanem (do 15% wilgotności), badając zarówno proces kalcynacji jak i suszenia. Wypróbowano dwie modyfikacje aparatury, które różniły się położeniem miejsca zasilania materiału surowego i odbioru produktu kalcynacji ew. suszenia.

Stwierdzono, że mieszanina kryształów NaHCO_3 , jaką stanowi otrzymywany w procesie produkcji sody amoniakalnej dwuwęgiel sodu, wykazuje w próbach fluidyzacji równy i intensywny ruch i nadaje się bardzo dobrze do fluidalnej kalcynacji. Szczególnie korzystna jest wielkość ziarna od 0,149 do 0,074 mm (nr 100 — 200). Zawartość ziarna o wielkości poniżej 0,074 mm powinna być możliwie mała. Intensywny ruch upłyniętego złoża NaHCO_3 obserwowano przy szybkościach liniowych przepływu gazu wynoszących ponad 10 cm/sek.

Sposób ciągły prowadzenia procesu w zależności od wilgotności wprowadzanego materiału i zależnie od pozostałych warunków wymaga stosowania większych szybkości liniowych gazu do 80 cm/sek. Stopień wykalcyrowania dwuwęglanu zależy od temperatury i czasu przebywania w aparacie. Wpływ temperatury jest bardzo silny. W okresowym sposobie kalcynowania

temperatura gwałtownego rozkładu wynosi ok. 140° (w zależności od warunków może się wahać w granicach 130—150°).

W sposobie ciągłym zupełny rozkład osiąga się w temperaturze ok. 2000°C. Wpływ czasu przebywania w aparacie jest stosunkowo mniejszy. Stwierdzono, że dla zupełnego wykalcyrowania dwuwęglanu średni czas przebywania w aparacie powinien w temp. ok. 2000° wynosić 10 do 20 minut.

Pracując z suchym dwuwęglanem sodu, udowodniono możliwość prowadzenia procesu kalcynacji sposobem fluidalnym przy zastosowaniu cyrkulacji wydzielającego się gazu, przy czym odprowadzany na zewnątrz gaz jest wysokoprocentowym dwutlenkiem węgla (do 100% CO_2).

Z prób wykonanych przy użyciu wilgotnego dwuwęglanu wynika, że przy fluidalnym sposobie prowadzenia procesu kalcynacji lub suszenia nie ma potrzeby zmniejszania wilgotności początkowej materiału przez zawracanie pewnej ilości produktu, a więc można stosować bezpośrednio dwuwęgiel wilgotny (do 15%). W próbach suszenia dwuwęglanu otrzymywano produkt częściowo rozłożony (zawartość Na_2CO_3 2% i więcej).

Otrzymane znaczne wydajności aparaturowe oraz przewidywane zmniejszone zużycie paliwa powinny zapewnić poprawę dotychczasowego sposobu prowadzenia procesu kalcynacji.

Otrzymano 3.12.53.

Badania nad kalcynacją węglanów metodą fluidyzacji

(Komunikat wstępny)

66.08:661.8...6

J. Ciborowski i T. Czarnota

Przeprowadzono w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej badania nad zastosowaniem metody fluidyzacji do procesu kalcynacji szpatu wapiennego, dolomitu i szlamu CaCO_3 strącanego w procesie kaustyfikacji sody. Próby prowadzono zarówno w sposób okresowy jak i ciągły w aparaturze, której zasadniczą część stanowiła ogrzewana elektrycznie pionowa rura z porowatym dnem. W próbach ciągłych niezbędne do procesu ciepło uzyskiwano częściowo przez powierzchniowe spalanie na złożu gazu pędnego.

Badano ogólny przebieg procesu wypalania oraz wpływ poszczególnych parametrów jak: temperatura, wielkość ziarna, szybkość przepływu gazu, ilość materiału.

Stwierdzono, że użyty szpat wapienny (ok. 99,0% CaCO_3) i dolomit (ok. 59% CaCO_3 i ok. 37,5% MgCO_3) w zmiennych warunkach prób okresowych i ciągłych nie wykazywały skłonności do spiekania się i nadają się w zupełności do kalcynowania metodą fluidyzacji. Optimum fluidyzacji tj. najrówniejszy i najintensywniejszy ruch złoża w rurze o średnicy wewn. 47 mm w temp. pokojowej obserwowano w przypadku frakcji ziarna 0,149—0,074 mm. Prędkości krytyczne przepływu powietrza wynoszą w tych warunkach w zależności od wielkości ziarna od 1,5 do 30,0 cm/sek. W okresowym sposobie prowadzenia procesu kalcynacji ustala się temperatura gwałtownego

rozkładu węglanu, która w mniejszym lub większym stopniu zależy od wielkości ziarna, ilości złoża, szybkości przepływu gazu, szybkości doprowadzania ciepła. Dla szpatu wapiennego temperatura ta zmieniała się w większości przypadków w granicach 810—870°. Dolomit wykazywał dwa zatrzymania biegu temperatury zmieniające się w granicach 780—845° i 840—880°. Przy jednakowych pozostałych warunkach największą szybkość rozkładu wykazywało złoże ziarna największego w zmienianym zakresie, mianowicie ziarna o średniej wielkości 0,594 mm. Otrzymanie jednak całkowicie wykalcyrowanego produktu (usunięcie resztek CO_2) było w przypadku ziarna grubszego utrudnione i najlepsze wyniki pod tym względem osiągnięto z ziarnem (0,25—0,149 mm).

W sposobie okresowym otrzymywano praktycznie całkowicie wykalcyrowany produkt (do 99,0% CaO oraz wapno dolomitowe o zawartości do 0,5% CO_2). W metodzie ciągłej, prowadząc kalcynację jednostopniową, osiągnano produkt o zawartości do 94% CaO . Stężenie dwutlenku węgla w gazach odłotowych zmieniało się w poszczególnych próbach okresowych, przechodząc przez maksimum i było miarą szybkości przebiegu reakcji rozkładu.

Stwierdzono, że bezpłomienne spalanie paliwa gazowego w złożu wobec katalitycznego działania złoża jest bardzo efektywne (zupełne spalanie metanu ma miejsce w temp. ok. 900°).

Kalcynację szlamu CaCO_3 z procesu kaustyfikacji sody prowadzono ze względu na charakter surowca w aparaturze specjalnej.

Stwierdzono, że fluidalne prowadzenia kalcynacji sposobem okresowym jest niemożliwe ze względu na spieknięcie ładunku w temp. ok. 700°. Prowadzenie procesu kalcynacji sposobem ciągłym jest możliwe, należy przy tym rozpocząć proces przy użyciu ładunku niespiekającego się złoża pomocniczego np. wapna szpatowego. Szybkość przepływu gazów przez piec nie

powinna być zbyt duża ze względu na wywiewanie materiału i — zbyt mała ze względu na możliwość spieknięcia się ładunku przy zbyt słabym ruchu. Dobre rezultaty osiągnięto przy szybkości przepływu gazów ok. 20 cm/sek. Produkt otrzymywano w dwojakiej postaci: pyłu w cyklonie (% CaO do 80%) oraz w formie zaglomerowanych kulek wielkości ok. 5 mm (% CaO do 90%). Otrzymane wapno zarówno w formie zaglomerowanej jak i pył lasują się intensywnie jednak z opóźnieniem.

Otrzymano 3.12.53.

Wpływ elektrolitów na sorpcję kwasu siarkawego przez mączkę ziemniaczaną

661.183.3:541.183.24

A. Basiński i A. Wilmańska

Zbadano wpływ elektrolitów: NH_4Cl , NaCl , KCl , LiCl , SrCl_2 , CaCl_2 i MgCl_2 na sorpcję kwasu siarkawego przez skrobię ziemniaczaną w roztworze wodnym. Stwierdzono, że obecność tych elektrolitów zwiększa sorpcję, przy czym działanie ich rośnie ze wzrostem stężenia. W 0,25 n roztworze elektrolitów nie uwydatnia się wyraźnie różnica w działaniu indywidualnym jonów tej samej wartościowości. W 0,5 n roztworze wpływ tych jonów daje się odtworzyć za pomocą szeregu: $\text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$. Przy większych stężeniach elektrolitu działanie jonów magnezowych staje się silniejsze niż jonów wapniowych. Gliceryna i alkohol amyłowy zwiększają sorpcję, przy czym wpływ tych związków rośnie ze wzrostem ich stężenia.

Исследовано влияние электролитов LiCl , NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 и SrCl_2 на сорбцию сернистой кислоты водным раствором крахмала. Установлено, что присутствие этих электролитов увеличивает сорбцию, причем их действие увеличивается по мере роста концентрации. В 0,25 n растворе электролитов более отчетливая разница индивидуального действия ионов одинаковой валентности незаметна. В 0,5 n растворе влияние этих ионов можно выразить рядом: $\text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$.

При больших концентрациях электролита действие ионов магния сильнее действия ионов кальция. Глицерин и амилловый спирт увеличивают сорбцию, причем влияние этих соединений увеличивается по мере роста их концентрации.

The influence of electrolytes: NH_4Cl , NaCl , KCl , LiCl , SrCl_2 , CaCl_2 and MgCl_2 on the adsorption of sulphurous acid by potato starch in aqueous solution was investigated. It has been established that the presence of these electrolytes raises the adsorption, the increase being connected with the increase of concentration. Distinct differences of action of individual ions in 0,25 N electrolyte solution have not been observed. In 0,5 N solution the successively decreasing influence of ions can be represented as follows: $\text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$. In higher concentrations of electrolytes the influence of magnesium ions is stronger than that of calcium ions. Glycerin and amyl alcohol raise the adsorption rate, and the influence of these substances increases with their concentration.

W poprzednim komunikacie¹⁾ podaliśmy wyniki naszych badań nad sorpcją kwasu siarkawego przez mączkę ziemniaczaną w różnych temperaturach. Wyniki te okazały się ciekawe, gdyż izoterm sorpcji odbiegały swym kształtem od izoterm spotykanych zazwyczaj tworząc w przybliżeniu linię prostą. Stwierdzono również, że sorpcja rośnie ze wzrostem temperatury, co jest dowodem, że ma charakter adsorpcji aktywowanej.

W uzupełnieniu tych badań podajemy w poniższym komunikacie wyniki dalszych badań nad wpływem elektrolitów o zmiennym kationie, przy tym samym anionie, oraz kilku nieelektrolitów na wielkość sorpcji w stałej temperaturze a w różnych stężeniach kwasu siarkawego.

Część doświadczalna.

Metodyka badań była taka sama jak poprzednio¹⁾. W charakterze elektrolitów zastosowaliśmy chlorki litu, sodu, potasu, amonu oraz magnezu, wapnia i strontu. Pomiary przeprowadziliśmy w trzech seriach przy różnych stężeniach kwasu siarkawego (0,2994 n, 0,9440 n i 1,8428 n). W każdej serii mierziliśmy sorpcję przy czterech stężeniach elektrolitu, a mianowicie: 0,25, 0,50, 0,75 i 1,00 n, zachowując niezmiennie stężenie sorbenta.

Wpływ elektrolitów na sorpcję jest najmniejszy dla najmniejszego stężenia elektrolitu (0,25 n). Przy tym stężeniu nie dają się jeszcze uchwycić wyraźniejsze różnice w działaniu poszczegól-

Tablica I

Wpływ elektrolitów na sorpcję kwasu siarkawego przez mączkę ziemniaczaną.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 0,0523 n

J_2 — 0,2094 n

H_2SO_3 — 0,2994 n

Odważka skrobi — 30 g

Czas wytrząsania — 30 min.

Liczba ml H_2SO_3 — 50

Liczba ml elektrolitu — 50

Nr	Normalność roztworu soli	NH_4Cl		NaCl		KCl		LiCl		SrCl_2		CaCl_2		MgCl_2	
		Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
1	0	0,40	—	0,40	—	0,40	—	0,40	—	0,40	—	0,40	—	0,40	—
2	1,00	0,60	0,20	0,65	0,25	0,70	0,30	0,75	0,35	0,85	0,45	0,90	0,50	0,95	0,55
3	0,75	0,55	0,15	0,60	0,20	0,65	0,25	0,70	0,30	0,80	0,40	0,85	0,45	0,95	0,55
4	0,50	0,50	0,10	0,55	0,15	0,60	0,20	0,65	0,25	0,70	0,30	0,80	0,40	0,75	0,35
5	0,25	0,50	0,10	0,50	0,10	0,50	0,10	0,60	0,20	0,65	0,25	0,70	0,30	0,70	0,30

T a b l i c a II

Wpływ elektrolitów na sorpcję kwasu siarkawego przez mączkę ziemniaczaną.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 0,0523 n
 J_2 — 0,2094 n
 H_2SO_3 — 0,9440 n

Odważka skrobi — 30 g
 Czas wytrząsania — 30 min
 Liczba ml H_2SO_3 — 50
 Liczba ml elektrolitu — 50

Nr	Normal- ność roztwo- ru soli	NH_4Cl		NaCl		KCl		LiCl		SrCl_2		CaCl_2		MgCl_2	
		Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
1	0	1,90	—	1,90	—	1,90	—	1,90	—	1,90	—	1,90	—	1,90	—
2	1,00	2,50	0,60	2,70	0,80	2,85	0,95	3,00	1,10	3,05	1,15	3,10	1,20	3,30	1,40
3	0,75	2,40	0,50	2,50	0,60	2,65	0,75	2,70	0,80	2,75	0,85	2,95	1,05	3,00	1,10
4	0,50	2,35	0,45	2,45	0,55	2,45	0,55	2,50	0,60	2,60	0,70	2,75	0,85	2,65	0,75
5	0,25	2,30	0,40	2,35	0,45	2,30	0,40	2,30	0,40	2,50	0,60	2,50	0,60	2,40	0,50

T a b l i c a III

Wpływ elektrolitów na sorpcję kwasu siarkawego przez mączkę ziemniaczaną.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 0,0523 n
 J_2 — 0,2598 n
 H_2SO_3 — 1,8428 n

Odważka skrobi — 30 g
 Czas wytrząsania — 30 min.
 Liczba ml H_2SO_3 — 50
 Liczba ml elektrolitu — 50

Nr	Normal- ność roztwo- ru soli	NH_4Cl		NaCl		KCl		LiCl		SrCl_2		CaCl_2		MgCl_2	
		Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sorpcja w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wzrost sorpc. w ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
1	0	5,25	—	5,25	—	5,25	—	5,25	—	5,25	—	5,25	—	5,25	—
2	1,00	6,55	1,30	6,90	1,65	7,35	2,10	8,00	2,75	8,25	3,00	8,40	3,15	8,75	3,50
3	0,75	6,05	0,80	6,60	1,35	6,90	1,65	7,20	1,95	7,65	2,40	7,85	2,60	8,30	3,05
4	0,50	5,80	0,55	6,05	0,80	6,55	1,30	6,60	1,35	—	—	7,35	2,10	7,15	1,90
5	0,25	5,65	0,40	5,65	0,40	5,75	0,50	5,85	0,60	5,90	0,65	6,15	0,90	6,35	1,10

gólnych kationów o tej samej wartościowości, uwypukla się tylko różnica w działaniu kationów jednowartościowych i dwuwartościowych (tablice I, II i III; rysunki 1 i 2).

Gdy roztwór jest 0,5 n względem elektrolitu, wpływ kationów zmieniał się w następującym szeregu:

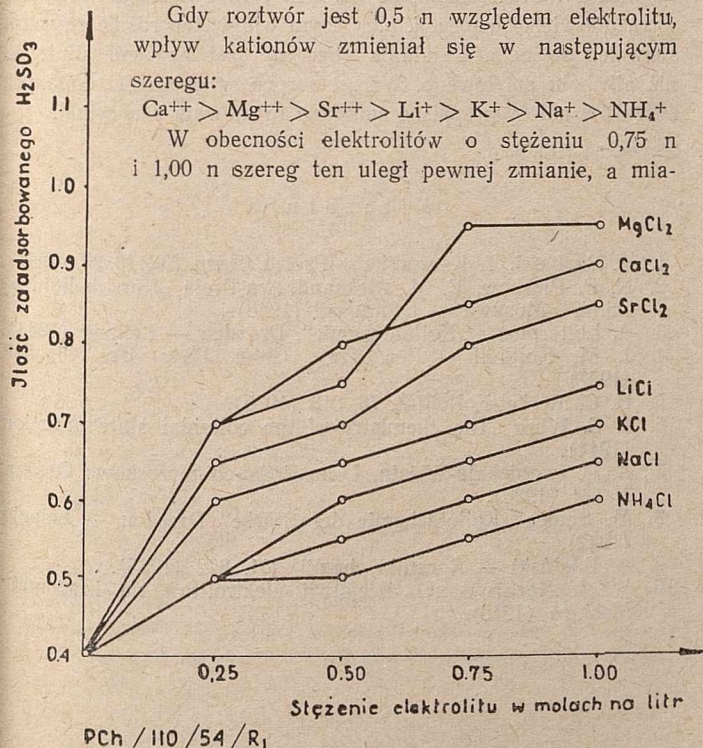
$\text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$

W obecności elektrolitów o stężeniu 0,75 n i 1,00 n szereg ten uległ pewnej zmianie, a mia-

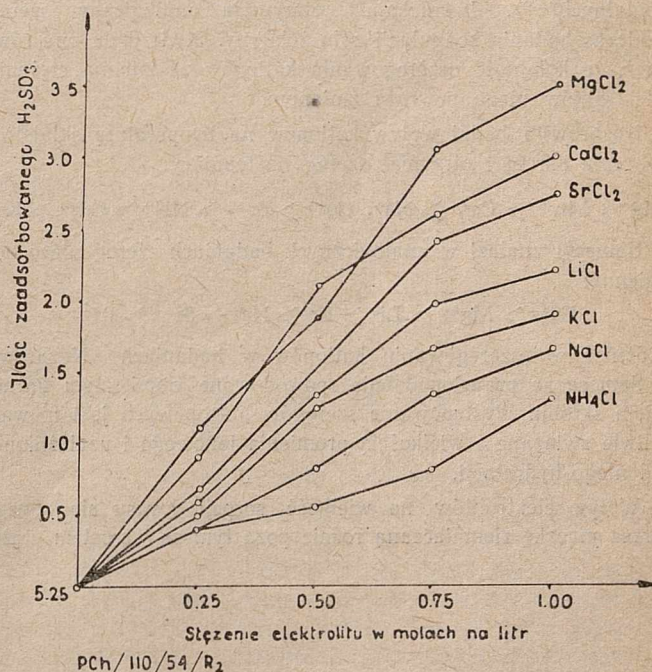
nowicie działanie jonu magnezowego okazało się silniejsze niż jonu wapniowego:

$\text{Mg}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$

Występowanie tego rodzaju szeregów liotropowych stwierdzono wielokrotnie w badaniach różnych własności układów ko-



Rys. 1 — Wpływ elektrolitów na sorpcję kwasu siarkawego przez skrobię ziemniaczaną. Stężenie kwasu siarkawego 0,2994 n



Rys. 2 — Wpływ elektrolitów na sorpcję kwasu siarkawego przez skrobię ziemniaczaną. Stężenie kwasu siarkawego 1,8428 n

T a b l i c a I V

Wpływ gliceryny i alkoholu amyłowego na sorpcję kwasu siarkawego przez skrobię ziemniaczaną.

H_2SO_3	— 0,4775 n	Odważka skrobi	— 30 g
J_2	— 0,2094 n	Czas wytrząsania	— 30 min.
$Na_2S_2O_3$	— 0,0634 n	Objętość roztworu	— 100 ml

Nr	Liczba ml. nieelektrolitu	Gliceryna		Alkohol amyłowy	
		Sorpcja w ml $Na_2S_2O_3$	Wzrost sorpcji w ml $Na_2S_2O_3$	Sorpcja w ml $Na_2S_2O_3$	Wzrost sorpcji w ml $Na_2S_2O_3$
1	0	0,80	—	0,80	—
2	5	0,90	0,10	0,83	0,03
3	10	0,95	0,15	0,85	0,05
4	15	1,10	0,30	0,90	0,10
5	20	1,20	0,40	1,05	0,25
6	25	1,38	0,58	1,15	0,35
7	30	1,65	0,85	1,35	0,55

T a b l i c a V

Wpływ gliceryny i alkoholu amyłowego na sorpcję kwasu siarkawego przez skrobię ziemniaczaną.

H_2SO_3	— 0,2387 n	Odważka skrobi	— 30 g
J_2	— 0,2094 n	Czas wytrząsania	— 30 min
$Na_2S_2O_3$	— 0,0634 n	Objętość roztworu	— 100 ml

Nr	Liczba ml. nieelektrolitu	Gliceryna		Alkohol amyłowy	
		Sorpcja w ml $Na_2S_2O_3$	Wzrost sorpcji w ml $Na_2S_2O_3$	Sorpcja w ml $Na_2S_2O_3$	Wzrost sorpcji w ml $Na_2S_2O_3$
1	0	0,40	—	0,40	—
2	5	0,45	0,05	0,40	—
3	10	0,45	0,05	0,45	0,05
4	15	0,55	0,15	0,50	0,10
5	20	0,65	0,25	0,55	0,15
6	25	1,00	0,60	0,70	0,30
7	30	1,00	0,60	0,75	0,35

loidalnych²⁻⁹). Iwanickaja⁷) otrzymała analogiczny szereg podczas badania koagulacji zolu żelatyny. Stwierdziła ona również, że kolejność uszeregowania kationów ze zmianą stężenia elektrolitów ulega pewnym zmianom.

Nazarow¹⁰) badał wpływ kationów na temperaturę skłajstrowania skrobi i otrzymał szereg następujący:

Mg^{++} , Mn^{++} > Ca^{++} > Na^+ , Co^{++} > Sr^{++} > Ni^{++} > Cd^{++} > K^+

Samec⁸) znalazł w analogicznych badaniach szereg nieco odmienny:

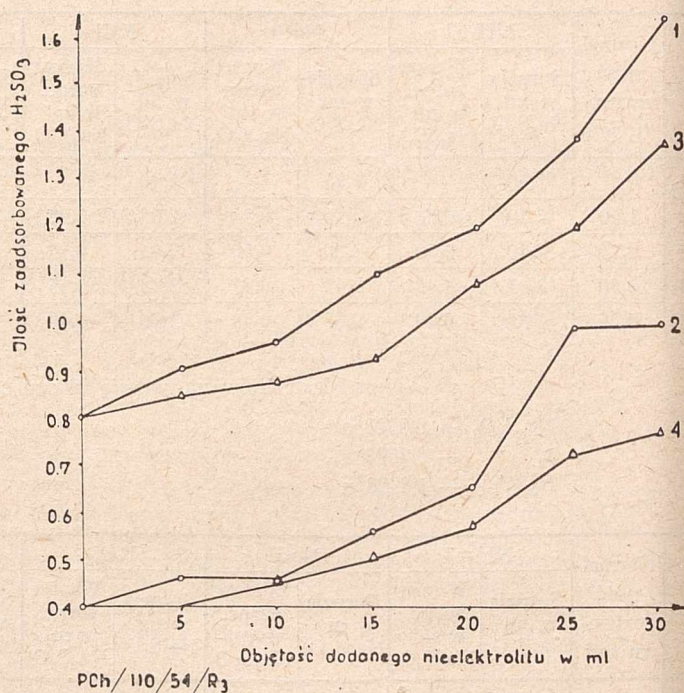
Ca^{++} > Mg^{++} > Li^+ > K^+ > Na^+ > Sr^{++} > Ba^{++}

Różnice w uszeregowaniu kationów w badaniach Nazarowa i Sameca są prawdopodobnie spowodowane odmiennym gatunkiem skrobi. Występowanie szeregów liotropowych jest niewątpliwie związane z wielkością promienia jonowego i uzależnionej od niego hydratacji.

Wpływ elektrolitów na wielkość sorpcji kwasu siarkawego przez mączkę ziemniaczaną rośnie poza tym ze wzrostem stęże-

nia kwasu siarkawego w równowadze (porównaj tablice I, II i III).

Obok wpływu elektrolitów zbadano również wpływ gliceryny i alkoholu amyłowego, a więc dwóch nieelektrolitów, na sorpcję kwasu siarkawego przez mączkę ziemniaczaną (tablice IV i V,



Rys. 3 — Wpływ gliceryny i alkoholu amyłowego na sorpcję kwasu siarkawego przez skrobię ziemniaczaną.

1 — Gliceryna:	H_2SO_3 — 0,4775 n
2 — „	H_2SO_3 — 0,2387 n
3 — alkohol amyłowy	H_2SO_3 — 0,4775 n
4 — „	H_2SO_3 — 0,2387 n

rysunek 3). Stwierdzono, że dodatek tych związków zwiększa wyraźnie wielkość sorpcji, przy czym wpływ ten rośnie ze wzrostem ich stężenia. Działanie gliceryny jest na ogół silniejsze niż alkoholu amyłowego. Wzrost sorpcji w obecności dodanych związków należy przypisać zmianom równowagi sorpcyjnej.

Otrzymano 2.IX.53.

L i t e r a t u r a

1. A. Basiński, T. Kaczarska — *Przem. Chem.* (32)10, 23, (1954).
2. N. P. Pieskow, E. M. Aleksandrowa-Prejs „Kurs kolloidnoj chimii“, Moskwa — Leningrad (1948).
3. A. Lottermoser „Kolloidchemie“, Dresden — Leipzig (1944).
4. J. M. Kolthoff — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 46, 549 (1927).
5. H. C. Merkel-Kolloid-Z. 75, 318 (1936).
6. J. C. Ware „The chemistry of the colloidal state“ London (1944).
7. A. P. Iwanickaja-Wiestn. Łom. fizyko-chimiczno-obszcz. 1, 134 (1920).
8. M. Samec „Kolloidchemie der Stärke“ Dresden — Leipzig (1942).
9. A. Basiński — *Roczniki chemii*, 431, 822 (1935).
10. W. I. Nazarow „O dziejstwie elektrolitów na krachmal“ Moskwa (1946).

Szybkość dializy elektrolitów przez błony celulozowe

T. B. Kozłowski

542.64

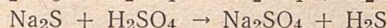
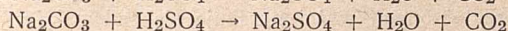
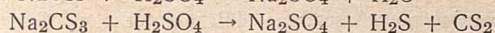
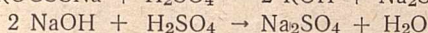
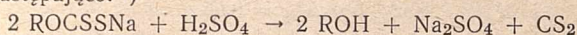
Jako jedne z fragmentów badań procesu wiskozowego przeprowadzono doświadczenia nad szybkością dializy elektrolitów zawartych w kąpeli koagulacyjnej przez błonę celulozową, w celu wyjaśnienia procesów zachodzących przy przedzeniu. Wyniki doświadczeń nasuwają wniosek, że na skutek kolejnej dyfuzji elektrolitów do wnętrza nitki wiskozowej i kolejnego wyczerpywania się składników kąpeli następują tu kolejno: rozkład, koagulacja, przejście w ksantogenian cynku, rozkład ksantogenianu cynku, rozkład ksantogenianu sodowego itd.

Проведены опыты, являющиеся частью исследований вискозного процесса, относительно скорости диализа электролитов в коагуляционной ванне через целлюлозную мембрану целью выяснения процессов происходящих при прядении раствора вискозы. Результаты экспериментов привели к выводам, что, вследствие очередной диффузии электролитов во внутреннюю часть вискозной нитки и очередного истощения компонентов ванны, последовательно проявляются: распад, коагуляция, переход в ксантогенат цинка, распад ксантогената цинка, распад ксантогената натрия итд.

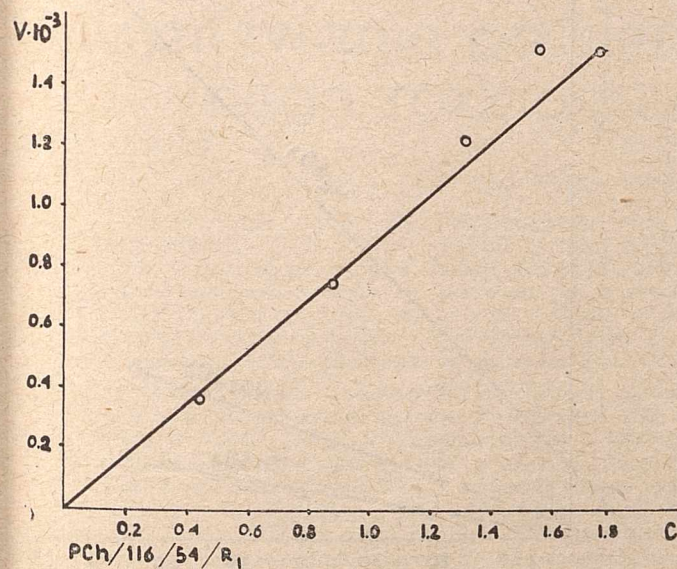
To explain the processes occurring at spinning solution of viscose the dialysis of electrolytes (present in coagulating bath) through cellulose membrane has been investigated, as one of the fragments of viscose process research. The results of experiments lead to the conclusion: because of alternate diffusion of electrolytes to the inside of the viscose thread, and of successive exhausting of the bath components, the reactions occur successively as follows: decomposition, coagulation, conversion to zinc xanthogenate, decomposition of zinc xanthogenate, decomposition of sodium xanthogenate etc.

Jednym z zasadniczych etapów procesu wiskozowego, w niedostateczny sposób wyjaśnionym, jest zespół przemian zachodzących podczas wtłaczania wiskozy do kąpeli koagulacyjnej.

Według dotychczasowych naszych wiadomości o przebiegu reakcji zachodzących w kąpeli koagulacyjnej, przedstawiają się one następująco:¹⁾



Na czoło zjawisk zachodzących w kąpeli koagulacyjnej wysuwają się dwa zasadnicze, mające decydujący wpływ na proces formowania włókna. Są to: rozkład celulozoksantogenianu pod wpływem kwasu siarkowego oraz koagulacja ksantogenianu, w której decydującym czynnikiem jest siarczan sodowy.



Rys. 1 — Zależność szybkości dializy H_2SO_4 od stężenia.

Mechanizm oraz kolejność dwóch wymienionych wyżej zjawisk nie zostały dotychczas wyjaśnione w sposób zadowalający. Z drugiej strony decydujące znaczenie tych zjawisk w procesie formowania włókna stwarza konieczność dokładnego ich zbadania i wytłumaczenia.

Toteż z inicjatywy prof. A. Boryńca podjęto prace mające na celu wyjaśnienie omawianych zjawisk*).

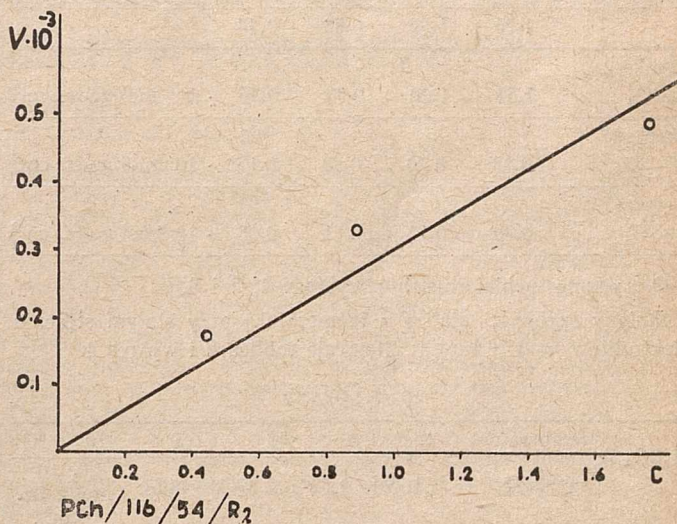
*) Doświadczenia podane poniżej przeprowadzono w Szczecińskich Zakładach Włókien Sztucznych.

Za podstawę badań przyjęto znany fakt, że w momencie wpływu wiskozy do kąpeli na powierzchni nitki tworzy się cienka błonka zregenerowanej celulozy. Cały więc dalszy proces odbywa się drogą dyfuzji składników kwaśnej kąpeli poprzez błonkę celulozową oraz w kierunku odwrotnym — składników wiskozy do kwaśnej kąpeli. Chcąc wnikać w mechanikę procesów zachodzących w kąpeli kwaśnej, należy zbadać zależności zachodzące w trakcie dializy przez błonki celulozowe.

Badano dializę elektrolitów zawartych w kąpeli kwaśnej, to jest H_2SO_4 , Na_2SO_4 oraz ZnSO_4 do wody destylowanej przez błonki zregenerowanej celulozy (o grubości w stanie suchym 0,04 mm) przyrządzane przez koagulację fabrycznej wiskozy w roztworze NaCl i regenerację roztworem HCl.

Dla zbliżenia doświadczeń do warunków fabrykacyjnych, roztwór elektrolitu oraz wodę w trakcie dializy energicznie mieszano.

Przeprowadzono badania szybkości dializy równomolowych roztworów H_2SO_4 , Na_2SO_4 , ZnSO_4 , zmiany szybkości dializy

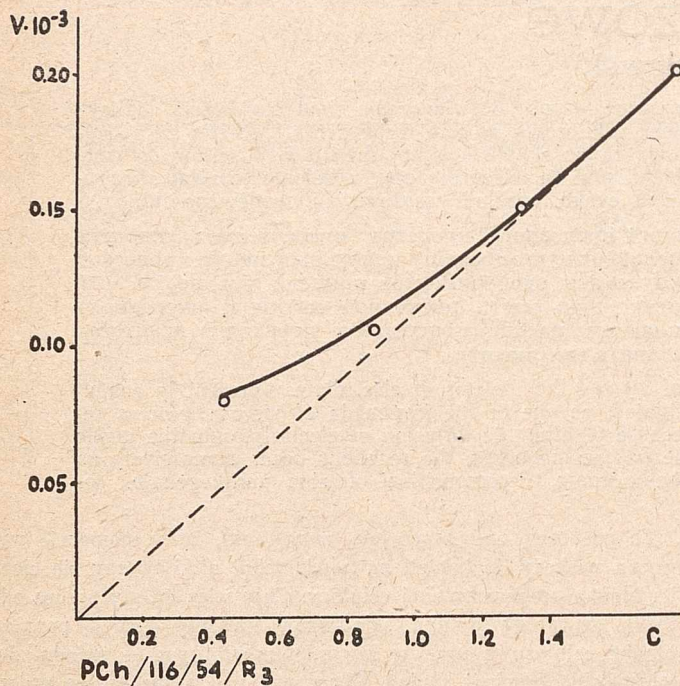


Rys. 2 — Zależność szybkości dializy Na_2SO_4 od stężenia.

w zależności od stężenia elektrolitu oraz zmiany szybkości dializy w zależności od temperatury.

Równowaga w procesie dializy ustala się po dłuższym okresie czasu. Z drugiej strony formowanie włókna wiskozowego w kąpeli kwaśnej następuje bardzo szybko. Dlatego też w doświadczeniu oznaczono ilości elektrolitu jakie dyfundują po upływie 15, 30, 60, 120 minut, przeliczając otrzymane wyniki na 60 min. Stężenie H_2SO_4 w kąpeli kwaśnej wynosi ok. 1,76 mola/litr.

Badając szybkość dializy różnych elektrolitów zastosowano jednakowe stężenie 1,76 mola/litr. Temperatura roztworu 20°C.



Rys. 3 — Zależność szybkości dializy $ZnSO_4$ od stężenia

Otrzymano następujące wyniki:

$$V_{H_2SO_4} = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol/godz. cm}^2$$

$$V_{Na_2SO_4} = 0,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol/godz. cm}^2$$

$$V_{ZnSO_4} = 0,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol/godz. cm}^2$$

Zmiany szybkości dializy w zależności od stężenia wypadają, jak podano w tablicy 1.

Tablica 1

	Stężenie w mol/litr			
	1,76	1,32	0,88	0,44
Szybkość H_2SO_4	1,52	1,20	0,74	0,36
Szybkość Na_2SO_4	0,48	0,40	0,34	0,17
Szybkość $ZnSO_4$	0,20	0,15	0,11	0,08

Otrzymane wyniki ilustrują wykresy 1, 2 i 3.

Zmiany szybkości dializy z temperaturą przy stałym stężeniu elektrolitów = 1,76 mol/litr ilustruje tablica 2 i wykres 4.

Tablica 2

H_2SO_4	temperatura	13,5	20	45	60	70 °C
	szybkość	1,29	1,52	2,79	3,62	$4,03 \cdot 10^{-3}$ mol/godz. cm ²
Na_2SO_4	temperatura	20	40	65		°C
	szybkość	0,48	0,87	1,41		10^{-3} mol/godz. cm ²
$ZnSO_4$	temperatura	20	40	60		°C
	szybkość	0,20	0,33	0,53		10^{-3} mol/godz. cm ²

Otrzymane w doświadczeniach wyniki są całkowicie zgodne z prawami dyfuzji²⁾.

Prawo Ficka podaje następującą zależność:

$$dm = Dq \frac{dc}{dx} dt,$$

gdzie:

m — ilość substancji jaka przedyfundowała,

c — stężenie,

q — przekrój,

x — odległość,

D — współczynnik dyfuzji.

W warunkach poszczególnych doświadczeń parametry są odpowiednio dobierane identycznie, w ten sposób, że dla poszczególnych grup doświadczeń zmienność otrzymanych wyników jest uzależniona od zmienności współczynnika dyfuzji D .

Nernst daje następującą zależność między współczynnikiem dyfuzji a ruchliwością jonów:

$$D = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{V_K} - \frac{1}{V_A} \right) \cdot \frac{U_K \cdot U_A}{U_K - U_A}$$

gdzie:

U_K, U_A — ruchliwość kationu i anionu

V_K, V_A — wartościowość kationu i anionu

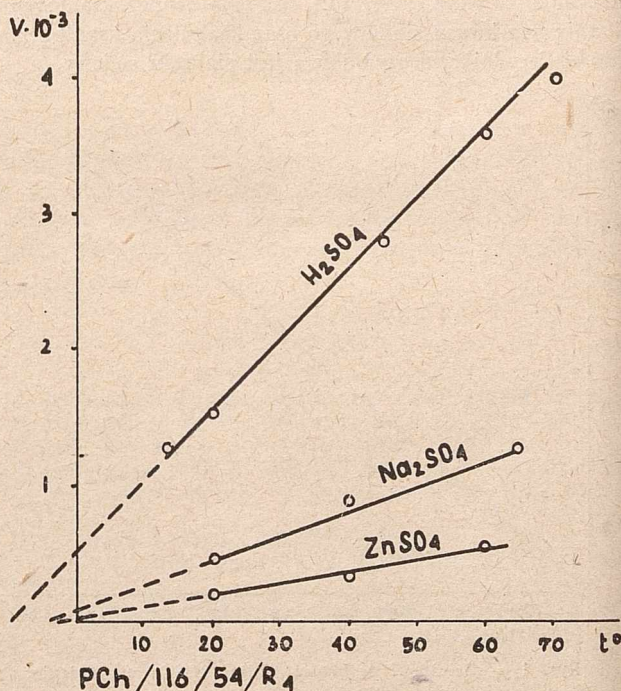
Podstawiając z tablic Landolta³⁾ ruchliwość użytych w doświadczeniach anionów i kationów otrzymuje się następujące wartości dla współczynnika dyfuzji:

$$D_{H_2SO_4} = 1,40$$

$$D_{Na_2SO_4} = 0,66$$

$$D_{ZnSO_4} = 0,34$$

Porównując powyższe dane obliczeniowe z wynikami doświadczeń przytoczonymi wyżej uzyskuje się zadowalającą zgodność przy podanym wyżej uzasadnieniu, że pozostałe parametry wzoru Ficka są stałe, a więc ilość przedyfundowanego elektrolitu jest w prostej zależności od współczynnika dyfuzji.



Rys. 4 — Zależność szybkości dializy od temperatury

Podobnie sprawa przedstawia się z zależnością szybkości dyfuzji od stężenia, gdzie można zastosować wzór Kalkwskiego²⁾:

$$m = qc \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

przy niezmiennym współczynniku dyfuzji, który dla danego elektrolitu i danej temperatury jest stały, ilości przedyfundo-

wanego elektrolitu są wprost proporcjonalne do stężenia. Podobne wyniki otrzymano w doświadczeniu, jak to podaje tablica 1 i wykresy 1, 2 i 3.

Zależność współczynnika dyfuzji od temperatury podają wzory Nernsta²⁾:

$$D_{\vartheta} = D_{18} [1 + 0,0026 (\vartheta - 18)] \quad \text{— dla soli}$$

$$D_{\vartheta} = D_{18} [1 + 0,0024 (\vartheta + 18)] \quad \text{— dla kwasów i zasad}$$

Współczynnik dyfuzji jest funkcją liniową temperatury. Analogiczne wyniki otrzymano w doświadczeniu, przy niezmiennych pozostałych parametrach wzoru Ficka, jak to ilustruje tablica 2 oraz wykres 4.

Wspomnieć jeszcze należy o wzorze Nernsta podającym zależność stałej dyfuzji od ruchliwości jonów przy różnych elektrolitach o wspólnym anionie lub kationie:

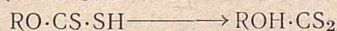
$$D_k = \frac{RT}{F_{ek}} \cdot U_k \quad 2)$$

O szybkości dyfuzji w wypadku wspólnego anionu decyduje ruchliwość kationu. Pamiętać należy również, że w każdym przekroju równoległym do płaszczyzny rozdziału cieczy stężenia kationów i anionów są równoważne, a w wypadku równej wartościowości anionu i kationu — równe²⁾.

W doświadczeniach stosowano elektrolity o wspólnym anionie SO_4^{2-} , o szybkości więc dializy decydowała szybkość kationów. Potwierdziwszy na drodze teoretycznej wyniki otrzymane w doświadczeniach, przystąpić można do wyprowadzenia z otrzymanych wyników wniosków w zakresie mechaniki procesów w kąpieli koagulacyjnej.

Jeśli chodzi o dwa zasadnicze elementy procesu, klasyczna teoria przewidywała, że w pierwszej kolejności następuje koagulacja ksantogenu, a następnie jego rozkład i przejście do regenerowanej celulozy. Czynnikiem wywołującym koagulację jest sól, czynnikiem rozkładającym — kwas.

Jak wskazał S. Poznański, jon cynkowy stabilizuje proces koagulacji poprzez wymianę z jonem sodowym w ksantogenu. Rozkład ksantogenu następuje w dwóch etapach⁴⁾:



Wskutek powolnego tempa drugiego etapu, tzn. dysocjacji kwasu ksantogenowego proces ten także nie przebiega momentalnie.

Pełny i jasny obraz procesu daje prof. A. Boryniec¹⁾. Wychodząc z założenia niewspółmiernie większej ruchliwości jonu wodorowego w stosunku do jonów sodowego i cynkowego, a co za tym idzie szybszej dyfuzji (przez utworzoną na powierzchni nitki wiskozowej błonkę) kwasu niż soli, przedstawia on następującą kolejność reakcji.

Rozkład ksantogenu następuje w dość grubej warstwie pod błonką, a następnie, wskutek wyczerpania kwasu na zobojętnienie ługu z wiskozy, w ślad za jonem wodorowym wchodzi w reakcję jon cynkowy dotychczas nie biorący udziału w procesie.

Wyniki doświadczeń nad dializą potwierdzają powyższą teorię. Wydaje się, że w nitce wiskozy wskutek gradacji szybkości dyfuzji poszczególnych elektrolitów — składników kąpieli oraz wskutek kolejnego wyczerpywania się tych składników, następuje kolejno po sobie: rozkład, koagulacja, przejście w ksantogenu cynku, rozkład ksantogenu cynku, rozkład ksantogenu sodu itd. Nitka jedwabiu składałaby się więc z współśrodkowo ułożonych warstw celulozy regenerowanej otrzymanych na różnej drodze. Własności jedwabiu zależą obok innych czynników (jak naprężanie i parametry wiskozy) od stężenia poszczególnych kąpieli dlatego właśnie, że dobór tego stężenia warunkuje mniejszą lub większą przewagę grubości warstw celulozy regenerowanej różnymi drogami, a więc o odmiennych właściwościach.

Otrzymano 5.XII.53

Literatura

1. A. Boryniec, Formowanie włókien w procesie wiskozowym, B. G. I. Wł. nr 1. 1950
2. S. Pleśniewicz, Roczn. Chem., 14, 764, (1934)
3. Landolt-Bornstein Physisch Chemische Tabellen Hw, 1923
4. P. H. Hermans, Physics and Chemistry of Cellulose Fibres, Amsterdam, 1949

Otrzymywanie podtlenku azotu drogą termicznego rozkładu saletry amonowej

546.172.5.07:661.525

A. Chwistek

Instytut Syntezy Chemicznej Oddział w Chorzowie

Opisano rozkład technicznej saletry amonowej drogą bezpośredniego ogrzewania stopionej soli oraz w procesie ciągłym przez wprowadzenie 70% roztworu wodnego NH_4NO_3 do stopionej mieszaniny $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$. Obok reakcji głównej stwierdzono przebieg reakcji ubocznych, których produktami były wyższe tlenki azotu i kwas azotowy. Z bezpośredniego rozkładu otrzymywano gaz z zawartością około 75,5% N_2O , a w procesie ciągłym — około 81% N_2O . Jako optymalne temperatury rozkładu w skali laboratoryjnej ustalono 255 — 265°C. Przeprowadzono również badania nad katalitycznym wpływem jonu Cl^- na rozkład NH_4NO_3 . Stwierdzono przesunięcie równowagi w kierunku reakcji ubocznych w obecności drobnych ilości jonu Cl^- w środowisku reakcyjnym.

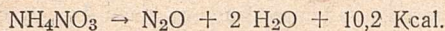
Описан распад технической аммиачной селитры путем непосредственного нагрева расплавленной соли и в непрерывном процессе введением 70% водного раствора NH_4NO_3 в расплавленную смесь KNO_3 и NaNO_3 . Констатированы рядом с главной реакцией побочные реакции, продуктами которых являются высшие окисы азота и азотная кислота. При непосредственном распаде получался газ, содержащий около 75,5% N_2O , а в непрерывном процессе около 81% N_2O . Как оптимальные температуры распада в лабораторном масштабе установлены 255° — 265°C. Исследовано также каталитическое влияние иона Cl^- на распад NH_4NO_3 . В присутствии небольших количеств иона Cl^- в среде реакции установлено смещение равновесия в направлении побочных реакций.

Decomposition of technical ammonium nitrate by direct heating of melted salt, and in a continuous process by introducing 70% aqueous solution of NH_4NO_3 into the mixture of KNO_3 and NaNO_3 , is being described. Besides main reaction some side reactions have been observed, resulting in the formation of higher nitrogen oxides and nitric acid. From the direct decomposition the gas containing 75,5% of N_2O , and from the continuous process — 81% of N_2O , has been obtained. Optimum temperature of decomposition on laboratory scale was found to be 255 — 265°C. The catalytic influence of Cl^- ions on the decomposition of NH_4NO_3 has been investigated. It has been observed that the presence of small quantities of Cl^- ions in reaction medium shifts the equilibrium into the direction of side reactions.

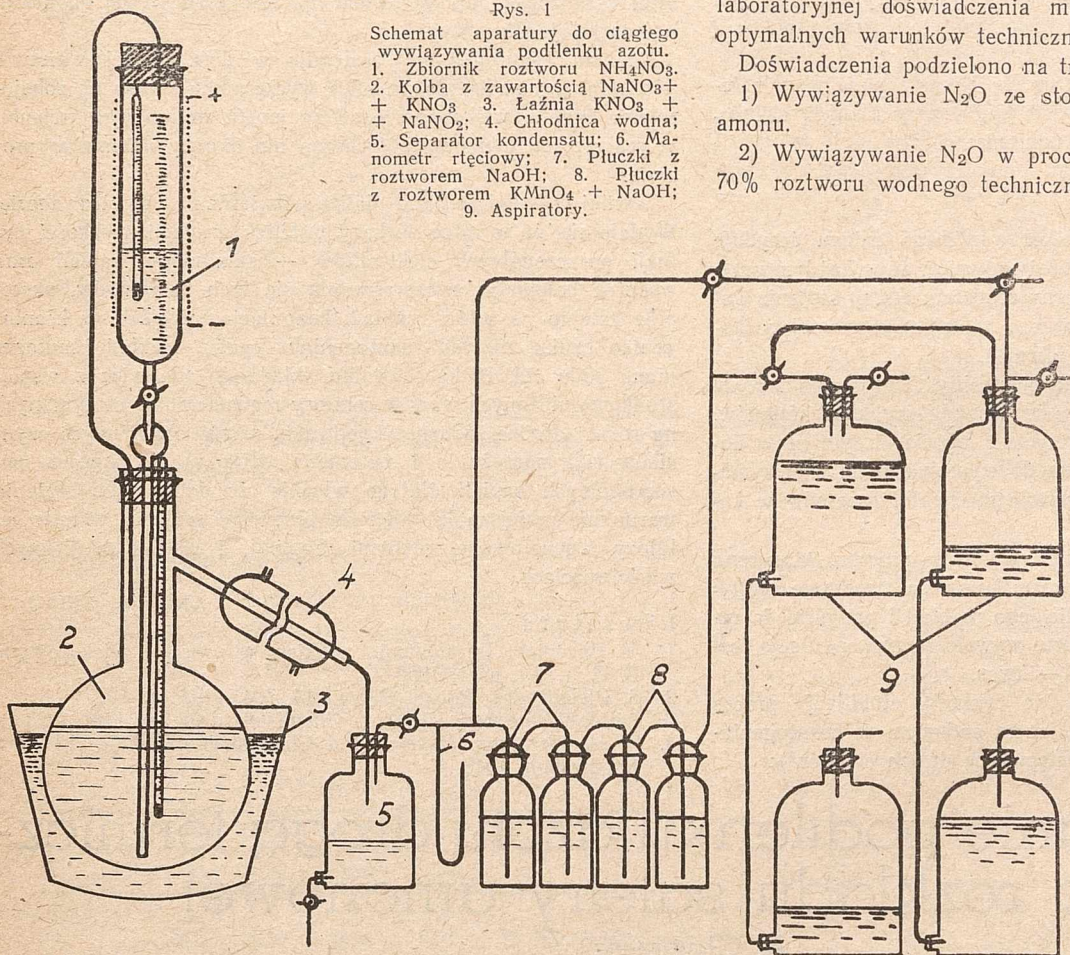
Podtlenek azotu znajduje poza produkcją azydów coraz szersze zastosowanie w medycynie jako środek anestetyczny oraz w encefalografii. W normalnych warunkach jest on gazem, skra-

pla się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze —89°C, zamarza w temperaturze —102°C. Własności fizyczne tego gazu są zbliżone do własności CO_2 (CO_2 i N_2O są izosterami). Naj-

prostszy sposób otrzymywania podtlenku azotu jest termiczny rozkład azotanu amonowego w myśl reakcji:



Obok tej reakcji głównej zachodzi w czasie ogrzewania azotanu amonowego, zależnie od temperatury i obecności katalizatorów, szereg reakcji ubocznych komplikujących przebieg rozkładu, w wyniku czego otrzymujemy produkt zanieczyszczony wyższymi tlenkami azotu, azotem, tlenem i parami kwasu azotowego.



Rys. 1

Schemat aparatury do ciągłego wywiązywania podtlenku azotu.
1. Zbiornik roztworu NH_4NO_3 .
2. Kolba z zawartością $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$.
3. Łaźnia $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$.
4. Chłodnica wodna;
5. Separator kondensatu;
6. Manometr rtęciowy;
7. Płuczki z roztworem NaOH ;
8. Płuczki z roztworem $\text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$;
9. Aspiratory.

PCh / 111/54 / R₁

Praktycznie odgrywają tutaj rolę następujące reakcje:

- 1) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$
- 2) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$
- 3) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- 4) $4\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 3 \text{N}_2 + 2 \text{NO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
- 5) $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$
- 6) $5\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 4 \text{N}_2 + 2 \text{HNO}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$

Według danych z literatury¹⁾ rozkład salety amonowej rozpoczyna się w temperaturze 170° — 180°. W 200°C rozkład ten przebiega jeszcze na tyle spokojnie, że po wielogodzinnym ogrzewaniu zaledwie kilka procent użytej ilości soli zostaje zgazowanych. Przy ostrożnym ogrzewaniu można azotan amonu przetrzymać w stanie stopionym w temperaturach 160—220°C bez wyraźnego rozkładu. Wydzielanie gazu zwiększa się stopniowo z podwyższaniem temperatury. Powyżej 250°C rozkład staje się niespokojny, a powyżej 260°C następują małe eksplozje. Podczas dłuższego ogrzewania NH_4NO_3 w temperaturach 260—269°C tworzy się nad stopem mgła i dochodzi do wybuchu.

H.L. Saunders²⁾ podaje, że gaz wywiązywany w temperaturach 220° — 260°C zawiera 98% N_2O i blisko 2% N_2 oraz małe

ilości NO i NO_2 (rzędu 0,001%), natomiast Kretschmar³⁾ stwierdził w takim gazie obecność tlenu (1—4%) ale w żadnym wypadku innych tlenków azotu prócz N_2O .

Jak z powyższego widać, reakcja rozkładu azotanu amonu, jakkolwiek na pierwszy rzut oka wydaje się bardzo prosta, wymaga, zarówno ze względu na bezpieczeństwo przebiegu procesu, jak i ze względu na czystość otrzymanego produktu, bardzo starannego prowadzenia.

Opierając się na danych z literatury przeprowadzono w skali laboratoryjnej doświadczenia mające za zadanie znalezienie optymalnych warunków technicznego otrzymywania N_2O .

Doświadczenia podzielono na trzy serie:

1) Wywiązywanie N_2O ze stopionego technicznego azotanu amonu.

2) Wywiązywanie N_2O w procesie ciągłym przez wkraplanie 70% roztworu wodnego technicznej salety amonowej o temperaturze 100° C do stopu $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ o temperaturze 250—300°C.

3) Wywiązywanie N_2O jak w punkcie 2), lecz przy użyciu azotanów uwolnionych od jonu Cl^- .

Aparatura

Pierwszą serię doświadczeń prowadzono w retortie szklanej z tubusem, przez który wprowadzono termometr.

Retortę tę ogrzewano palnikiem gazowym. Wywiązywany gaz prowadzono przez chłodnicę wodną i separator skondensowanej wody do 10-litrowych aspiratorów z nasyconym roztworem NaCl . W trakcie doświadczeń pobierano próbki w celu wykonania analiz gazowych.

Ciągły rozkład azotanu amonowego prowadzono w aparaturze przedstawionej na rys. 1.

Jako zbiornik 75% roztworu salety amonowej służyło szklane naczynie cylindryczne z podziałką 0—650 ml. Temperaturę 100°C utrzymywano za pomocą uzwojenia grzejnego nawiniętego na zbiorniku. Roztwór wprowadzano przez kurek szklany do kolby dwulitrowej z zawartością 1,5 l stopu $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$. Kolbę tę ogrzewano za pośrednictwem łaźni stopowej NaNO_2 i KNO .

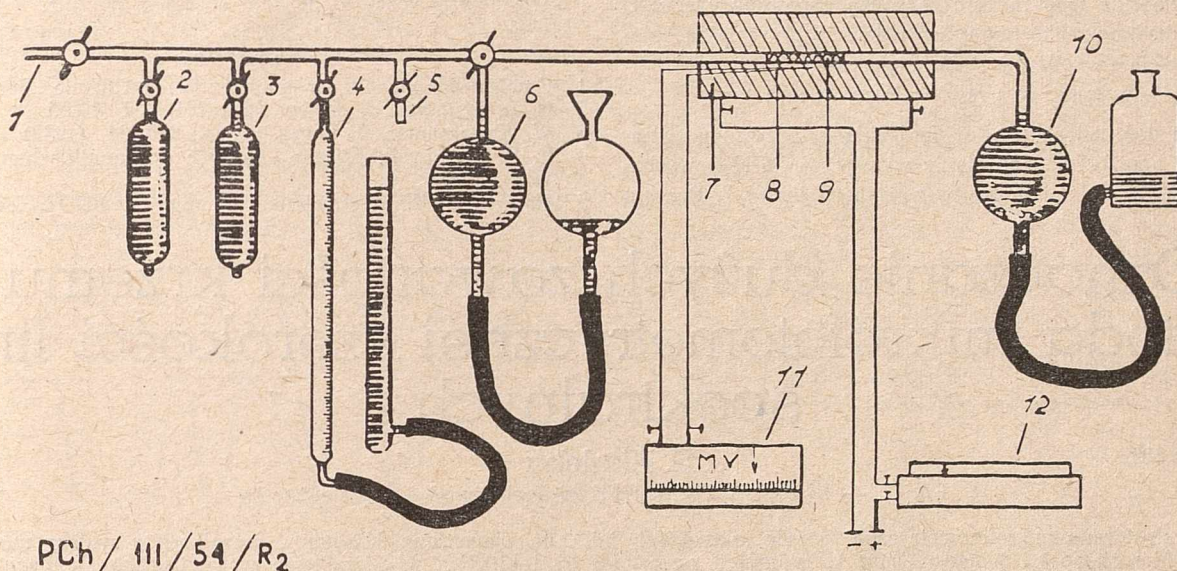
Początkowo stosowano mieszadło z zamknięciem rtęciowym, zastąpiono je jednak w trakcie pracy mieszaniem za pomocą barbotażu. Jako medium mieszące służyły produkty reakcji. Roztwór NH_4NO_3 wprowadzono do stopu przy pomocy rurki sięgającej blisko dna kolby. Już w rurce zachodziło ogrzanie roztworu, które powodowało gwałtowne parowanie wody i częściowy rozkład salety, przy czym wydzielal się strumień gazu powodujący cyrkulację zawartości kolby. Ten sposób mieszania okazał się później bardzo pożyteczny w półtechnicznej produkcji N_2O .

Powstałe gazy wyprowadzano przez chłodnicę wodną, odbieralnik kondensatu, dwie płuczki z 30% roztworem NaOH absorbującym NO_2 , dwie płuczki z nasyconym roztworem KMnO_4

w 10% ługu sodowym, w których następowały utlenianie i absorpcja NO, do dwu na przemian działających 10-litrowych aspiratorów.

Przed i za płuczkami znajdują się odgałęzienia, przez które w czasie prowadzenia doświadczeń pobierano próbki gazu do analizy.

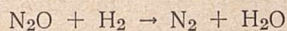
wkraplanie roztworu saletry amonowej do stopu $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ można rozpocząć dopiero po nagraniu stopu do temperatury 255°C . Wkraplanie w niższych temperaturach powoduje, wskutek zbyt wolno zachodzącego rozkładu, nagromadzenie NH_4NO_3 w stopie. Przy następnym, ostrożnym nawet, podwyższaniu temperatury następuje gwałtowny, trudny do opanowania rozkład.



PCh/III/54/R₂

Oznaczanie NO, NO₂, N₂O, O₂ i N₂ obok siebie wykonywano w specjalnie do tego celu skonstruowanym aparacie 4,5).

Z powodu znacznej rozpuszczalności N₂O w wodzie i w solankach, we wszystkich częściach aparatu używano wyłącznie rtęci jako cieczy zamykającej. Tlen absorbowano na wilgotnym fosforze, NO₂ — na wilgotnym KOH w pipetkach absorpcyjnych wypełnionych rtęcią, po czym dodawano do próbki kilka ml tlenu i ponownie wprowadzono gaz na wilgotny KOH. Wobec nadmiaru tlenu zachodzi tutaj absorpcja znajdującego się w gazie NO. Po usunięciu wprowadzonego nadmiaru tlenu na fosforze oznaczano N₂O redukując go wodorem (w temperaturze 550°C do 600°C na kontakcie platynowym) do azotu:



Powstała tutaj kontrakcja jest równa objętości podtlenu azotu w próbce gazu. Zawartość azotu obliczano przez odjęcie procentowej zawartości sumy wszystkich oznaczonych składników od 100. Dokładność przeprowadzanych tym sposobem analiz wynosi $\pm 0,2\%$, co okazało się dla naszych celów zupełnie wystarczające.

Część doświadczalna

1) Rozkład stopionego azotanu amonowego przeprowadzano wychodząc z 200 g technicznej soli. Dopiero w temperaturach powyżej 220°C następowało wyraźne wydzielanie gazu, który po wykropleniu pary wodnej zbierano w wycechowanym aspiratorze i notowano czas rozkładu. Określone w ten sposób szybkości wywiązywania gazu ilustruje tabela i wykres:

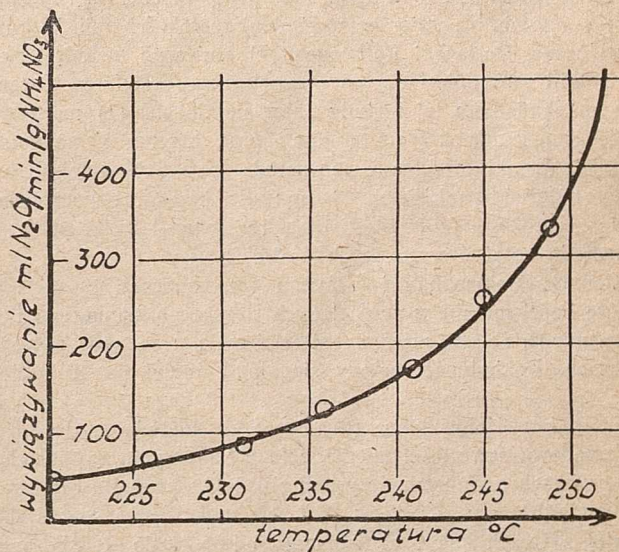
temp. rozkładu w $^\circ\text{C}$	220	226	232	236	241	245	248
ml gazu/min/100 g NH_4NO_3	45	72	81	125	167	250	334

Przeprowadzany w naszych warunkach rozkład dawał przeciętnie 267 ml gazu z 1 g technicznej saletry, podczas gdy wydajność teoretyczna wynosi 280 ml N₂O z 1 g NH_4NO_3 . Gaz uzyskany zawierał 75,5% N₂O, 1,3% NO, 0,7% NO₂, 1,1% O₂ i 21,4% N₂.

2) Dalszym etapem było wytwarzanie N₂O w procesie ciągłym przy użyciu opisanej wyżej aparatury. Stwierdzono tutaj, że

Aparat do analizy gazu z rozkładu NH_4NO_3 .
1. Doprowadzenie próbki gazu; 2. Pipeta z wilgotnym KOH w rtęci; 3. Pipeta z wilgotnym fosforem w rtęci; 4. Biureta gazowa; 5. Doprowadzenie wodoru; 6. Zbiorniczek do wymieszania próbki z wodorem; 7. Piecyk elektryczny; 8. Termopara; 9. Kapilara kwarcowa z siatką platynową; 10. Zbiorniczek gazu; 11. Miliwoltomierz; 12. Opornica.

Jako optimum temperaturowe ustalono w skali laboratoryjnej $255\text{--}265^\circ\text{C}$. W wyższych temperaturach równowaga przesuwą się na korzyść tworzenia wyższych tlenków azotu i azotu elementarnego.



PCh/III/54/R₃

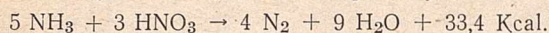
Krzywa zależności szybkości rozkładu NH_4NO_3 od temperatury.

Analiza otrzymanego w tych warunkach gazu wykazała: Przed systemem płuczek: 81,0% N₂O, 18,9% N₂, i 0,1 NO₂, NO ani O₂ nie stwierdzono.

Za systemem płuczek: 81,3% N₂O, 18,7% N₂; NO₂, NO ani O₂ nie stwierdzono.

Gaz zawierał zatem: o blisko 6% więcej N₂O niż gaz uzyskany z bezpośredniego rozkładu stopionej saletry amonowej.

Skondensowana woda powstała w wyniku reakcji miała lekkożółte zabarwienie i kwasowość od 0,02—0,5 g H/l. Stwierdzono, że wyższej kwasowości kondensatu towarzyszy obniżenie zawartości N_2O w gazie i pojawienie się brunatnych dymów nad reagującą mieszaniną. Wypadki takie zdarzały się z niewiadomych początkowo przyczyn. Szczegółowe badania wykazały, że zakłócenia tego rodzaju zachodzą z powodu obecności jonu Cl^- w medium reakcyjnym. Jon chlorowy przyspiesza katalitycznie reakcję zachodzącą w fazie gazowej:



3) W celu doświadczalnego stwierdzenia katalitycznego działania chloru przeprowadzono ciągle wywiązywanie N_2O wychodząc z surowców dokładnie oczyszczonych od jonu Cl^- . Reakcja

przewodzona w tych warunkach zachodziła dopiero w temperaturach 265°—270°C, a więc w około 10°C wyższych niż przy użyciu technicznych azotanów. Uzyskany gaz zawierał: 90,9% N_2O i 9,1% N_2 , a więc wydajność N_2O poprawiła się o około 10%. Dodatek 0,5% $NaCl$ do mieszaniny reakcyjnej spowodował gwałtowny spadek zawartości N_2O w otrzymanym gazie i wzrost kwasowości kondensatu do 3,5 g H/l. Otrzymano 31.VIII.53.

Literatura

1. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Berlin, 1936
2. H. L. Saunders, J. Chem. Soc., 121, 702 (1922)
3. W. Kretzschmar, Z. anorg. Chem., 219, 34, (1932)
4. F. P. Traedwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Wien, 1939
5. H. Menzel, W. Kretzschmar, Z. ang. Chem., 42, 142, (1929)

Oznaczanie dużych zawartości krzemu metodą mikrofotometrycznej szerokości linii spektralnych

546.28.04:545.828

S. Skalska

I. Ch. O. — Kierownik Zakładu Fizyki Technicznej J. Świętosławska

Zastosowano mikrofotometryczną metodę „szerokości linii” do oznaczania krzemu w wyłakach z syntezy metylochlorosilanów i żelazokrzemów w granicach zawartości Si 1—100%. W charakterze wewnętrznego standardu zastosowano cynę. Przeciętny błąd względny w zależności od stosowania linii analitycznych wynosi od 2 do 4,5%.

Применен микрофотометрический метод „ширины линий” по определению кремния в послереакционных остатках синтеза хлорометилсиланов и железокремниевых соединений, содержащих Si от 1 до 100%. В качестве внутреннего стандарта применялось олово. Средняя относительная ошибка в зависимости от применения аналитических линий находится в пределах от 2 до 4,5%.

The line-width method of microphotometric analysis for determining silicium content in the residue from the synthesis of chloromethylsilanes, and ironsilicides (in range of 1—100% Si) has been applied. Tin has been used as an internal standard. Depending on the applied analytical lines relative error varies from 2 to 4.5%.

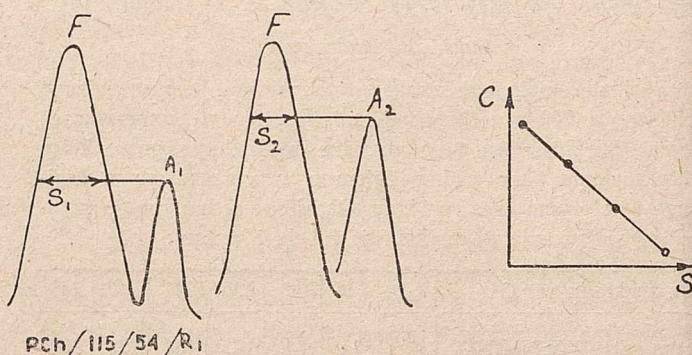
1. Dokumentacja. Metoda „szerokości linii” po raz pierwszy została zastosowana w roku 1937 przez Eisenlohra i Alexego (3) w oparciu o pomiar bezwzględnej szerokości linii. W tym samym czasie Gerlach i Rollwagen (4) stosowali metodę „szerokości linii” w odniesieniu do wewnętrznego standardu. Szczegółowym zbadaniem tej metody zajął się Coheur (1) na przykładzie oznaczania krzemu w stali oraz krzemu i manganu w glinie. Wyniki otrzymane tą metodą były dokładniejsze od metody natężeń względnych*) np.: dla krzemu oznaczanego metodą „szerokości linii” błąd względny wynosił 2,7%, podczas gdy metodą natężeń względnych — 3,85%.

O'Connor, Heinzelman i Jefferson (5) oznaczali tą metodą śladowe ilości metalu w spopielenych tłuszczach, oznaczano ilościowo miedź, żelazo, mangan, nikiel i cynę w różnego rodzaju tłuszczach. Dokładność metody sięgała 1 części na 10 milionów.

O'Connor i Heinzelman (6) oznaczali metodą „szerokości linii” śladowe zawartości miedzi, żelaza i manganu w spopielenych próbkach roślinnych. Uzyskali oni dokładność dla oznaczeń pojedynczych od ± 15 do $\pm 20\%$ błędu względnego, zaś dla średniej z trzech kolejnych oznaczeń od ± 4 do $\pm 8\%$ przy końcowej możliwości wykrywania jednej części na 10 milionów. Dokładność rosła dla wyższych stężeń kationów w próbce.

Eastmand i Willams (2) oznaczali od 0,004% do 10% cynku w popiołach materiałów biologicznych stosując bor i kadm jako wewnętrzny standart. Wzorce i próbki w postaci siarczanów z dodatkiem siarczanu potasu i grafitu jako substancji stabilizujących palenie łuku wzbudzano w łuku prądu stałego, mierzone odcinek zawarty w profilu linii $Zn \lambda = 2138 \text{ \AA}$ (w skrócie będziemy dalej pisać „szerokość linii Zn”) na poziomie

maksymalnego zaczernienia linii wewnętrznego standardu $Ba \lambda = 2255 \text{ \AA}$ albo $Cd \lambda = 2288 \text{ \AA}$. Krzywą wzorcową wykreślono we współrzędnych log szerokości linii Zn i log stężenia Zn . W pracy tej do pomiarów były użyte linie odwrócone z zupełnie dobrym rezultatem. Wzorce i próbki mieszano z substancją buforującą w stosunku wagowym 2:1 i wzbudzano w standaryzowanych elektrodach niklowych. Przy użyciu baru jako wewnętrznego standardu otrzymano metodą „szerokości linii” błąd względny 4%, zaś metodą natężeń względnych 10%. Przy stosowaniu kadmu metodą „szerokości linii” otrzymano błąd 5%, metodą natężeń względnych 14%.



Rys. 1. Zasada metody mikrofotometrycznej szerokości linii. F — profil linii wewnętrznego standardu, A_1 — profil pierwiastka oznaczanego przy stężeniu C_1 i A_2 — profil linii pierwiastka oznaczanego przy stężeniu C_2 ; $C_1 < C_2$; S^*_1 i S^*_2 „mikrofotometryczna szerokość linii”.

Komunikat z czwartej dorocznej Pittsburskiej Konferencji Chemii Analitycznej i Spektroskopii stosowanej z marca 1953 r. (8) podaje krótkie streszczenie prac analitycznych, gdzie między innymi jest wzmianka o zastosowaniu metody „szerokości linii” w spektrochemicznej analizie. Hunt i Timma oznaczali

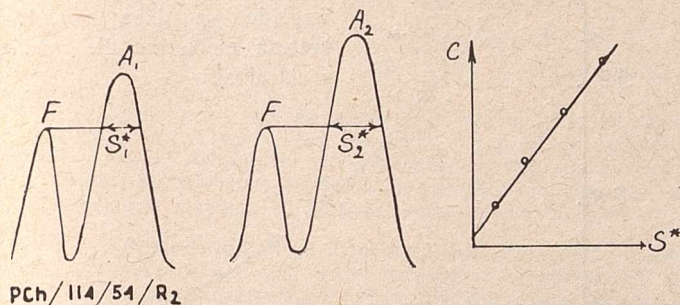
*) Termin „metoda natężeń względnych” wprowadzono do określenia metody zaproponowanej przez Gerlacha i nazwanej przez niego „metoda wewnętrznego standardu”.

śladowe ilości metali w bismucie. Porównywano wyniki otrzymane różnymi metodami.

Jak twierdzą autorzy cytowanych prac, dużą zaletą tej metody jest to, że pozwala ona na oznaczanie pierwiastków w szerokim zakresie stężeń bez stosowania kalibracji płyt fotograficznych i nie wymaga wykreślenia tyłu krzywych pracy, ile wymaga metoda natężeń względnych.

2. Zasada metody — Gerlach i Rollwagen (4) stwierdzili na drodze empirycznej, że ze zmianą stężenia pierwiastka oznaczanego A , zmienia się szerokość linii F wewnętrznego standardu mierzona w jej profilu na wysokości maksymalnej nieprzezroczystości linii A (rys. 1).

Coheur (1) odwrotnie mierzył szerokość profilu linii pierwiastka oznaczanego A na wysokości maksimum nieprzezroczystości linii wewnętrznego standardu F (rys. 2).



Rys. 2. Zasada metody mikrofotometrycznej szerokości linii. F — profil linii wewnętrznego standardu, A_1 — profil linii pierwiastka oznaczanego przy stężeniu C_1 , A_2 — profil linii pierwiastka oznaczanego przy stężeniu C_2 , $C_1 < C_2$; S^*_1 i S^*_2 „mikrofotometryczna szerokość linii“.

Krzywą pracy kreślono albo we współrzędnych „szerokość mikrofotometryczna” linii F (S) w zależności od stężenia (C) pierwiastka oznaczanego (rys. 1), albo we współrzędnych „szerokość mikrofotometryczna” linii A (S^*) w zależności od stężenia (C) pierwiastka analizowanego (rys. 2).

Jeżeli krzywa wzorcowa ma przebieg nie prostoliniowy, zlogarytmowanie jednej ze współrzędnych może znacznie poprawić przebieg krzywej wzorcowej. Szczegółowiej metoda została opisana w sprawozdaniu z pracy wykonanej w Instytucie Chemii Ogólnej (7).

3. Cel pracy — Celem niniejszej pracy było opracowanie szybkiej metody oznaczania dużych zawartości krzemu (od 1–100%) w wypałkach poreakcyjnych żelazokrzemu używanego do bezpośredniej syntezy metylochlorosilanów oraz w samych żelazokrzemach.

4. Wzorce — Do sporządzenia wzorców używano żelazokrzemów o zawartości Si — 76,2% oraz 93,7% wg oznaczenia chemicznego. Jako wewnętrzny standart stosowano tlenek cynowy oraz węgiel z cukru stabilizujący palenie się łuku przy wzbudzeniu wzorców i próbek. Węglan wapnia ch. cz. stosowano jako podłoże przy sporządzaniu wzorców oraz rozcieńczano nim próbki przy oznaczaniu dużych zawartości krzemu. Wzorce sporządzano o stężeniach krzemu od 3 do 60%.

Tablica I

Nr pary	Pierwias-tek	λ w Å	Potenc. wzbudz. ev	Natężenie linii		Uwagi
				łuk	iskra	
I	Si	2881,57	5,08	500	400	oznacza- no krzem w granicach od 3–23%
	Sn	2839,98	4,78	300 R	300 R	
II	Si	2516,12	4,95	500	500	
	Sn	2546,55	4,86	100	100	
III	Si	2987,65	4,93	100	100	od 18– 60%
	Sn	2863,33	4,32	300 R	300 R	
	Si	2443,38	5,08	15	15	
IV	Si	2443,38	5,08	15	15	
	Sn	2495,72	6,03	100	100	

5. Wybór linii analitycznych — Przy wyborze linii analitycznych brano pod uwagę:

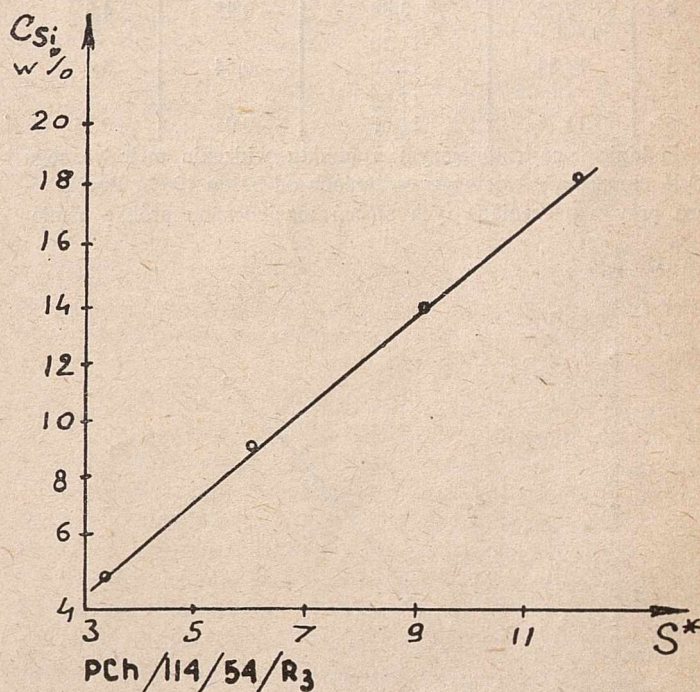
- 1) długość fali linii analitycznych (starając się, aby różniły się jak najmniej),
- 2) rodzaj wzbudzenia wybranych linii,
- 3) wielkość potencjału wzbudzenia,
- 4) natężenie linii w łuku i w iskrze.

Zbadano cztery pary atomowych analitycznych linii o charakterystyce podanej w tablicy I.

Pierwsza para linii została odrzucona ze względu na to, że leży w pobliżu linii miedzi $\lambda = 2882,93$ Å pochodzącej z elektrod miedzianych, w których wzbudzano wzorce i próbki. Linia ta przy dużych stężeniach krzemu zlewa się z linią krzemową i mikrofotoogramy wykazują zniekształcony profil linii Si $\lambda = 2881,57$ Å.

W pracy opierano się tylko na pomiarach „szerokości linii” dla pozostałych par z tym, że w drugiej parze mierzono „szerokość linii” krzemowej (S^*) na wysokości maksimum zaczernienia linii cyny, natomiast w trzeciej i czwartej parze odwrotnie — mierzono „szerokość linii” cyny (S) na wysokości maksimum zaczernienia krzemu.

6. Warunki wzbudzania i fotografowania — Wzorce i próbki utarte na drobny proszek w moździerzu aga-



Rys. 3. Krzywa wzorcowa. Linie analityczne pary N_2 II

towym umieszczono w znormalizowanych elektrodach miedzianych o średnicy 5 mm i głęb. otworków 5 mm. Jako źródło wzbudzenia stosowano łuk przerywany wg schematu Święcickiego przy natężeniu prądu 5 A. Zdjęcia wykonywano na spektrografie dużym kwarcowym Hilgera, stosowano klisze panchromatyczne Ilforda, czas ekspozycji 45 sek., wywoływacz „Repro” w temp.

Tablica II

Nr klisz.	Stężenie założ.	Wynik od-czyt.	Wynik śred. z 3 zdjęć	Błąd bezw. poszcz. wyn. %	Błąd wzgl. poszcz. wynik. %	Średn. błąd dla 3 wynik.
1	11,71%	11,75 11,25 11'00	11,33%	+ 0,04 — 0,46	0,32 3,92	3,43%
2	11,71%	11,75 11,00 11,00	11,25%	+ 0,04 — 0,71 — 0,71	0,32 6,05 6,05	4,14%
3	11,71%	11,55 11,30 10,05	10,97	— 0,16 — 0,41 — 1,66	1,36 3,50 14,20	6,35%

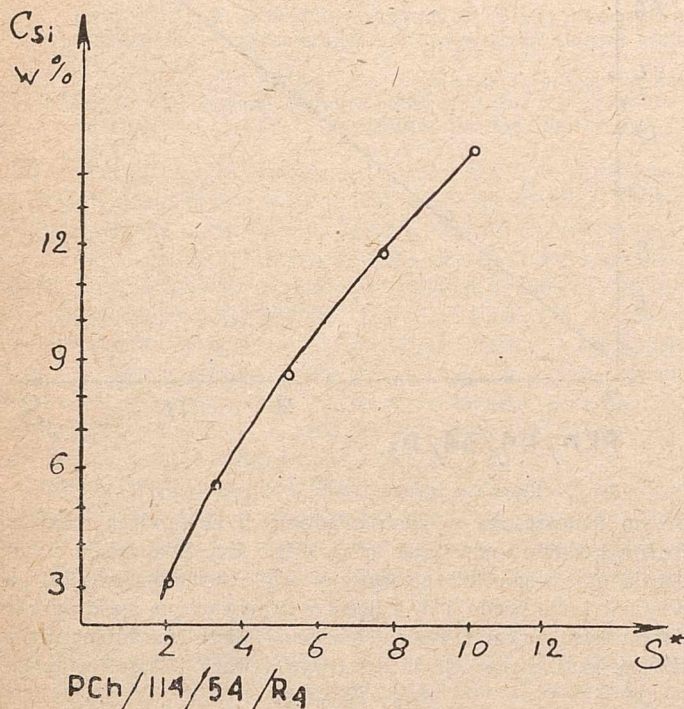
Iforda, czas ekspozycji 45 sek., wywoływacz „Repro“ w temp. 18°C 5 min. Rejestrowano zapis szerokości linii badanych przy pomocy mikrofotometru samopiszącego typu Molla f-my Kippa.

7. Wyniki oznaczeń — W pierwszej części pracy oznaczano krzem w stężeniach od 3 do 23% (rys. 3). Dane tabl. II charakteryzują błędy poszczególnych oznaczeń na podstawie pojedynczych zdjęć oraz średniej z trzech zdjęć dla tej samej próbki. Dane kolumny piątej wskazują na obecność błędu systematycznego obniżającego wyniki. Wyniki oznaczeń stężenia krzemu w próbkach wysłanych do analizy (rys. 4) podane są w tablicy III.

Tablica III

Nr próbki	% Si chemicz.	% Si spektr.	Błąd bezwzgl. w %	Błąd wzglę. w %
1	10,39	10,15 10,15	— 0,24	2,3
2	9,85	10,00 } 9,95 9,90 }	+ 0,10	1,01
3	11,87	11,00 } 11,33 11,65 }	— 0,54	4,7
4	9,25	8,80 8,80	— 0,45	4,8
5	11,84	11,20 11,20	— 0,64	5,4
6	11,71	11,65 11,65	— 0,06	0,05

Zadaniem najtrudniejszym z punktu widzenia metodycznego było oznaczanie krzemu w stężeniach od 50 do 100%. Początkowo przy oznaczeniach tych stężeń rozcieńczano próbkę ośmio-

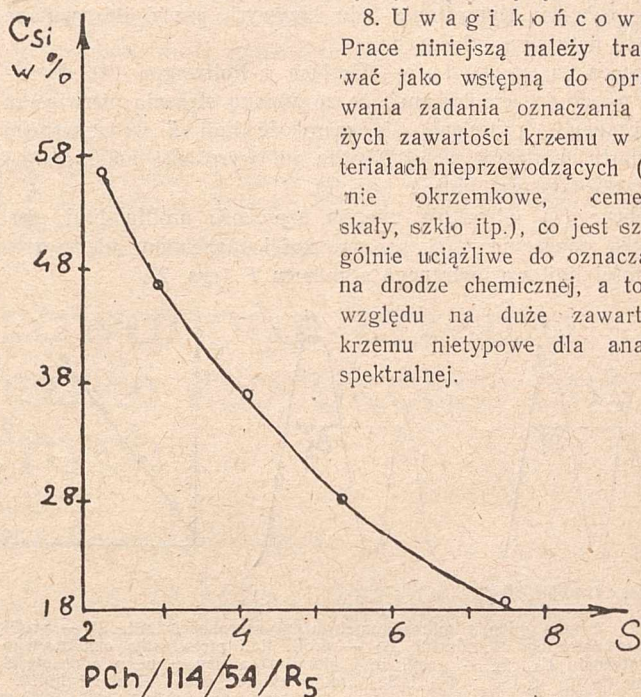


Rys. 4. Krzywa wzorcowa. Linie analityczne pary Nr II krotnie. Stężenia odczytywano z krzywej wzorcowej (rys. 4). Przy układaniu tabeli IV korzystano z danych tabeli III.

Tablica IV

Nr próbki	% Si założony	% Si spektr.	Błąd bezwzgl. w %	Błąd wzglę. w %
1	83,12	81,20	— 1,92	2,30
2	78,80	79,60	+ 0,80	1,01
3	94,96	90,64	— 4,32	4,7
4	74,00	70,40	— 3,60	4,8
5	94,72	89,60	— 5,12	5,4
6	93,68	93,20	— 0,48	0,05

W celu zmniejszenia błędów wynikłych z rozcieńczania próbek zastosowano jako analityczną linię krzemu $\lambda = 2443,38 \text{ \AA}$ o słabym natężeniu. Pozwoliło to na zastosowanie dwukrotnego rozcieńczenia zamiast ośmiokrotnego. Wyniki podano w tabeli V, stężenia odczytywano z krzywej wzorcowej rys. 5.



Rys. 5. Krzywa wzorcowa. Linie analityczne pary Nr II.

W planie prac następnych należałoby zamieścić:

1) Sprawdzenie precyzji oznaczania krzemu w oparciu o „stałą“ krzywą pracy dla seryjnych oznaczeń. Terminem „stała“ nazywanoby krzywą opartą na szeregu wzorcach możliwie precyzyjnie sporządzonych i wykreśloną poprzez punkty odpowia-

Tablica V

Nr próbki	% Si chemicz.	% Si spektr.	Błąd bezwzgl. w %	Błąd wzglę. w %
1	52,08	51,03	— 1,05	2,0
2	42,85	43,80	+ 0,95	2,2
3	42,61	43,10	+ 0,49	1,1
4	23,67	24,00	+ 0,33	1,4

jące średnim otrzymanym z dużej liczby pomiarów. Wprowadzenie takiej „stałej“ krzywej pracy usunęłoby konieczność fotografowania wszystkich wzorców na kliszy z próbkami.

2) Porównanie precyzji oznaczania dużych zawartości krzemu metodą mikrofotometrycznej „szerokości linii“ z metodą natężeń względnych.

3) Zbadanie wpływu pierwiastków towarzyszących.

4) Sprawdzenie powodu obniżenia wyników.

5) Podniesienie precyzji i przeprowadzenie dokładnej jej kontroli.

9. Streszczenie: 1) Opracowano metodę spektralną oznaczania krzemu w wypalках poreakcyjnych z syntezy metylochlorosilanów i w żelazokrzemach w granicach zawartości od 1 — do 100%.

2) Stosowano metodę „mikrofotometrycznej szerokości linii“ stosując linie analityczne: $\lambda \text{ Sn} — 2546,55 \text{ \AA}$

$\lambda \text{ Si} — 2516,12 \text{ \AA}$ przy stężeniach krzemu do 23% oraz linie analityczne: $\lambda \text{ Sn} — 2495,72 \text{ \AA}$
 $\lambda \text{ Si} — 2443,38 \text{ \AA}$

przy stężeniach krzemu do 60%.

3) Wzorce sporządzono przez mieszanie odpowiednich ilości żelazokrzemu, tlenku cynawego, węgla z cukru i węglanu wapnia który służył za podłoże.

4) Próbkę wzbudzano w postaci proszków wprowadzanych do standaryzowanych elektrod miedziowych. Wzbudzenia dokonywano w łuku prądu zmiennego typu Świącickiego przy napięciu prądu 5 A.

5) Średni błąd względny oznaczania krzemu w stężeniach 1 — 100% w zależności od stosowanych linii analitycznych wynosi od 2 do 4,5%.

Otrzymano 18. XII. 53 r.

Literatura

1. Coheur P., opt. Soc. Am., 36, 498, (1946)

2. Eastmond E. J. Williams B. E., J. opt. Soc. Am., 38, 800, (1948)
3. Eisenlohr F., Alexy K., Z. physik. Chem. A 179, 241, (1937)
4. Gerlach W., Rollwagen W., Naturwiss., 25, 570, (1937); Metallwirt., 16, 1083, (1937)
5. O'Connor R. T., Heinzelman D. C., Jefferson M. E., J. Am. Oil Chem. Soc., 24, 185, (1947)
6. O'Connor R. T., Heinzelman D. C., Anal. Chem., 24 1667, (1952)
7. Racińska M., Kontnik B., Sprawozdanie z pracy wykonanej w ICO. r. 1951.
8. Spectrochim. Acta, 6, 507, (1953).

Oznaczanie kwasu foliowego przy pomocy *Streptococcus Faecalis* R

577.16 B₂:543.9:543.867

St. Tuszyńska, K. Myszkowska, W. Woźniak i K. Lewandowska

Instytut Leków w Warszawie

Opracowano metodę oznaczania kwasu pteroiłoglutaminowego za pomocą *Streptococcus Faecalis* R. Uproszczono pożywkę wzrostową usuwając z jej składu pożywkę podstawową oraz ekstrakt wątrobowy i kwas foliowy. Ustalono optymalne stężenie szczepu. Opracowano metodę otrzymywania hydrolizatu kazeiny wolnego od witamin, który można zastosować nie tylko do oznaczeń mikrobiologicznych kwasu foliowego, ale również do innych witamin z grupy B. Metoda nasza uproszczyła badanie i zwiększyła dokładność oznaczeń.

Разработан метод определения птероилглютаминовой кислоты при помощи *Streptococcus Faecalis* R. Питательная среда роста упрощена устранением ее основного питательного состава, экстракта из печени и фолевой кислоты. Установлена оптимальная концентрация штамма. Разработан метод получения гидролизата казеина без витаминов, который можно применить не только для микробиологических определений фолевой кислоты, но также других витаминов группы B. Наш метод упростил исследование и увеличил точность определения.

A method of determining pteroiłoglutaminic acid by using *Streptococcus Faecalis* R has been worked out. The growth medium has been simplified by removing from its composition the basic nutrient, the liver extract and folic acid. Optimum concentration of the strain has been established. The method of obtaining casein hydrolysate free from vitamins which can be used for microbiological determination of folic acid, as well as for determining other vitamins from the group B, has been given. The method simplifies the investigation and rises the exactness of determinations.

Począwszy od roku 1939, gdy Snell i Peterson¹⁾ określili kwas pteroiłoglutaminowy jako czynnik wzrostowy dla *Lactobacillus Casei*, a w dwa lata później Mitchell, Snell, i Williams²⁾ uznali kwas foliowy za czynnik wzrostowy dla *Streptococcus Lactis* R (*Str. Faecalis*), metody mikrobiologicznego oznaczania tego czynnika za pomocą wyżej wymienionych szczepów przybierały coraz to inne formy w zależności od dostępnych składników pożywek oraz szczepów.

W roku 1945 Tepley i Elvehjem³⁾ ogłosili pracę dotyczącą metody mikrobiologicznego oznaczania kwasu foliowego przy użyciu takiego środowiska, które można byłoby zastosować zarówno dla *L. Casei* jak i *S. Faecalis*, wprowadzając niewielkie zmiany w pożywce podstawowej i wzrostowej.

W tym samym czasie E. P. Daniel i O. L. Kline⁴⁾ dodawali do pożywki wzrostowej sok pomidorowy i ekstrakt wątrobowy jako czynniki pobudzające wzrost szczepu.

Meiklejohn⁵⁾ przeszczepiał co tydzień *Strep. Faecalis* z pożywki agarowej „Liver-Tryptone” na pożywkę bulionową „Liver-Tryptone” w celu ustabilizowania aktywności szczepu na kwas foliowy.

M. J. Dick i I. T. Harrison⁶⁾ polecają *Strept. Faecalis* do oznaczania czystego kwasu foliowego, a *Lact. Casei* do oznaczania kwasu foliowego w środowiskach naturalnych, ponieważ dla *Strept. Faecalis* czynnikiem wzrostowym jest również kwas pterowy i inne pteryny zawarte w produktach naturalnych²⁴⁾.

Flynn⁷⁾ w 1948 r. opierając się na metodzie z *L. Casei* oznaczył kwas foliowy w szpinaku, mięsie i innych produktach poddając próbkę hydrolizie enzymatycznej.

K. M. Clegg i E. Kodicek⁸⁾ w roku 1952 tak zmodyfikowali pożywkę dla *L. Casei*, aby można było ją zastosować do oznaczania kwasu foliowego, biotyny, witaminy PP, pantotenianu

wapnia i riboflawiny. Pożywka wzrostowa oraz stała dla przygotowania zawiesiny szczepu zawierała 1% sproszkowanego ekstraktu wątrobowego „Hepamino”. Naszym celem było opracowanie uproszczonej metody ilościowego oznaczania syntetycznego kwasu foliowego. Istniejące metody chemiczne są mało czułe i w obecności substancji fluoryzujących, jak riboflawina i wiele pteryn, dają wyniki niewłaściwe¹⁸⁾. Dokładniejsze są metody mikrobiologiczne.

Opracowana przez nas metoda musiała być dostosowana do naszych warunków, w których największą trudność stanowił brak bezwitaminowej kazeiny oraz ekstraktu wątrobowego.

Część doświadczalna

Skład pożywki podstawowej⁹⁾

1) kwaśny hydrolizat kazeiny	5 ml
2) glicyna	0,02 g
3) asparagina	0,01 g
4) dl-tryptofan	10,0 mg
5) l-cystyna	40,0 mg
6) glikoza	1,0 g
7) cytrynian sodu	2,0 g
8) roztwór soli A	3,0 ml
9) roztwór soli B	5,0 ml
10) kwaśny węglan sodu	10,0 mg
11) riboflawina	40,0 µg
12) tiamina	20,0 „„
13) pantotenian wapnia	40,0 „„
14) kwas nikotynowy	40,0 „„
15) kwas p-aminobenzoesowy	20,0 „„
16) biotyna	0,2 „„
17) pirydoksyna	40,0 „„

Po rozpuszczeniu i dokładnym wymieszaniu ww. składników, doprowadzono roztwór do pH = 6,8 przy pomocy NaOH i dopełniono do 50 ml wodą destylowaną.

Przygotowanie składników pożywki podstawowej

Kwaśny hydrolizat kazeiny wolny od witamin

Kwaśny hydrolizat kazeiny jest jednym z podstawowych składników pożywek, od którego czystości, a przede wszystkim od stopnia uwolnienia go od witamin zależy w dużej mierze dokładność wyników w oznaczeniach mikrobiologicznych. Niemal każda metoda mikrobiologiczna zawiera więc w swym opisie sposób przygotowania hydrolizatu kazeiny. Do otrzymania tego hydrolizatu używano zazwyczaj surowca już pozbawionego witamin. Nie znaleźliśmy w dostępnym nam piśmiennictwie dokładniejszych opisów oczyszczania kazeiny od witamin, napotkaliśmy tylko na niewielkie wzmianki^{10,11)} nie wyjaśniające w sposób wystarczający usuwania poszczególnych witamin.

Cenna jest praca Pomoszcznikowa i Mejsel¹²⁾, którzy stosując naświetlanie promieniami ultrafioletowymi inaktywują w autolizacie drożdżowym pirydoksynę. Naszym celem było otrzymanie hydrolizatu kazeinowego z kazeiny technicznej przygotowanego przy pomocy dostępnych w naszych warunkach środków.

Kazeinę uwalniano od witamin z grupy B na podstawie ich fizycznych i chemicznych własności^{13, 10, 20)} przeprowadzając to w 3 etapach.

- 1) Uwolnienie kazeiny od witamin przed hydrolizą.
- 2) Hydroliza kazeiny.
- 3) Uwolnienie hydrolizatu kazeinowego od reszty witamin.

Uwolnienie kazeiny od witamin przed hydrolizą

Wykorzystując rozpuszczalność witamin B₁, B₂, PP, B₆ i kwasu pantotenowego w etanolu i kwasie octowym oraz wrażliwość na światło witamin B₁, B₂ i kwasu foliowego, uwolniono kazeinę techniczną przed hydrolizą w znacznym stopniu od tych witamin.

W tym celu 100 g kazeiny technicznej ekstrahowano w ciągu 10 godz. w aparacie Soxletta 300 ml 90% etanolu. Następnie kazeinę suszono, dokładnie rozcierano w moździerzu i wytrząsano na wstrząsarce w ciągu 30 min z 300 ml gorącego 95% etanolu.

Po przesączeniu i wysuszeniu zalewano 500 ml 0,02 n kwasu octowego i pozostawiono na przeciąg 24 godz. w temperaturze pokojowej na świetle. Następnie kazeinę odsączano, przemylano kilkakrotnie wodą destylowaną i suszono w temperaturze pokojowej.

Hydroliza kazeiny

Tak oczyszczoną kazeinę hydrolizowano 25% kwasem siarkowym w autoklawie pod ciśnieniem 1 atmosfery w ciągu 10 godzin. Następnie hydrolizat zobojętniano na gorąco wodorotlenkiem baru (około 500 g) doprowadzając do pH = 9.

Po przesączeniu i przemyciu hydrolizatu wodą destylowaną usuwano nadmiar jonów baru rozcieńczonym kwasem siarkowym doprowadzając do pH około 7. Roztwór obojętny sączono na gorąco, osad przemylano dokładnie wrzącą wodą, po czym hydrolizat rozcieńczono wodą destylowaną do 600 ml.

Uwolnienie hydrolizatu kazeinowego od reszty witamin

Hydrolizat zakwaszono do pH = 1,4 (do pH = 3 kwasem octowym lodowatym, a potem do pH = 1,4 kwasem solnym), a następnie w ciągu 1 godz. wytrząsano z 20 g ziemi Fullera. Wytrząsanie to ma na celu zaadsorbowanie pozostających jeszcze w hydrolizacie niewielkich ilości witamin B₁, B₂, B₆, PP.

Po przesączeniu roztwór wytrząsano z kolei w ciągu 30 min z 10 g Al₂O₃, gdyż tlenek glinu adsorbuje w środowisku kwaśnym biotynę i kwas pantotenowy¹⁰⁾.

Następnie hydrolizat sączono i doprowadzono do pH = 3,5 przy pomocy NaOH, po czym ogrzewano go w ciągu godziny na świetle na łaźni wodnej z 20 g węgla drzewnego, co uwolniło hydrolizat od kwasu foliowego. Po oziębieniu i przesączeniu hydrolizatu dodawano 10 ml perhydrolu i pozostawiono na 24 godz. w temperaturze pokojowej. W ten sposób niszczone całkowicie biotynę²²⁾.

Hydrolizat kazeiny doprowadzono do pH = 6 i dla odbarwienia wytrząsano w ciągu godziny z 20 g węgla drzewnego, doprowadzono do pH = 6,8 i dopełniono wodą destylowaną do 1 l. W tak przygotowanym 10% hydrolizacie kazeiny sprawdzono obecność witamin z grupy B zarówno przy pomocy metod chemicznych jak i mikrobiologicznych. Badanie mikrobiologiczne polegało na dodaniu badanego hydrolizatu kazeiny jako podstawowego składnika do pożywki doświadczalnej.

Po dodaniu szczepu i inkubacji w 37° nie następował wzrost, czego dowodem były niskie liczby, (w granicach 0,0 — 2,0 ml ¹/₁₀ n NaOH) otrzymywane przy miareczkowaniu ługiem wytworzonego kwasu mlekowego. Próby z hydrolizatem kazeiny odpowiadały zatem tzw. próbom ślepym, wobec czego otrzymany hydrolizat kazeiny nie zawierał czynników wzrostowych dla stosowanych bakterii. Badania chemiczne hydrolizatu na obecność tiaminy, riboflawiny, pirydoksyny i kwasu foliowego potwierdziły wyniki oznaczeń mikrobiologicznych.

Roztwór dl-tryptofanu

0,2 g tryptofanu rozpuszczano w 10 ml 10% HCl i dopełniano do 100 ml wodą destylowaną.

Roztwór l-cystyny

0,4 g l-cystyny rozpuszczano w ca 20 ml 20% HCl i dopełniano wodą destylowaną do 100 ml.

Roztwór soli A

10 g K₂HPO₄ i 10 g KH₂PO₄ rozpuszczono w wodzie destylowanej i dopełniano do 100 ml.

Roztwór soli B

0,04 g MgSO₄ · 7 H₂O

2,0 mg NaCl

2,0 mg FeSO₄ · 7 H₂O

2,0 mg MnSO₄ · 7 H₂O

rozpuszczono w wodzie destylowanej i dopełniono do 10 ml.

Roztwór riboflawiny

Sporządzano roztwór zawierający 25 µg/ml w 0,02 n kwasie octowym.

Roztwór biotyny

Sporządzono roztwór macierzysty w 50% etanolu o stężeniu 10 µg/ml, z którego każdorazowo sporządzano roztwór roboczy o stężeniu 1 µg/ml.

Roztwory tiaminy, pantotenianu wapnia, kwasu nikotynowego, kwasu p-aminobenzoowego, pirydoksyny.

Sporządzono w stężeniu 100 µg/ml w 25% etanolu.

Standartowy roztwór kwasu foliowego

50 mg kwasu foliowego wysuszonego w ciągu 24 godz. w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu, rozpuszczano w 1% K₂HPO₄ lub w 0,1 n NaOH i dopełniono wodą destylowaną do 500 ml. Przechowywano w chłodni. Z tak przygotowanego roztworu macierzystego sporządzano każdorazowo roztwór roboczy o stężeniu 0,005 µg/ml.

W analogiczny sposób przygotowywano badane próbki kwasu foliowego.

Pożywka stała dla przechowywania szczepu

Kulturę Streptococcus Faecalis R utrzymywano na pożywce stałej, klutej, składającej się ze 100 ml ekstraktu drożdżowego,

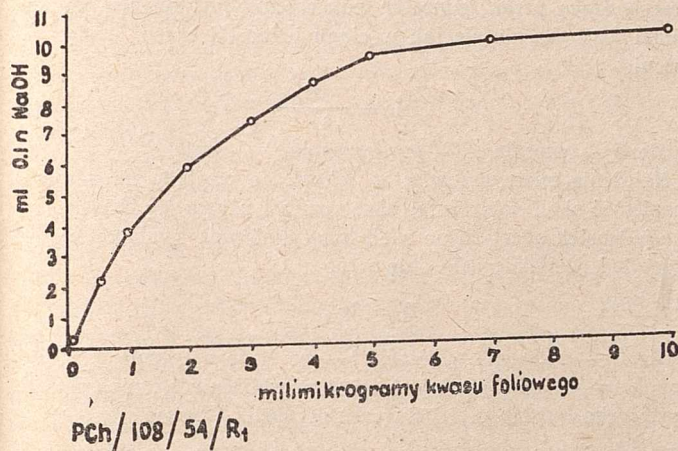
do którego dodano: 1% glikozy, 1,5% agaru, 0,5% bezwodnego octanu sodu (0,85% uwodnionego) i 0,05% soli A i B.

Szczep przeszczepiano co 3 tygodnie, inkubowano w ciągu 24 godzin i przechowywano w chłodni.

Ekstrakt drożdżowy przygotowano w sposób następujący: świeże, wolne od skrobi drożdże piekarskie autoklawowano przez 45 min. pod ciśnieniem 1 atmosfery z 10-krotną objętością wody. Po oziębieniu odwirowywano je i przechowywano w chłodni pod toluenem.

Przygotowanie szczepu do doświadczenia

Szczep przeszczepiano z pożywki macierzystej stałej na opracowaną przez nas pożywkę płynną o następującym składzie: 1% glikozy, 0,5% bezwodnego octanu sodu (0,85% uwodnionego), 100 ml ekstraktu drożdżowego. (Przygotowanie vide: „Pożywka stała dla przechowywania szczepu”). Zaletą tej pożywki jest prostota jej składu w przeciwieństwie do dość skomplikowanego składu pożywek wzrostowych stosowanych przez innych autorów, u których w skład jej wchodziły: pożywka podstawowa, ekstrakt wątrobowy lub kwas foliowy ^{8, 10, 19, 23}). Szczep umieszczano w cieplarni w temp. 30–37°C (z dopuszczalnym wahaniem $\pm 0,50$) na okres 16–24 godz.



Krzywa standardowa dla kwasu foliowego przy użyciu hydrolizatu kazeiny wolnej od witamin przygotowanej naszą metodą

Następnie próbkę z kulturą odwirowywano i komórki zawieszano w 10 ml jałowej wody destylowanej. Po dokładnym wymieszaniu komórki odwirowywano powtórnie i zawieszano w wodzie destylowanej. 1 ml tej zawiesiny dodawano do 10 ml wody destylowanej, a nie do soli fizjologicznej. Jedną kroplę tej ostatniej zawiesiny szczepu *S. Faecalis* dodawano jałowo do każdej próbki. Ponieważ w literaturze nie znaleziono dokładnego określenia stężenia szczepu, ustalono po przeprowadzeniu szeregu doświadczeń optymalne stężenie szczepu o zmętnieniu wyrażającym się absorpcją 0,25 na nefelometrze Pulfricha przy grubości warstwy 0,5 cm z zastosowaniem filtra czerwonego i przy źródle światła „TR”.

Przebieg oznaczenia

Oznaczenie przeprowadzano w próbkach o poj. około 20 ml. Do szeregu równoległych próbek standardowych dodawano kolejno po 5 ml pożywki podstawowej, oraz standardowy roztwór roboczy kwasu foliowego w ilościach wzrastających od 0,0 do 0,01 mikrograma i dopełniano wodą destylowaną do 10 ml zawartość każdej próbki. Analogicznie postępowano z szeregiem próbek zawierających badaną próbkę.

Próbki badanych preparatów dodawano do szeregu próbek w takich ilościach, aby ilość dodanego kwasu foliowego znajdowała się w obrębie krzywej standardowej. W każdym doświadczeniu robiono próbę ślepą.

Zakorkowane próbki poddawano w ciągu 15 min. sterylizacji w autoklawie pod ciśnieniem 1 atmosfery.

Następnie po oziębieniu próbek do temp. ca 37°C do każdej z nich dodawano jałowo jedną kroplę uprzednio przygotowanej zawiesiny szczepu i inkubowano w cieplarni w temp. 32°C, po czym oznaczano zawartość kwasu foliowego w próbce metodą acydymetryczną.

Ilości kwasu foliowego dodawane do próbek oraz zużyte przy miareczkowaniu ilości 0,1 n NaOH

L.p.	Standart			Próbka		
	ml PTG* na prob.	μg PTG na probówkę	ml 0,1 n NaOH na probówkę	ml PTG na prob.	ml ^{1/2} PTG na prob.	zużyto ml 0,1 n NaOH na probówkę
1	0,0	0,0	0,2	—	—	—
2	0,1	0,5	2,2	0,1	0,5	2,1
3	0,2	1,0	3,8	0,2	1,0	3,8
4	0,4	2,0	5,7	—	—	5,6
5	0,6	3,0	7,2	0,6	3,0	7,1
6	0,8	4,0	8,5	—	—	—
7	1,0	5,0	9,3	1,0	5,0	9,4
8	1,4	7,0	9,7	1,4	7,0	9,8
9	2,0	10,0	10,2	—	—	—

Po inkubacji zawartość każdej próbki przenoszono do erlenmeyerki na 50 ml, przepłukiwano próbkę 10 ml H₂O i miareczkowano 0,1 n NaOH w obecności 0,4% błękitu bromotymolowego jako wskaźnika.

Obliczanie wyników

Wykreślano krzywą standardową odczytując w układzie współrzędnych na osi odciętych ilości μg kwasu foliowego w próbce, a na osi rzędnych ilości ml 0,1 n NaOH zużytego przy miareczkowaniu próbek standardowych. Zawartość kwasu foliowego dla badanych prób obliczano przez rzutowanie wartości odpowiadających zużytemu przy miareczkowaniu próbek zawierających badaną próbkę ilościom 0,1 n NaOH na krzywą standardową. Z otrzymanych liczb wyliczano wartość średnią, a z niej zawartość kwasu foliowego w 1 ml badanego roztworu. Zawartość kwasu foliowego w 1 gramie badanej próbki obliczano wg wzoru:

$$\mu\text{g/g próbki} = \frac{\mu\text{g/1ml} \times \text{objętość wagi próbki}}{\text{waga próbki}}$$

Błąd doświadczalny wynoszący 12% wyliczono wg wzoru:

$$X = \frac{100 \cdot \epsilon}{\Sigma(x - \bar{x})}$$

gdzie

$$\epsilon = \sqrt{\frac{\Sigma(x - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

$\Sigma(x - \bar{x})^2$ — jest sumą kwadratów odchyleń od średniej arytmetycznej,

(n — ilość oznaczeń.

Otrzymano 8.XII.53.

Literatura

1. E. F. Peterson, W. H. Peterson, J. Bact. 39, 273, (1940)
2. M. Mitchell, E. F. Snell, J. Am. chem. Soc., 63, 2284, (1941)
66, 267, (1944)
3. L. J. Templey, J. Elvehjem, J. biol. Chem., 157, 303, (1945)

* PTG — kwas pteroilglutaminowy

4. E. P. Daniel, O. L. Kline, J. biol. Chem., **170**, 739, (1947)
5. M. Meiklejohn, Internat. Congr. pure appl. Chem., **17**, 1, (1947)
6. M. J. Dick, T. I. Harrison, J. Exp. biol. med. Scien., **26**, 231, (1948)
7. L. M. Flynn, J. Assoc. of Agric. Chem. Wash., **31**, 466, (1948)
8. K. M. Clegg, E. Codicek, Biol. J., **50**, 326, (1952)
9. B. Connor-Johnson, J. biol. Chem., **169**, 631, (1947)
10. P. H. Hawk Practical Physiological Chemistry, Philadelphia, 1947
11. I. L. Szczerbakow, G. N. Piersin, Biochimia, **16**, 2, 171, (1951)
12. N. A. Pomoszcznikow, M. N. Mejsel, Biochimia, **17**, 5, 593, (1952)
13. A. Dmochowski, W. Polackowa, B. Skarżyński, Witaminy, Łódź, 1949
14. Method of Vitamin Assay Prepared and Edited by the Association of Vitamins Chemists, New York, 1947
15. H. P. Sarett, V. H. Cheldelin, J. biol. Chem., **155**, 133, (1944)
16. U. S. P. XIII, (1949)
17. H. R. Skeggs, L. D. Wright, J. biol. Chem. **156**, 21, (1944)
18. V. Allfrey, J. Tepley, C. Geffen, G. King, J. biol. Chem., **178**, 465, (1949)
19. E. E. Snell, L. D. Wright, J. biol. Chem., **139**, 675, (1941)
20. P. Gyorgy, Vitamin Methods, New York, 1950
21. L. Atkin, A. S. Schultz, R. J. Williams. C. R. Frey, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **15**, 141, (1943)
22. G. M. Shull, J. H. Hutchings, W. H. Peterson, J. biol. Chem. **142**, 913, (1942)
23. B. Connor-Johnson, Methods of Vitamin Determination, Minneapolis, 1949
24. R. S. Harris, K. V. Thimann, Vitamins and Hormones, New York, 1948

Dlaczego ultradźwięki nie znajdują szerszego zastosowania w produkcji przemysłowej

66.084

A. Piotrowska

IChO — Zakład Fizyki Technicznej

Literatura ultradźwiękowa podaje liczne i bardzo różnorodne przykłady zastosowania ultradźwięków w przemyśle i technice. W praktyce jednak bardzo rzadko natrafiamy na rozpowszechnienie jakiegos zastosowania opracowanego w laboratorium. Właściwie jedyną chyba dziedziną, w której ultradźwięki zdobyły sobie pełne prawa obywatelskie w przemyśle, jest tzw. defektoskopia czyli wykrywanie uszkodzeń wewnętrznych, niewidocznych na zewnątrz. Metoda ultradźwiękowa jest szczególnie ważna w zastosowaniu do dużych odlewów metalowych, przez które nie przechodzą już promienie rentgenowskie; stosuje się ją również do opon samochodowych itp. Tak więc ultradźwięki znalazły zastosowanie w kontroli, natomiast w produkcji, gdzie powinny odegrać rolę czynne działanie fali dźwiękowej na materię, pozostajemy na ogół w sferze projektów i prób laboratoryjnych.

O takim stanie rzeczy świadczą nie tylko wnioski wysnute ze studiowania literatury bieżącej, ale wypowiedzi wybitnych specjalistów, programy konferencji i zjazdów i opinie tam wypowiadane. Oto kilka przykładów:

Rok 1949 — w przedmowie do V wydania najpoważniejszej monografii ultradźwiękowej: L. Bergmann „Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik“ [3] znajdujemy takie zdanie: „...znaczenie zastosowania ultradźwięków w technice zostało nieco przecenione...”

Rok 1950 — sprawozdanie G. Bradfielda ze Zjazdu Ultradźwiękowego w Rzymie [4] zaczyna się od słów: „Nieco zagadkowe jest, że ultradźwięki, które mogą dostarczyć wielu efektownych doświadczeń laboratoryjnych z dziedziny emulgowania, dezintegracji, osadzania dymu i niszczenia bakterii, nie znalazły bardziej rozpowszechnionego zastosowania w przemyśle”.

Rok 1953 — „Narada nad defektoskopią ultradźwiękową i ogólnymi zagadnieniami ultraakustyki” — taki tytuł nosi sprawozdanie z konferencji w Moskwie, zwołanej przez Komisję Akustyki Akademii Nauk ZSRR [33]. Z 15 referatów 9 zostało poświęcone defektoskopii, w streszczeniu 6 pozostałych nie znajdujemy wzmianki o rozpowszechnieniu jakiegokolwiek zastosowania ultradźwięków w produkcji przemysłowej — mowa jest jedynie o pomysłach próbach laboratoryjnych.

Postaramy się tu odpowiedzieć na następujące pytania: 1. Na czym polega działanie ultradźwięków na materię, na którym opierają się projekty zastosowań? 2. Co stanowi trudność w przeniesieniu wyników laboratoryjnych do przemysłu.

I. Działanie fali ultradźwiękowej na materię

Fala ultradźwiękowa działa na materię silniej niż słyszalna, gdyż przy dużych częstościach można osiągnąć znacznie większe

natężenia. Natężeniem fali nazywamy, jak wiadomo, energię przechodzącą przez jednostkę powierzchni prostopadłej do kierunku rozchodzenia się fali w ciągu jednostki czasu, a więc natężenie

$$I = \frac{E}{s \cdot t} \quad [1]$$

gdzie E — energia, s — powierzchnia, t — czas.

Natężenie mierzymy więc w W/cm². Ze względu na ogromną rozpiętość skali natężeń fal akustycznych używa się innych jeszcze jednostek opartych na skali logarytmicznej, a mianowicie bel i decybel. Definicję belu daje wzór

$$B = \lg_{10} \frac{I}{I_0} \quad [2]$$

gdzie B — natężenie w belach, I — to samo natężenie w W/cm², zaś I₀ = 10⁻¹⁶ W/cm² jest to w przybliżeniu granica słyszalności ucha ludzkiego. 1 bel = 10 decybeli. A zatem

$$D = 10 \lg_{10} \frac{I}{I_0} \quad [3]$$

gdzie D — natężenie w decybelach.

Łatwo obliczyć, że 160 db = 1 W/cm².

Natężenie fali dźwiękowej zależy od częstości, amplitudy i rodzaju ośrodka, w którym fala przechodzi — mianowicie:

$$I = \frac{\rho v}{2} (2\pi N a)^2 \quad [4]$$

gdzie N — częstość

a — amplituda

ρ — gęstość ośrodka

v — prędkość rozchodzenia się fali w tym ośrodku.

Iloczyn ρv nazywamy oporem akustycznym ośrodka. Ze wzoru (4) widać, że duże natężenie można osiągnąć bądź za pomocą dużej częstości, bądź amplitudy. Bardzo duże częstości umiemy już otrzymywać różnymi metodami, zaś odpowiednio duże amplitudy są nieosiągalne ze względu choćby na to, że pociągnęłoby to za sobą zbyt duże zaburzenie w ośrodku. Natężenie fali dźwiękowej przeciętnie osiągnąć wynosi ok. 10 W/cm² — warto zestawiać je z natężeniem fali dźwiękowej, którą wytwarza głośnik pokojowy: 10⁻⁹ W/cm² lub strzał armatni: 10⁻³ W/cm².

Falę akustyczną można rozpatrywać jako falę zgęszczeń i rozrzedzeń. W każdym punkcie ośrodka na drodze fali występują więc periodyczne zmiany ciśnienia, przy czym dana cząstka materii jest na przemian ściskana i rozciągana (ciśnienie dodatnie i ujemne). To ciśnienie zmienne, wielkość charakterystyczna dla fali dźwiękowej, może w fali ultradźwiękowej osiągać wartości od plus kilkunastu do minus kilkunastu atmosfer. Ciśnienie

zmienne przy odpowiednio dużym natężeniu fali osiąga wartości, które pozwalają na wywołanie w cieczy zjawiska kawitacji. Kawitacja polega na powstawaniu pustych miejsc na skutek rozerwania cieczy i następnym zapadaniu się tych próżni. Kawitacja jest uważana za bezpośrednią przyczynę wielu zjawisk, które w materii wywołuje fala ultradźwiękowa.

Prócz ciśnienia zmiennego z falą dźwiękową związane jest ciśnienie stałe, wywierane na przedmioty znajdujące się na drodze fali i zwane ciśnieniem promieniowania. Ta wielkość również odgrywa rolę przy działaniu fali dźwiękowej na materię.

Działanie fali dźwiękowej na materię przejawia się w kilku kierunkach.

1. Rozdrabnianie (dyspergowanie) i mieszanie

Najbardziej może znane jest działanie emulgujące: emulsje otrzymane na tej drodze są bardzo drobnoziarniste, a co za tym idzie trwałe. Ultradźwięki wytwarzają emulsje nie dające się otrzymać na żadnej innej drodze np. rtęci w wodzie. Można również za pomocą ultradźwięków wytwarzać zawiesiny ciał stałych w cieczach. Nasuwa się tu oczywiście szereg zastosowań:

a) W przemyśle spożywczym można ultradźwięki stosować przy produkcji margaryny, lodów, majonezów itp., do homogenizacji mleka [3, 6, 14, 29].

b) W farmacji i kosmetyce można na tej drodze otrzymywać subtelne kremy, maści, otrzymywano preparaty kamfory nadające się do zastrzyków dożylnych. Łamanie kryształków sulfatiasolu dawało w wodzie lub roztworze soli fizjologicznej zawiesinę tak drobnoziarnistą, że preparat mógł być wstrzykiwany podskórną [14].

c) W przemyśle papierniczym przez działanie na masę papierową otrzymuje się drobniejsze ziarno włókna w kleju i papier mniej adsorbuje atrament [6].

d) W przemyśle metalowym gdy składniki stopu różnią się znacznie ciężarem właściwym (np. Al i Pb) można za pomocą pola dźwiękowego utrzymać je w stanie zmieszania i uzyskać w ten sposób stop bardzo jednorodny [3, 25].

e) Do lutowania takich metali jak np. aluminium, które na powietrzu pokrywają się bardzo szybko warstwą tlenku — ultradźwięki służą do zdzierania tej warstwy z powierzchni zetknięcia. Należy podkreślić, że takie zastosowanie ultradźwięków wchodzi już w życie [3, 5, 36].

f) Przygotowanie katalizatorów metalicznych: przez działanie ultradźwiękami w czasie elektrolizy na katodę można przeprowadzić osiadający metal z powrotem do cieczy w stanie silnego rozdrobnienia. W ten sposób otrzymana zawiesina może służyć jako bardzo aktywny ze względu na dużą powierzchnię katalizator [9, 10, 35].

g) Oczyszczanie — można podciągnąć również pod tę kategorię działania ultradźwięków. Subtelne części metalowe wymagające daleko posuniętej czystości powierzchni (usunięcie śladów palców), zanurzone w odpowiednim roztworze poddaje się działaniu ultradźwięków, które usuwają zanieczyszczenia z najdrobniejszych załamów powierzchni. To zastosowanie zaczyna się rozpowszechniać [19, 24].

2. Koagulacja

Emulgowanie pod wpływem ultradźwięków zachodzi głównie w hydrosolach. W aerosolach natomiast najczęściej mamy do czynienia ze zjawiskiem wprost przeciwnym tj. koagulacją. Zastosowania są liczne i raczej realne:

a) Najbardziej aktualne wydaje się zastosowanie do aglomeracji sadzy i oddymiania. Poniżej wróćmy jeszcze do tej sprawy [3, 5, 8, 11, 23, 30, 31, 32].

b) W produkcji kwasu siarkowego ultradźwięki mogą służyć do aglomeracji mgły, którą otrzymuje się po połączeniu SO_3 z wodą [11, 23].

c) Do regeneracji sody z gazów wylotowych przy fabrykacji pa-

pieru — fala dźwiękowa powoduje aglomerację pyłu sody zawieszonego w gazie [11, 23].

d) Zbieranie pyłu cementu.

3. Odgazowywanie

Fala dźwiękowa przechodząc przez ciecz wywołuje (głównie dzięki zjawisku kawitacji) łączenie się drobnych pęcherzyków rozpuszczonego gazu w większe, które po osiągnięciu dostatecznej wielkości opuszczają ciecz. Można więc stosować ultradźwięki do odgazowywania stopionych metali oraz szkła, co zapobiega występowaniu szczelin w odlewach [3]. Są również w literaturze wzmianki o odgazowywaniu przy pomocy ultradźwięków oleju transformatorowego [5] oraz akumulatorów podczas ładowania, co jakoby skraca czas ładowania [6].

4. Wpływ na przebieg krystalizacji

Działanie ultradźwięków przejawia się głównie we wzroście liczby zarodki w wyniku rozpadania się narastających kryształków i, co za tym idzie, zmniejszeniu ziarna krystalicznego oraz w przyspieszeniu procesu krystalizacji.

Zmniejszenie ziarna może być wykorzystane w metalurgii, gdzie uzyskano dodatnie wyniki dla duraluminium, kadmu, antymonu, itd. [3, 25, 26]. Przyspieszenie krystalizacji próbowano stosować przy rafinowaniu cukru [2, 15, 34].

5. Wpływ na strukturę dużych cząsteczek

Stwierdzono dwukierunkowe działanie ultradźwięków (podobnie jak w przypadku emulgowania i koagulacji): przyspieszenie w pewnych przypadkach depolimeryzacji [3, 14, 27], w innych — polimeryzacji (12). Ultradźwięki działają tu analogicznie jak katalizator chemiczny: przyspieszają reakcję w kierunku zgodnym z pierwotną tendencją.

Zjawisko to może znaleźć zastosowanie w produkcji tworzyw sztucznych, do krakowania ropy naftowej itp.

6. Wpływ na różne reakcje chemiczne

Reakcją chemiczną najczęściej występującą pod wpływem ultradźwięków jest utlenianie. Jednakże i tu obserwujemy niekiedy zjawisko wprost przeciwne tzn. redukcję. Literatura podaje prócz tego szereg innych reakcji chemicznych, na które ultradźwięki działają przyspieszająco. W dziedzinie zastosowań podawane są m. in.:

a) zmiękczenie wody [6]

b) estryfikacja alkoholu, co powoduje tzw. starzenie się wina — to zastosowanie zaczyna, zdaje się, wchodzić w życie [6, 7]

c) przyspieszanie barwienia bawełny [18, 21, 28].

7. Działanie termiczne

W ośrodkach absorbujących falę dźwiękową następuje zamiana energii dźwiękowej na ciepłą. Szczególnie silnie występuje to zjawisko na granicy dwóch ośrodków na skutek tarcia.

Podawane są między innymi następujące projekty zastosowań:

a) W przemyśle papierniczym: do suszenia masy papierowej [23]

b) Do suszenia proszku mydłanego [23].

c) Do wiercenia szkła [3].

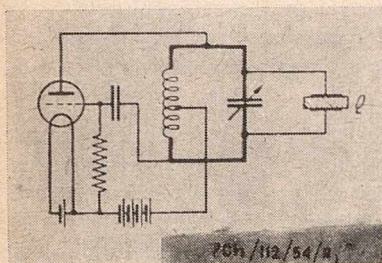
Jak widać z tego bardzo niekompletnego, a raczej przykładowego zestawienia, projektów zastosowań jest bardzo wiele, przy czym podkreślić należy, że próby laboratoryjne, a niekiedy nawet na skalę techniczną, wypadają pomyślnie. Postaramy się więc teraz odpowiedzieć na drugie pytanie.

II. Co stanowi trudność przeniesienia wyników laboratoryjnych do przemysłu

Pierwszym warunkiem wprowadzenia ultradźwięków do produkcji przemysłowej jest posiadanie generatorów ultradźwiękowych, które mogłyby działać na dużą ilość substancji. Ultradźwięki wytwarzane są przez generatory kilku rodzajów:

1. Generatory piezoelektryczne [3] są najbardziej znane. Działanie ich opiera się na zjawisku odwrotnym do piezoelektryczne-

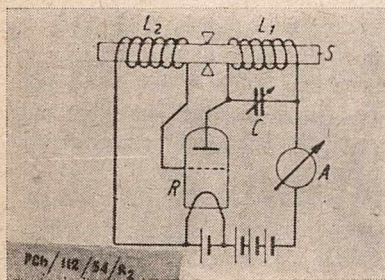
go: napięcie elektryczne przyłożone do przeciwnych ścianek odpowiednio wyciętej płytki krystalicznej, najczęściej kwarcowej, powoduje zmianę grubości płytki. Jeśli napięcie to jest periodycznie zmienne, to następują periodyczne zmiany grubości płytki czyli drgania mechaniczne, które zostają przekazane ośrodkowi otaczającemu w postaci fali ultradźwiękowej. Generator piezoelektryczny składa się zatem z generatora drgań elektrycznych i przetwornika, którym jest płytka piezoelektryczna (kwarc itp.) umocowana między dwiema elektrodami. Schemat generatora przedstawiony jest na rys. 1.



Rys. 1. Schemat obwodu generatora kwarcowego. Q — płytka kwarcowa

Częstości otrzymywane w generatorach kwarcowych zawarte są w granicach od 200 kc (kilocykli) do 500.000 kc. Jednak tylko przy częstościach niższych, odpowiadających częstościom własnym płytki (zależnym głównie od grubości płytki) lub bliskim harmonicznym, można osiągnąć duże natężenie. Przeciętnie otrzymywane natężenie służące do wywołania zmian w materii wynosi ok. 10 W/cm.

Wiązka fali dźwiękowej ma średnicę taką jak płytka kwarcowa, a więc kilku cm zaledwie — już to samo dyskwalifikuje generator kwarcowy jako przemysłowe źródło ultradźwięków. Ponadto koszt generatora kwarcowego jest bardzo duży (rzędu 1000 dolarów) i obsługa musi być fachowa.



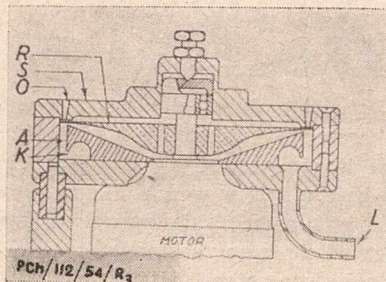
Rys. 2. Schemat generatora magnetostrykcyjnego
S — sztabka do pobudzania drgań
L₁ i L₂ — zwojnice z prądem zmiennym
R — lampa elektronowa
A — miliamperomierz
C — kondensator

W ostatnich czasach zaczyna wchodzić w użycie zamiast kwarcu tytanian baru (BaTiO_3) w postaci sztucznie otrzymywanych płytek ceramicznych. Można otrzymywać płyty o średnicy kilkudziesięciu cm, a prócz tego tworzyć mozaiki z szeregu płyt zasilanych tym samym generatorem o łącznej powierzchni emitującej do 2,5 m². Grubość wszystkich płyt w mozaice nie musi być bardzo dokładnie równa, gdyż rezonans w przeciwieństwie do kwarcu nie jest tu ostry. Można wreszcie nadawać przetworom rozmaite kształty (np. wydłużonego walca) pozwalające na ogniskowanie energii. Napięcia potrzebne są niewysokie np. 50 v, podczas gdy kwarc wymaga tysięcy woltów. Koszt generatora z tytanianem baru jest znacznie mniejszy niż kwarcowego. Toteż z tytanianem baru wiążą się nadzieje na otrzymanie generatorów przemysłowych do cieczy. Wadą tytanianu baru jest, że traci on własności piezoelektryczne przy ogrzaniu [16].

2. *Generatory magnetostrykcyjne* [3]. Działanie ich opiera się na zjawisku magnetostrykcji czyli zmianie długości pręta z materiału ferromagnetycznego pod wpływem pola magnetycznego. Schemat generatora znajduje się na rys. 2. Częstości otrzymywane tą drogą są mniejsze niż w generatorach kwarcowych — praktycznie do 60 kc., zaś moce nieco większe. Przekrój wiązki jest również niewielki. Generatory magnetostrykcyjne są tańsze od kwarcowych i niewątpliwie bardziej się nadają do celów

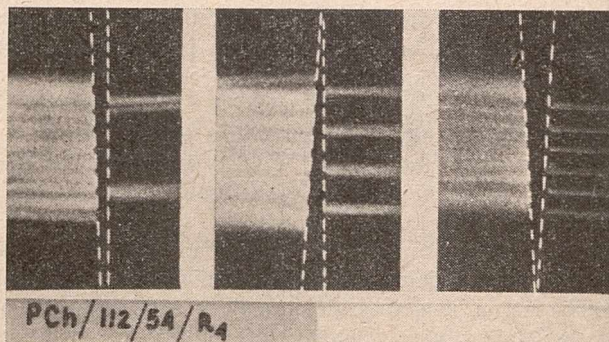
przemysłowych. Nie odpowiadają one jednak również potrzebom przemysłu w dostatecznym stopniu.

3. *Generatory elektromagnetyczne* [17, 29] działają na tej samej zasadzie co głośniki: membrana jest wprawiana w drganie przez zmiany w obwodzie elektromagnetycznym. Odmiana generatora zwana oscylatorem Fassendena wyzyskuje prądy wirowe. Częstości osiągane na tej drodze nie są ultradźwiękowe lecz słyszalne — do 3 kc., moc niewielka — ok. 200 W, ale wiązka jest dość szeroka i generatory te znalazły zastosowanie np. w mleczarniach do sterylizacji i homogenizacji mleka.



Rys. 3. Przekrój górnej części syreny Allena i Rudnicka
S — górna płyta statora
R — rotor
O — otwór w statorze
A — szczelina przez którą przechodzi powietrze
K — komora wstępna dla powietrza
L — doprowadzenie powietrza

4. *Generatory mechaniczne*. Opisywane są w literaturze różnego rodzaju gwizdki wprawiane w drganie przez przepływ gazu lub cieczy. Są one używane niekiedy do wytwarzania emulsji. Jednakże generatorem, który można nazwać przemysłowym jest dopiero syrena. Zbudowano i opisano w literaturze szereg typów syreny [1, 11, 22, 23, 30, 31], zasada jednak jest wszędzie ta sama, a mianowicie zasada syreny Cagniarda. Syrena składa się ze statora i rotora (patrz rys. 3): strumień powietrza lub innego gazu przechodzi pod ciśnieniem przez otwory statora i jest przerywany przez zęby (lub części między otworami) rotora, co powoduje powstawanie fali dźwiękowej. Częstość fali zależy od



Rys. 4. Przejście fali dźwiękowej przez kłn aluminiowy.

gęstości rozmieszczenia otworów i od częstości obrotów, zaś natężenie od ciśnienia gazu przepychanego tzw. gazu rotorowego. Obie te wielkości mogą być zmieniane w sposób ciągły, co jest bardzo korzystne i nie występuje w innego typu generatorach ultradźwiękowych. Rotor może być poruszany motorem elektrycznym lub turbiną.

Częstości osiągane przez syreny dochodzą do 200 kc [3], moc ogólna do 35 kW, a natężenie fali akustycznej do 10 W/cm², przekrój wiązki wynosi do 1000 cm².

Przy zastosowaniu syreny do cieczy napotykamy na poważne trudności. Syrena wytwarza falę dźwiękową w ośrodku gazowym, zaś przy przejściu fali dźwiękowej z gazu do cieczy zachodzi niemal całkowite odbicie np. przy przejściu z powietrza do wody (lub odwrotnie) odbija się od powierzchni granicznej 99,9% energii dźwiękowej. Pewne nadzieje na przeprowadzenie fali dźwiękowej z gazu do cieczy daje następujące zjawisko: jeśli w danym ośrodku na drodze fali dźwiękowej ustawimy cienką płytę o grubości równej dokładnie całkowitej wielokrotności połowy długości fali ($d = n \cdot \frac{\lambda}{2}$), to fala przejdzie przez

plytę bez odbicia. Rys. 4 przedstawia przejście fali dźwiękowej przez klin aluminiowy (zdjęcie otrzymane optyczną „metodą smug”): jak widać fala przechodzi tylko w określonych punktach — są to właśnie punkty odpowiadające grubości klinu $d = n \cdot \frac{\lambda}{2}$. Gdy po obu stronach płyty znajdują się dwa różne

ośrodki, np. woda i powietrze, sprawa nie jest już tak prosta. Badania w tym kierunku są w toku [13,20].

W literaturze można znaleźć opisy szeregu prototypów syreny o dużej mocy i częstotliwości, zaś „Ultrasonic Corporation” (USA) oferuje syreny produkowane na skalę przemysłową. Są również wiadomości o zbudowaniu instalacji przemysłowych do aglomeracji dźwiękowej sadzy i do aglomeracji kwasu siarkowego. Wydaje się jednak, że względy ekonomiczne nie pozwoliły jeszcze na szersze rozpowszechnienie metody dźwiękowej.

Należy zaznaczyć, że dla wielu procesów, w szczególności dla aglomeracji aerosolu, wysoka częstotliwość dźwięku nie tylko nie jest potrzebna, ale nawet szkodliwa. Np. dla aglomeracji sadzy optimum przypada w pobliżu 3,5 kc.

Wnioski z powyższych rozważań można ująć w następujące punkty:

1. Wyniki laboratoryjne (a w pewnych wypadkach również na skalę przemysłową) prób zastosowania czynnego działania ultradźwięków do produkcji są tak dalece pozytywne i dają perspektywy takich możliwości, że skłaniają nieodparcie do adaptacji w przemyśle.

2. Zasadniczą trudność stanowił dotychczas brak odpowiednich i dostatecznie tanich generatorów.

3. Syrena i generator piezoelektryczny z tytanianem baru stwarzają zupełnie nowe możliwości w tej dziedzinie i rozpowszechnienie ich wydaje się być jedynie kwestią ulepszeń zmniejszających koszt ich produkcji. Na produkcję tych generatorów należy więc położyć ogromny nacisk.

4. W przemyśle chemicznym najrealniejsze wydaje się zastosowanie czynnego działania ultradźwięków do koagulacji aerosolu (sadza, kwas siarkowy, soda, pył meali, cementu) i do wytwarzania emulsji (przemysł farmaceutyczny, drogistyczny, spożywczy).

W Polsce ultradźwięki nie są jeszcze stosowane w produkcji przemysłowej (raz jeszcze należy podkreślić, że mowa o produkcji, a nie o kontroli), jednakże sprawa ta budzi duże zainte-

resowanie, a w dziedzinie konstrukcji generatorów mamy już znaczne osiągnięcia.

Otrzymano 29.X.53.

Literatura

1. Allen C. H., Rudnick I., J. acous. Soc. Amer., **19**, 857, (1947)
2. Astofi E.: Ital. P. 440, 737, Oct. 18, 1948
3. Bergmann L., Der Ultraschall, Stuttgart, 1949
4. Bradfield G., Electron. Engng., **22**, 391, (1950)
5. British Intelligence Objectives Sub-committee Final Report nr 1504
6. British Intelligence Objectives Sub-committee Final Report nr 1679
7. Chem. Age, **65**, 869, (1951)
8. St. Clair H. W. Industr. Engng. Chem., **41**, 2434, (1949)
9. Claus B., Z. techn. Phys., **16**, 80, (1935)
10. Claus B., Schmidt E., Kolloid Beihefte, **45**, 41, (1936)
11. Danser H. W., Neuman E. P., Industr. Engng. Chem., **41**, 2439, (1949)
12. Demann W., Asbach H. R., Techn. Mitt. Krupp, **1**, 12, (1940)
13. Ernst P. P., J. scient. Instrum. **22**, 238, (1945)
14. Gregg E. C., Ultrasonic vibrations in F. M. Uber: „Biophysical research methods”, New York, 1950
15. Van Hook A., Floro Frulla, Industr. Engng. Chem., **44**, 1305, (1952)
16. Jaffe H., Industr. Engng. Chem. **42**, 264, (1950)
17. Janssen W. H., Chem. Engng. Progr., **46**, 537, (1940)
18. Mituszyński N. L., Tekstil. Promysl., **12**, nr 8, 7, (1952)
19. Le nettoyage des pieces par les ultrasens — La machine moderne **46**, 1 (1952)
20. Nuovo M., Ric. scient., **16**, 83, (1946)
21. Pikowski G. I., Tekstil. Promysl., **12**, nr 8, 6, (1952)
22. Pimonow L., Ann. Telecommun., Cahiers acoustiques, nr 25, 1951
23. Porter R. W., Chem. Engng., **55**, 100, (1948)
24. Ray, Heman, Machinist, London, 15/VIII, 1335, (1953)
25. Schmid G., Ehret L., Z. Elektrochem., **43**, 869, (1937)
26. Schmid G., Roll A., Z. Elektrochem., **45**, 769, (1939)
27. Schmid G., Rommel O., Z. phys. Chem., Abt. A, **85**, 97, (1939)
28. Sokolow A. J., Tumanski S. S., Z. prikl. Chim., **14**, 843, (1941)
29. Sellner K., Sonic and Ultrasonic Waves in Colloid Chemistry in J. Alexander „Colloid Chemistry”, t. V, New York, 1950
30. Stokes C. A. Sonic Agglomeration of Carbon black Aerosols in J. Alexander „Colloid Chemistry” t. VII, New York, 1950
31. Stokes C. A., Chem. Engng. Progr., **56**, 423, (1950)
32. Symposium on Air Pollution, Ind. Engng. Chem., **41**, nr 11, (1949)
33. Tartakowski B. D., Usp. fiz. nauk, **49**, 601, (1953)
34. Turner C. F., Galkowski T. T., Radle W. F., Intern. Sugar J., **52**, 298, (1950)
35. Urasowski S. S., Polocki J. G., Kolloid. Z. **6**, 779, (1940)
36. Ultrasonic soldering Iron, Elektron. Engng., **22**, 34, (1950)

Osiągnięcia światowego przemysłu chemicznego

E. Trepka

008:66.013

Zaznaczające się od szeregu lat napięcie na światowym rynku ważniejszych surowców chemicznych uległo w ciągu ubiegłego roku wydatnemu odprężeniu, czego wyrazem jest złagodzenie licznych zakazów wywozu, przepisów reglamentacyjnych itp. obowiązujących w niektórych państwach. Znamienna w tym zakresie ewolucja nastąpiła np. w dostawach siarki, która do niedawna stanowiła surowiec wybitnie deficytowy. Dzięki energicznym poszukiwaniom geologicznym odkryte zostały pokaźne nowe złoża siarki elementarnej. Do wytwarzania kwasu siarkowego w coraz większych rozmiarach — oprócz parytów — wykorzystywane są pokłady siarczanów wapnia, magnezu itd., a ponadto kwas siarkowy jest w szerszym stopniu zastępowany przez kwas azotowy w produkcji nawozów sztucznych. Wobec tych — oraz innych jeszcze przemian i postępów problemat siarki znacznie stracił na ostrości.

Również w zakresie dostaw metali sytuacja uległa stopniowej poprawie, pomimo zwiększającego się zapotrzebowania. Należy stwierdzić znaczne postępy metalurgii, w coraz większej

mierze użytkującej rudy ubogie. Metale są częstokroć zastępowane sztucznymi tworzywami różnych odmian.

Wytwarzanie tlenku glinu (a więc i aluminium) z kaolinu i gliny — zamiast z boksytu — przeszło już okres prób i zaczyna być procesem przemysłowym.

Nowe zastosowanie molibdenu polega na tworzeniu stopów molibdenowo-krzemowych wytrzymujących temperaturę do 1.700°C; wyroby z takich stopów używane są np. w wyposażeniu pieców elektrycznych, w których odbywa się topienie szkła, wypalanie ceramiki itp.

Coraz większą doniosłość techniczną zdobywają związki fluoru — jedne dzięki wielkiej pasywności, a inne — wielkiej aktywności chemicznej. Obok freonów stosowanych w urządzeniach chłodniczych, wytwarzane są w znacznych ilościach fluorowęglowodory, zawierające fluor materiały plastyczne, barwniki itd.

Zwiększa się produkcja i użycie selenu. Głównym źródłem selenu (jako produktu ubocznego) jest szlam anodowy z elektro-

litycznego rafinowania miedzi. Dawniej prawie jedynym zastosowaniem selenu było barwienie i odbarwienie szkła. Obecnie selen stosowany jest przeważnie do wyrobu komórek fotoelektrycznych, przyrządów radarowych, telewizyjnych itp.

Hel, otrzymywany w niektórych krajach z gazów ziemnych, używany był dawniej głównie do napełniania balonów, obecnie służy również do stwarzania całkowicie obojętnego środowiska w specjalnych urządzeniach spawania łukiem elektrycznym.

Bezpośrednie wiązanie azotu powietrznego w piecach, ogrzewanych do temp. 2.100—2.200°C nie łukiem elektrycznym, lecz płomieniem gazowym, z użyciem MgO w postaci żwiru, jako swego rodzaju akumulatora ciepła, nie wyszło jeszcze z zakresu prób i doświadczeń. Należy przypuszczać, że osiągnięte dotychczas wydajności tlenków azotu są zbyt niskie, aby metoda mogła być stosowana w skali przemysłowej.

Wzrasta wykorzystywanie torfu jako źródła energii i jako surowca chemicznego. Utylizacja musi się oczywiście liczyć z właściwościami odmian torfu różniących się znacznie składem chemicznym i charakterem składników. Suszenie torfu jest zagadnieniem specjalnym, niezupełnie jeszcze opanowanym, pomimo niewątpliwych postępów w tej dziedzinie. Wobec wysokich kosztów suszenia torfu — gospodarczą rację bytu mają jedynie metody użytkujące torf z pewną zawartością (20—30%) wody.

Wytłewanie torfu dokonywane jest licznymi sposobami, z ogrzewaniem bezpośrednim lub przeponowym. Interesujący i mający szanse przemysłowego zastosowania jest szybowy piec pomysłu W. Ś w i ę t o s ł a w s k i e g o z ogrzewaniem bezprzeponowym. Wytłewanie torfu — oprócz gazu i smoły — daje półkoks używany dzisiaj do różnych celów. Wskutek niewielkiej wytrzymałości mechanicznej mniej jest odpowiedni do procesów wielkopieczowych, znajduje jednak zastosowanie w odlewniach, do cementowania stali, jako paliwo w kuźniach i jako dobry surowiec do wyrobu węgla aktywnego. Można ten półkoks stosować do wyrobu karbidu i siarczku węgla, a także w generatorach samochodowych.

Zgazowanie torfu daje mniejsze ilości smoły, jednak z punktu widzenia energetycznego jest korzystniejsze niż wytłewanie. W oparciu o gaz z torfu pracuje w ZSRR szereg dużych fabryk, w których gaz ten służy do ogrzewania pieców martenowskich, ceramicznych, szklarskich itd.

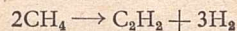
Wykorzystanie torfu jako surowca chemicznego w skali wielkoprzemysłowej praktykowane jest niemal wyłącznie w Związku Radzieckim. Dzięki współpracy zespołu organizacji z Moskiewskim Instytutem Torfowym i Białoruską Akademią Nauk na czelę — osiągnięte zostały wybitne rezultaty w zakresie wszechstronnego spożytkowania produktów torfowych.

Należy jeszcze wspomnieć o zastosowaniu torfu w charakterze nawozu. Otrzymywanie furfurolu oraz bituminów z niektórych torfów leży w granicach możliwości.

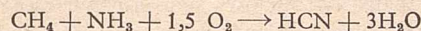
Zgazowywanie węgla praktykowane jest w wielu krajach, głównie jednak w Niemczech, gdzie zapotrzebowanie na gaz znacznie przekracza sprawność produkcyjną gazowni i koksowni, zwłaszcza że te ostatnie normują swoją działalność wg możliwości zbytu koksu. Do zgazowywania stosowany jest sproszkowany węgiel bitumiczny, brunatny różnych odmian, drzewny. Kraje rozporządzające zasobami gazu ziemnego są w sytuacji korzystniejszej, mogąc użytkować gaz jako względnie tanie paliwo lub jako cenny surowiec chemiczny. W ZSSR i USA — równolegle z postępowaniem chemicznego przerobu ropy — w coraz większym stopniu używany jest gaz ziemny w charakterze surowca.

Z gazu ziemnego, składającego się głównie z metanu, pochłaniane są niekiedy węglowodory cięższe, typów C_2H_6 do C_5H_{12} . Etan jest zwykle przerabiany na etylen, frakcja propanowo-butanowa po skropleniu służy jako cenne paliwo (można jednak propan przerobić na propylen itd., a butan na butadien); pentany są mieszane z benzyną. Jak wiadomo — metan może być zużytkowany różnymi sposobami: rozłożenie na sadzę i wodór

przewodzące do uwodorniania; przerabianie na mieszaninę $CO + 2H_2$ (przez działanie tlenu lub powietrza wzbogaconego w tlen) do produkcji metanolu; przerabianie na mieszaninę $3H_2 + N_2$ do produkcji amoniaku. Ostatnio metan gazu ziemnego bywa również przerabiany na acetylen:



lub na cyjanowodor:



Produkcja chemiczna oparta na *etylenie* jako na surowcu wyjściowym rywalizuje wyraźnie z produkcją opartą na *acetylenie*. Z obu tych gazów można w ostatecznym wyniku otrzymać te same produkty, rozstrzygają więc względy gospodarcze. Do niedawna — kraje rozporządzające wielkimi zasobami ropy naftowej i gazów ziemnych rozwijały raczej przerób etylenu, natomiast w Niemczech korzystano przede wszystkim z acetyleny, otrzymywanego na ogromną skalę z karbidu. Obecnie jednak opracowane zostały metody, pozwalające produkować tani acetylen z gazów ziemnych, naftowych itp.

Wskutek tych nowych możliwości — w USA, gdzie dawniej produkcja akrylanów i akrylonitrylu oparta była prawie wyłącznie na etylenie, przemysł przestawia się w kierunku stosowania acetyleny. Z drugiej strony — w Niemczech wchodzi w życie metody wytwarzania acetyleny nie z karbidu, lecz z gazów odłotowych powstających w procesie Fischera Tropscha. W Niemczech zresztą na wielką skalę stosowane jest uwodornianie acetyleny w celu otrzymania etylenu.

W związku z powyższym należy jeszcze zaznaczyć, że prowadzone są próby wytwarzania k a r b i d u nie w piecach elektrycznych, lecz w szybowych. Niezwykle interesujące doświadczenia dokonane zostały w radzieckim Instytucie Przemysłu Azotowego: wykazano możliwość otrzymania temperatury 2.200—2.400°C przez wtryskiwanie strumienia tlenu do pieca załadowanego koksem i wapnem. W celu zainicjowania reakcji dodaje się do ładunku wiorów żelaznych, w wyniku czego jako produkt uboczny otrzymuje się żelazokrzem, spuszczaony z pieca specjalnym otworem, poniżej wypływu ciekłego karbidu.

Daje się stwierdzić wzrastające znaczenie *cyjanowodoru*, który jest stosowany w wielu procesach syntetycznych, głównie zaś do produkcji akrylonitrylu. Dotychczas HNC był przeważnie otrzymywany przez działanie kwasów mineralnych na NaCN wytwarzany z azotniaku lub z amidu kwasu mrówkowego przez oddzielenie wody i pochłonięcie wydzielającego się HCN ługiem sodowym. Nowoczesna metoda, o której już wyżej wspomniano, pozwala na otrzymywanie cyjanowodoru z gazu ziemnego. W Niemczech rozpoczęto wydobywanie cyjanowodoru z gazów koksowniczych, zawierających przeciętnie 0,7 — 1,4 g HCN w jednym m³. Metoda polega na systemie wymywania i łączenia HCN i NaOH.

Petrochemia dostarcza znacznych ilości benzenu i toluenu, a w ostatnich czasach również i *ksylenów*, które zdobyły większe znaczenie jako surowce do produkcji kwasów benzeno-dwukarboksylowych. Kwas ftalowy, a właściwie jego bezwodnik, od dawna stanowi już jeden z najważniejszych organicznych produktów pośrednich. Wytwarzany jest głównie z naftalenu, częściowo jednak z o-ksylenu. Kwas tereftalowy, surowiec do wyrobu włókien poliestrowych, wytwarzany jest z p-ksylenu, a także z p-cymenu (powstającego przez odwodnienie terpenów podczas siarczynowego roztrawiania drewna szpilkowego w fabrykach celulozy). Istnieją również patenty utylizujące reakcję między HCN a benzenem: powstaje p-benzeno-dwunitryl, który po zmydleniu za pomocą $Ba(OH)_2$ daje kwas tereftalowy. Chlorometylowanie, z następującym utlenianiem chlorometylotoluenu za pomocą $KMnO_4$, również prowadzi do kwasu tereftalowego. Kwas izoftalowy, wytwarzany przez utlenianie m-ksylenu, służy głównie do wyrobu plastifikatorów.

Rozdzielenie ksilenów, otrzymywanych zawsze w postaci mieszanin, nie jest zadaniem łatwym, wobec małej rozpiętości pomiędzy temperaturami wrzenia wszystkich trzech izomerów. Destylacja frakcjonowana pozwala wydzielić o-ksylen; krystalizacja w temperaturze -35°C umożliwia rozdzielenie izomerów meta i para.

Tlenek etylenu, ważny produkt pośredni, wytwarzany jest z etylenu — poprzez chlorohydrynę, albo metodą bezpośredniego utleniania za pomocą osadzonego kontaktu. Nowa metoda, rywalizująca z obu poprzednimi, polega na utlenianiu etylenu za pomocą fluidyzowanego katalizatora.

Wynaleziona w latach 1951/52 metoda produkcji *fenolu* i *acetonu* z benzenu i propylenu — poprzez kumen — zdała całkowicie egzamin i stosowana jest w szeregu krajów, m. in. we Francji. Oprócz fenolu wytwarza się tą metodą krezole, rezorcynę, hydrochinon i inne jeszcze hydroksy-związki.

Mocznik wytwarzany w wielkich ilościach (metodą kwaśnej hydrolizy cyjanoamidu wapniowego lub przez bezpośrednią syntezę: $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$), używany jest nie tylko jako wysokowartościowy nawóz i składnik tworzyw sztucznych, barwników itd., lecz w coraz poważniejszej mierze jako cenny dodatek do paszy dla bydła.

Źródłem *pirydyny* i jej pochodnych była do niedawna wyłącznie smoła z węgla kamiennego. Ponieważ jednak zapotrzebowanie na te związki silnie wzrosło (do wytwarzania rozpuszczalników, środków impregnujących, zwłaszcza zaś hydrazidu kwasu izonikotynowego i analogicznych preparatów) powstała w niektórych krajach produkcja syntetycznej pirydyny i pokrewnych związków.

Aldehyd octowy, w postaci paraldehydu, reaguje w fazie ciekłej z amoniakiem, dając 2-metylo-5-etylopirydynę; ten zaś produkt po odwodornieniu przechodzi w metylowinylopirydynę (stosowaną obecnie w przemyśle włókien syntetycznych). Ubocznie powstają: 2-pikolina, 4-pikolina i inne cięższe związki pirydynowe.

Należy podkreślić *postęp metod fizycznych* prowadzących do wydzielenia i oczyszczania różnych związków chemicznych. Oprócz metod „klasycznych“, znanych od dawna, weszły teraz w przemysłowe użycie metody stosowane poprzednio jedynie w laboratoriach naukowych, jak hypersorpcja, dyfuzja gazowa, destylacja azeotropowa i ekstrakcyjna, krystalizacja ekstrakcyjna itd.

Jako przykład podać można oczyszczanie butadienu otrzymanego z produktów naftowych w mieszaninie z butanem i butylenami. Mieszanina zadawana jest amoniakiem, tworzącym azeotrop z butadienem, co pozwala na względnie łatwe rozdzielenie mieszaniny. Metoda ekstrakcyjnej destylacji w zastosowaniu do powyższej mieszaniny polega na dodawaniu furfuru, który powoduje zmianę prężności pary poszczególnych składników umożliwiając rektyfikację.

W metodach ekstrakcyjnej krystalizacji najczęściej stosowany jest dodatek mocznika, dającego z niektórymi składnikami mieszanin krystaliczne produkty.

W Polsce, dzięki pracom prof. W. Świątowskiego i jego szkoły, metody oczyszczania i rozdzielania substancji zostały opracowane w podziwu godny sposób. Niektóre z tych metod znalazły już przemysłowe zastosowanie w dziedzinie wydzielenia składników smoły węglowej.

Celowość stosowania *nawozów sztucznych* jest uznawana powszechnie, chociaż nie wszystkie kraje są w możności zaspokajania rosnących zapotrzebowań. W zakresie nawozów fosforowych, azotowych i potasowych pierwszym postulatem jest zawsze zwiększenie dostaw. Jednakże zdolność asymilacyjna roślin kształtuje się rozmaicie, istnieją liczne specyficzne odmiany gleby, wielkie znaczenie mają czynniki gospodarcze. Wszystkie te względy powodują, że obok takich tradycyjnych nawozów, jak

superfosfat, tomasyna, saletry, „sole“ potasowe, dostarczane są rolnictwu produkty, zawierające te same pierwiastki w postaci innych związków. Coraz częściej używane są nawozy zawierające parę składników zasilających, np. amoniakowane superfosfaty.

Minęły zresztą czasy, gdy wymieniona „trójca agronomiczna“ łącznie z wapnem uważana była za wystarczającą do zasilania gleby. Nowsze badania wykazały pożytek, a nawet konieczność, obecności w glebie innych jeszcze pierwiastków. Tak więc superfosfat czasem przynosi korzyść nie tylko przez wprowadzenie do gleby fosforu i wapnia, lecz również — siarki. Niektóre gleby wymagają dodatku minimalnych ilości: miedzi, cynku, manganu, żelaza (kobaltu, boru, molibdenu).

Przez dodawanie środków powierzchniowo czynnych podczas produkcji niektórych nawozów otrzymuje się nawozy bardziej drobnoziarniste, nie kawałujące się. Najodpowiedniejszymi w tym celu środkami są alkiloarylowe związki sulfonowe. Granulowanie nawozów sztucznych ułatwia ich praktyczne użycie.

Popularność osiągają *środki poprawiające strukturę gleby*, np. zapewniające jej porowatość. Czynnym składnikiem w tych środkach są różne związki organiczne. Ostatnio reklamowana jest skuteczność soli sodowej karboksymetylocelulozy. Niekiedy środki poprawy struktury gleby są stosowane jednocześnie z nawozami sztucznymi. Według opinii niektórych specjalistów — nie istnieją gleby absolutnie nieurodzajne: jedynie ludzie nie potrafią ich uprawiać. Dostarczane przez przemysł chemiczny środki (łącznie z nawadnianiem i zalesianiem oraz zmotoryzowanymi środkami uprawy) pozwolą w przyszłości znacznie zwiększyć terytorialne możliwości rolnictwa.

Straty powodowane w rolnictwie i ogrodnictwie przez niszczące działanie różnych owadów, pasożytów, chorób itp. odbijają się dotkliwie na wynikach uprawy i hodowli. Walka ze szkodnikami jest szczególnie trudna w krajach o gorącym klimacie, ale i w umiarkowanej strefie występują trudności, jak o tym świadczy plaga stonki zagrażającej kartoflom.

Od dawna stosowane są liczne *insektycydy* oparte zarówno na nieorganicznych jak organicznych składnikach, z tendencją przewagi tych ostatnich. Walka ze szkodnikami prowadzona jest różnymi metodami.

Stosowane jest również „zaprawianie“ nasion środkami dezynfekującymi w celu ochrony nasion w ziemi. Do zwalczania grzybkowych chorób zbóż stosowane bywają pochodne nitrozowe wyższych alkilowanych p-oksyfenonów oraz fungicydy otrzymywane przez redukcję soli sodowych amidów lub imidów za pomocą CISCl_3 . Do ochrony owoców przed pleśnią reklamowany jest „Captan“ — N-tróchlorometyloitetrahydroftalimid.

Z coraz lepszym skutkiem praktykowane jest zwalczanie chwastów za pomocą selektywnie działających środków chemicznych, np. kwasu dwuchloropropionowego. Niektóre środki niszczą chwasty już w zarodku, przed wyjściem z ziemi.

Pasożyty zewnętrzne, gnębiące zwierzęta gospodarskie (szczególnie owce), zwalczane są za pomocą różnych środków, wśród których najwięcej popularne są: DDT i gamma-sześcioclorocykloheksan.

Do zwalczania pasożytów wewnętrznych u owiec, koni i bydła rogatego używane bywają różne środki roślinne oraz fenotiazyna i heksachloroetan; pasożyty trzody chlewnej niszczone bywają fluorkiem sodu.

Oprócz leków w ścisłym znaczeniu tego słowa stosowane są środki podnoszące wydajność produktów zwierzęcych. Do paszy dodawany bywa mocznik; antybiotyki stosuje się jako dodatek do paszy lub w zastrzykach, w celu wywołania szybkiego wzrostu drobiu i trzody oraz większej wydajności mleka. Sulfamidy — stosowane w weterynarii — chronią bydło od zarazków, przez co podnoszą ogólną wydajność mięsa.

Na rynku *tworzyw sztucznych* nie notowano w ubiegłym roku interesujących nowych produktów. Wynalazczość zmierzała ra-

czej do podniesienia jakości tworzyw, a także do znalezienia dla nich nowych zastosowań.

Na uwagę zasługuje pomysł dodawania polioctanu winylu do cementu portlandzkiego, w celu otrzymywania betonu o większej odporności na uderzenie, ścieranie i korozję. Masy z porowatego polichlorku winylu stosowane są w operacjach sączenia w przemyśle chemicznym. Żywica pochodząca z orzechów mahoniowych polikondensowana z aldehydami daje odporną masę służącą do spajania części aparatury oraz do pokrywania ścian i podłóg w wytwórnich chemicznych. Winylomaślan używany jest jako środek do sklejanie szkła, zapewniający nietłukliwość szyb samochodowych.

Zwiększa się zastosowanie poliestrów, niekiedy z uszczupleniem użycia innych tworzyw. Włókna terylenowe zyskują coraz szersze uznanie, czego nie można twierdzić o włóknach akrylo-nitrylowych lub akrylo-nitrylo-winyłowych. Błony terylenowe, dzięki wysokiej odporności na rozerwanie i własnościom izolacyjnym, są w szerszej mierze stosowane w wyrobie motorów elektrycznych, kondensatorów, transformatorów oraz kabli. Żywice poliestrowe (przeświecające — gdy wytwarzane są bez dodatku pigmentów), wzmacniane zwykle nitkami szklanymi, stosowane bywają do wyrobu samochodowych karoserii lub ich części.

Literatura techniczna wymienia kilka nowych materiałów o własnościach zbliżonych do *kauczuku* naturalnego, lecz odmiennych od znanych kauczków syntetycznych. Tak więc polimery akrylanów 1,1'-dwyhydro-perfluoro-alkilowych rzekomo mają charakter kauczuku, wykazując jednocześnie odporność na wpływ rozpuszczalników organicznych i ozonu. Tworzywo nazwane „Hypalon S2”, składające się głównie z chlorosulfonowanego polietyleny, również zalecane jest jako namiastka kauczuku. Inny syntetyczny materiał, proponowany jako surowiec do wyrobu opon samochodowych, powstaje przez kondensację glikolu etylenowego lub propylenowego z kwasem adypinowym i dwuizocyjanianem. Dodatek niektórych żywic naturalnych, albo syntetycznych żywic styrenowych (w charakterze środka napelniającego) do gumy GR-S ma wpływać korzystnie na własności tej ostatniej.

W rubryce zastosowań można zanotować japońską metodę powlekania włosków wełny lateksem, co zapobiega zbieganiu się tkanin wełnianych w praniu. Znaczną doniosłość techniczną posiada metoda dodawania proszku syntetycznej gumy (w ilości 2—5%) do produktów bitumicznych używanych w budowie dróg; pozwala to osiągnąć elastyczną, mniej kruchą powierzchnię.

Produkcja *środków leczniczych* — pod względem wartości stale przoduje wśród licznych gałęzi przemysłu chemicznego. Szczególne znaczenie terapeutyczne (a również i gospodarcze) osiągnęły antybiotyki. Na większą skalę przemysłową produkowane są obecnie: penicylina, streptomycyna i hydroksystreptomycyna, aureomycyna, terramycyna, chloromycetyna (częściowo wytwarzana syntetycznie), bacitracyna i neomycyna. Stanowią one — zwłaszcza streptomycyna i jej odmiany — poważną pozycję w międzynarodowych obrotach handlowych. Oprócz najbardziej popularnych i powszechnie znanych — wchodzi w użycie inne antybiotyki, dotąd nie zbadane wszechstronnie. Reklamowana jest erytromycyna, o szerokim zakresie działania, rzekomo skuteczna w zwalczaniu drobnoustrojów gramododatnich opierających się innym antybiotykom. W ostatnich czasach uwydatnia się tendencja wytwarzania antybiotyków, lub ich mieszanin, zwalczających określone mikroorganizmy, nie zaś różne choroby. Prasa fachowa przynosi wciąż wiadomości o nowych antybiotykach, mających specyficzne zastosowania, np. leczenie gruźlicy, choroby śpiączki itd. Może najdonioślejszym zadaniem współczesnej chemoterapii jest zapobieganie szybkiemu rozwojowi mikroorganizmów odpornych na działanie poszczególnych antybiotyków.

Kortizon jest wciąż jeszcze deficytowym artykułem na rynku środków leczniczych, co w pewnym stopniu wynika ze stosowania go do zwalczania innych jeszcze dolegliwości, poza

artretyzmem. Interesujące jest stwierdzenie większej skuteczności leczniczej niektórych chlorowcowych pochodnych kortizonu w porównaniu z samym kortizonem.

Kortizon otrzymywany jest prawie wyłącznie z organów zwierzęcych, chociaż opracowane już zostały metody syntetyczne, wychodzące np. z toluenu. Osiągnięte ostatnio postępy w pewnych etapach syntezy (przekształcanie produktów pośrednich) pozwalają przypuszczać, że w niedalekiej przyszłości kortizon wytwarzany będzie na drodze chemicznej.

Inny środek hormonowy — estron (folikulina), dotychczas otrzymywany z moczu ciężarnych lub w drodze częściowej syntezy z cholesterolu albo z sapogeniny — zapewne będzie również wytwarzany syntetycznie. Punktem wyjścia jest anizol, z którego w paru etapach otrzymuje się cyklopentenofenantren, a z niego — przez kondensację z bezwodnikiem glutarowym i szereg następnych reakcji — dochodzi się do estronu.

W ZSRR osiągnięte zostały (w Instytucie Badań im. A. N. B a c h a) wydatne rezultaty w dziedzinie enzymów przyspieszających procesy chemiczne w żywych organizmach. Na uwagę zasługują opracowane tutaj oryginalne metody otrzymywania witaminy A z wątroby ryb i ssaków morskich oraz witaminy B₁₂ z odpadków fermentacyjnych produkcji antybiotyków.

Riboflawina wytwarzana jest obecnie zarówno biologicznie jak syntetycznie.

Zakres środków antymalarycznych został wzbogacony o „Daprinę” (2,4-dwuamino-5-p-chlorofenilo-6-etylopirymidynę) wytwarzaną już na skalę przemysłową; ma ona być tysiącrotnie skuteczniejsza w działaniu od chininy, a ponadto zapobiega recydywie choroby.

Chemoterapia uzyskuje z każdym miesiącem większą doniosłość, co wpływa na kierunek rozwoju przemysłu farmaceutycznego. Sygnalizowane są pomyślne próby stosowania preparatów typu hydrazidu kwasu izonikotynowego do leczenia trądu, gamma-globuliny — jako środka zabezpieczającego od paraliżu dziecięcego, preparatów chemicznych zwalczających epilepsję itd.

Syntezy morfiny (z użyciem kwasu S c h ä f e r a jako produktu wyjściowego) i „landolizyny” (wytwarzanej z papaweryny oraz z kwasu sebacynowego), która jako środek odprężający mięśnie podczas operacji chirurgicznych zastępuje kurarę, mają na razie znaczenie laboratoryjne; wątpliwe jest zastosowanie tych syntez w skali przemysłowej.

Walka z gruźlicą toczy się na szerokim froncie: niezależnie od środków ogólnie znanych, które wykazały już swą skuteczność, proponowane są dwa nowe antybiotyki — amicetyna i wio-mycyna; w Szwajcarii wytwarzany jest dwuetoksytiokarbanilid, jako nowy syntetyczny specyfik przeciw gruźlicy.

Charakterystycznym zjawiskiem jest wzrastająca popularność środków *anty alergicznych*, nazywanych czasem antyhistaminowymi. Alergia — termin często nadużywany — jest właściwie stanem nadwrażliwości, powstającej wskutek zarażenia lub przez wchłonięcie pewnych substancji. Istnieją nie tylko przypuszczenia, lecz przekonywujące dowody, że w powstawaniu dolegliwości alergicznych poważną rolę odgrywa histamina, produkt dekarboksylacji histydyny, aminokwasu występującego w organizmie ludzkim i zwierzęcym. Jeszcze przed kilku laty konserwatywne sfery medyczne traktowały środki antyhistaminowe z dużym sceptycyzmem. Praktyka dowiodła jednak skuteczności tych środków, wytwarzanych obecnie na większą skalę i stosowanych w takich chorobach, jak egzema i różne wyrzuty na skórę, astma alergiczna, nerwowe cierpienia alergiczne, katar sienny itp. Wśród wielu środków antyhistaminowych, należących zresztą do rozmaitych ugrupowań chemicznych, najbardziej bodaj popularna jest antistina.

Pomimo tak znacznego postępu w zwalczaniu mikroorganizmów środkami chemicznymi — trzeba stwierdzić niewielką skuteczność chemoterapii w walce z najdrobniejszymi wirusami.

Celosolw — monoetylowy eter glikolu etylenowego

66.062.522

R. Sierbin

Monoetylowy eter glikolu etylenowego stosuje się w przemyśle lakierniczym jako doskonały rozpuszczalnik nitrocelulozy. Najekonomiczniejszą metodą jego syntezy jest reakcja między tlenkiem etylu a etanolem. W skali przemysłowej produkuje się monoetylowy eter glikolu etylenowego oraz inne etery glikoli metodą ciągłą.

Моноэтиловый эфир этиленогликоля применяется в лакокрасочной промышленности в качестве отличного растворителя нитроцеллюлозы. Наиболее экономическим методом этого синтеза является реакция окиси этилена и этилового спирта. Моноэтиловый эфир этиленового гликоля и другие простые эфиры гликоля и полигликолей производятся в промышленном масштабе непрерывным методом.

Monoethylether of ethylene glycol is used in varnish industry as an excellent solvent of nitrocellulose. The most economic method of its synthesis consists in reaction of ethylene oxide with ethyl alcohol. Monoethylether of ethylene glycol and other ethers of glycols and polyglycols are manufactured on industrial scale in a continuous process.

Monoetylowy eter glikolu etylenowego — znany także na rynkach światowych pod nazwą: celosolw, solwuloz, etyloglikol lub rozpuszczalnik GA — zdobywa coraz większe znaczenie jako produkt stosowany w różnych dziedzinach gospodarki przemysłowej. Pod względem fizycznym jest to bezbarwny płyn o reakcji obojętnej z bardzo słabym, przyjemnym zapachem. Celosolw miesza się z wodą we wszystkich stosunkach, tworzy z nią także mieszaninę azeotropową o temp. wrzenia 99,20°C — azeotrop zawiera 40% eteru (1).

Czysty produkt wrze pod normalnym ciśnieniem w temp. 134,8°C, zaś jego ciężar właściwy przy 15°C wynosi 0,936.

Jedną z podstawowych dziedzin zastosowania celosolwu oraz innych prostych eterów glikolu etylenowego i polietylenoglikoli a także ich estrów (octanów) jest przemysł lakierniczy (2). Monoetylowy eter glikolu etylenowego używa się prawie wyłącznie do otrzymywania lakierów nitrocelulozowych, chociaż w obecności chlorku etylenu ($\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$) rozpuszcza także acetylocelulozę (3). Roztwory nitrocelulozy w celosolwie dopuszczają znaczne dodatki alkoholu oraz tanich węglowodórów, jak toluen, ksylen, benzen dając trwale i przejrzyste błony. Lakiery przygotowane przy jego pomocy tworzą powłoki dobrze przylegające, łatwo polerujące się — wysychanie ich

jednak trwa stosunkowo długo (2—3 godz.). Lakiery te używane są do wielowarstwowych pokryć, ponieważ powoli rozpuszczają poprzednio nałożoną błonę.

Drugą ważną zaletą celosolwu jest możliwość wprowadzenia w skład lakierów przyrządzanych przy jego pomocy pewnych ilości wody bez wpływu na jakość gotowego produktu.

Cecha ta jest specjalnie ważna ponieważ przewożenie oraz magazynowanie nitrocelulozy suchej jest wzbronione przez przepisy bezpieczeństwa pracy. Celosolw umożliwia użycie nitrocelulozy wilgotnej zawierającej do 30% wody.

Pośród wielu innych zastosowań w przemyśle należy wymienić użycie celosolwu jako jednego ze składników płynu dla hydraulicznych hamulców lub smaru w mieszaniu z niektórymi olejami. Monoetylowy eter glikolu etylenowego używany jest także w przemyśle farmaceutycznym i perfumeryjnym, stosowany jest poza tym przy otrzymywaniu formaldehydowych mas plastycznych i środków piorących oraz dla sporządzania płynów chłodzących (krzepnących w niskich temperaturach). Celosolw posiada także właściwość selektywnego absorbowania acetyleny z mieszanin gazowych (np. z gazów termicznego rozkładu metanu), w związku z tym może być używany jako oroszenie kolumn instalacji absorpcyjnych (4).

Tablica 1

Fizyczne własności eterów glikolu etylenowego

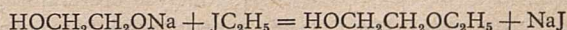
Etery glikolu etylenowego	Wzór chemiczny	Ciężar cząsteczkowy	Ciężar właściwy przy 20°C	Temperatura wrzenia w °C (760 mm sł. rt.)	Prężność par przy 20 °C min. sł. rt.	Ciężar właściwy par
Monometylowy	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	76,09	0,9660	124,6	7,5	2,6
Monoetylowy	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	90,12	0,9310	134,8	4,9	3,1
Monopropylowy	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	104,15	0,9065	149,9 — 150,9	—	3,6
Monoizopropylowy	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	104,15	0,8976 (27°C)	141,0 — 141,6	—	3,6
Monobutyłowy	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	118,17	0,9017	170,6	0,97	4,1
Etylodwuglikolowy	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	134,17	0,990	201,9	0,22	4,7

Tablica 2

Do 11,5 cm³ 5% roztworu nitrocelulozy w różnych rozpuszczalnikach można dodać następujące ilości benzenu bez wypadnięcia osadu (3):

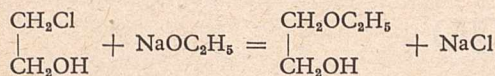
w octanie amylu	—	33,7 cm ³ benzenu
„ butylu	—	34,0 „ „
„ heksanolu	—	23,3 „ „
w celosolwie	—	68,3 „ „

Opublikowana przez Wurtza reakcja między monoglikolatem sodu a jodkami alkilów (5) jest pierwszą chronologicznie metodą syntezy prostych eterów glikolu etylenowego.

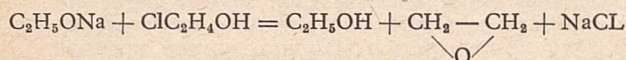


Trudności związane z otrzymywaniem surowców wyjściowych oraz słaba kinetyka tego procesu (mimo późniejszych ulepszeń) (6) skłoniły do prowadzenia dalszych prac badawczych, w wy-

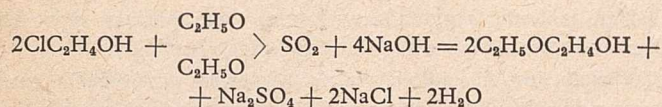
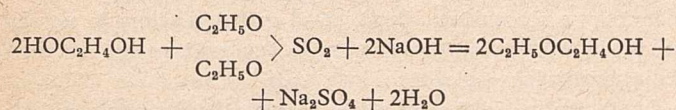
niku których opracowana została metoda oparta na działaniu etylanu sodu na chlorohydrynę etylenu (7).



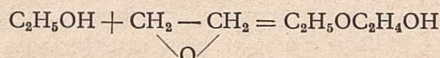
Reakcja w danym wypadku związana jest z ubocznym tworzeniem się tlenku etylenu, który uchodząc z środowiska reakcyjnego w znacznym stopniu zmniejsza wydajność procesu (ok. 60% wydajności teoretycznej).



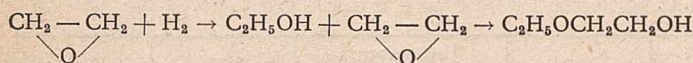
W 1927—29 roku Davidson opatentował otrzymywanie celosolwu poprzez eteryfikację glikolu etylenowego (8), ewentualnie chlorohydryny etylenu (9) za pomocą siarczanu dwuetylu. Reakcje zachodzą przy współudziale NaOH według równań:



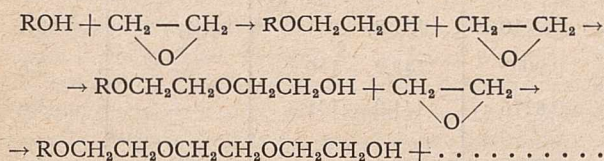
Jednak i w tym wypadku słaba wydajność (ok. 50%) oraz trudności związane z przeprowadzeniem procesu a także późniejszym rozdzieleniem gotowych produktów były przyczyną nieprzyjęcia się tej metody w przemyśle; tym bardziej, że w 1926 roku J. G. Farbenindustrie opatentowuje otrzymywanie celosolwu z łatwo dostępnych surowców: tlenku etylenu i alkoholu (10).



Celosolw występuje także jako produkt uboczny przy uwodarnianiu tlenku etylenu. W pierwszej fazie procesu powstaje alkohol etylowy, który w dalszym ciągu reaguje z tlenkiem etylenu dając monoetylowy eter glikolu etylenowego. Uwodarnianie przeprowadza się w obecności niklowego katalizatora przy 80°C (11). Podwyższenie temperatury zwiększa ilość celosolwu w mieszaninie poreakcyjnej.

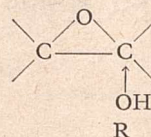


Jednocześnie z powstawaniem monoetylowego eteru glikolu etylenowego, w wyniku reakcji między tlenkiem etylenu i etanolem, tworzą się także monoetylowe etery poliglikoli. Proces przedstawić więc można według następującego schematu:

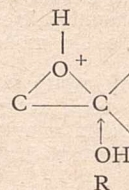


Bez udziału katalizatorów kondensacja tlenku etylenu z alkoholem przechodzi stosunkowo wolno i jedynie w granicach wysokich temperatur. Proces przebiega energiczniej, mimo stosowania łagodniejszych fizycznych warunków, w obecności katalizatorów o charakterze kwaśnym lub zasadowym (najczęściej używanym katalizatorem jest H_2SO_4). Kinetyka otwierania pierścienia tlenku przez alkohol zależy od szybkości tworzenia się krytycznego związku przejściowego (12), którego powstawanie w zależności od charakteru środowiska można przedstawić w następujący sposób:

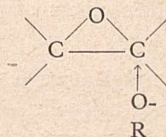
1. w neutralnym środowisku



2. w obecności kwaśnego katalizatora



3. w obecności zasadowego katalizatora



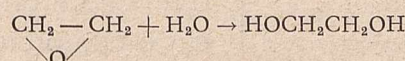
Tablica 3

Wyniki doświadczeń Zimakowa i Czurakowa nad przeprowadzeniem reakcji między tlenkiem etylenu i etanolem (13)

Nr doświadczenia	Wzięto do reakcji w g			Stosunek między tlenkiem i etanolem	Moc spirytusu	Temperatura °C	Czas ogrzewania w godz.	Wydajność w %		
	alkohol etylowy	tlenek etylenu	katalizator H_2SO_4					Celosolw	Glikol	Karbitol
18	46,4	28,5	0,5	1:1,6	—100	175	4	57,0	—	20,0
25	96,0	65,0	1,0	1:1,47	98	200	3	49,0	7,6	35,0
26	90,0	30,0	1,0	1:3	98	200	3	73,3	14,8	—10
28	120,0	54,0	1,3	1:2,22	98	200	3	56,6	10,5	18,9
31	1600,0	350,0	20,0	1:4,9	—100	200	3	74,0	7,5	13,5
37	2000,0	244,0	25,0	1:8	98	170	5	62,2	32,2	0,0
40	170,0	23,0	1,0	1:7,4	—100	200	3	98,7	0,0	0,0

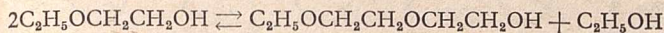
Zimakov i Czurakov sprawdzając różne znane metody otrzymywania celosolwu (13) podają następujące optymalne warunki przeprowadzenia kondensacji tlenku etylenu z alkoholem etylowym w obecności katalizatorów: mieszaninę złożoną z 1 części (wagowej) tlenku etylenu, 5 części — 95% etanolu (normalny rektyfikowany spirytus) i 0,5% kwasu siarkowego lub siarcznanu niklu (od wagi użytego alkoholu) przetrzymuje się 5 godzin w autoklawie przy 150°C. Po zakończeniu reakcji wewnątrz autoklawu oprócz nadmiaru $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ i katalizatora znajduje się: 35—40% monoetylowego eteru glikolu etylenowego, 55—60% glikolu, 0—5% monoetylowego eteru dwuglikolu.

Powstawanie dużych ilości glikolu etylenowego spowodowane jest obecnością wody wprowadzanej wraz z 95% etanolem do autoklawu. Tlenek etylenu tworzy z wodą glikol etylenowy odwadniając całkowicie używany w nadmiarze alkohol.



Stosowanie alkoholu absolutnego wyklucza wspomnianą reakcję. W praktyce wygodniej jest jednak używać normalny rektyfikowany etanol, ponieważ glikol jest także produktem posiadającym dużą wartość handlową. Zazwyczaj bezwodny $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, otrzymywany w wyniku rozdzielenia produktów końcowych, recyrkułuje się po uprzednim uzupełnieniu świeżą ilością etanolu rektyfikowanego. Zmniejsza się w ten sposób znacznie powstawanie glikolu w następnym cyklu procesu.

Monoetylowy eter dwuetylenoglikolu — drugi co do ilości uboczny produkt reakcji tlenku etylenu z etanolem nazywany popularnie karbitolem — powstaje z celosolwu przez przyłączenie nowej cząsteczki tlenku lub w wyniku odszczepienia się cząsteczki C_2H_5OH (14).



Karbitol jest także rozpuszczalnikiem szeroko stosowanym w przemyśle lakierniczym, zbyt więc jego nie może przedstawiać trudności.

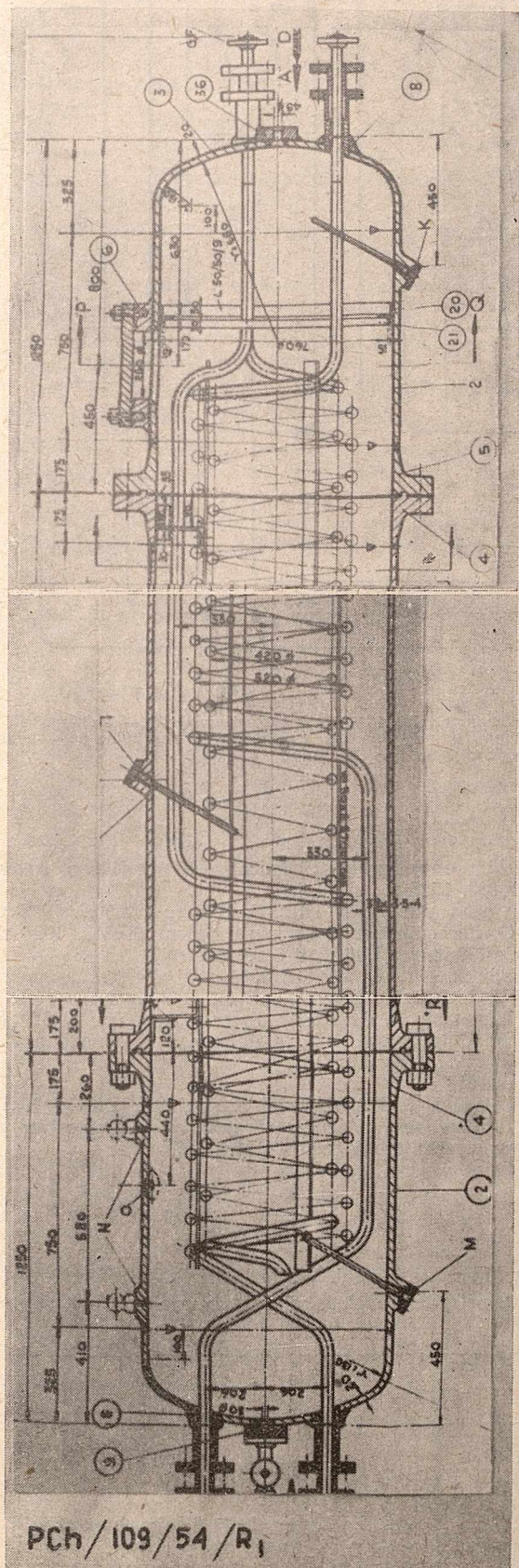
Produkty reakcji po zneutralizowaniu (katalizator H_2SO_4) i przefiltrowaniu rozdestylowuje się. Z początku usuwany jest nadmiar etanolu, następnie oddestylowuje się celosolw. Pozostałość złożoną z glikolu etylenowego i monoetylowego eteru dwuglikolu najwygodniej rozdzielić (w skali laboratoryjnej) ekstrahując eterem. W eterze rozpuszcza się wyłącznie karbitol.

Stosowanie katalizatorów kwaśnych wymaga przy budowie aparatury tworzywa odpornego na korozję chemiczną. Katalizatory o charakterze zasadowym wywołują kondensację aldehydu octowego (tworzą się smoły) znajdującego się zazwyczaj w technicznym tlenku etylenu. W obu wypadkach niezbędna jest dodatkowa operacja neutralizacji umożliwiająca usunięcie katalizatora. Trudności związane z przeprowadzeniem procesu w obecności katalizatorów spowodowały opracowanie i wprowadzenie do przemysłu metody bezkatalitycznej opartej na ruchu ciągłym. Typowym przykładem takiego właśnie rozwiązania technologicznego były instalacje pracujące w Niemczech w okresie ostatniej wojny. Na załączonym schemacie (rysunek 2) przedstawiony jest proces otrzymywania monoetylowego eteru glikolu etylenowego w Hüls. Zasadniczy schemat instalacji pozostaje prawie bez zmian także przy otrzymywaniu innych prostych eterów — zmienić się może jedynie wzajemny stosunek podawanych surowców (tlenku etylenu i alkoholu) a także fizyczne warunki prowadzenia operacji.

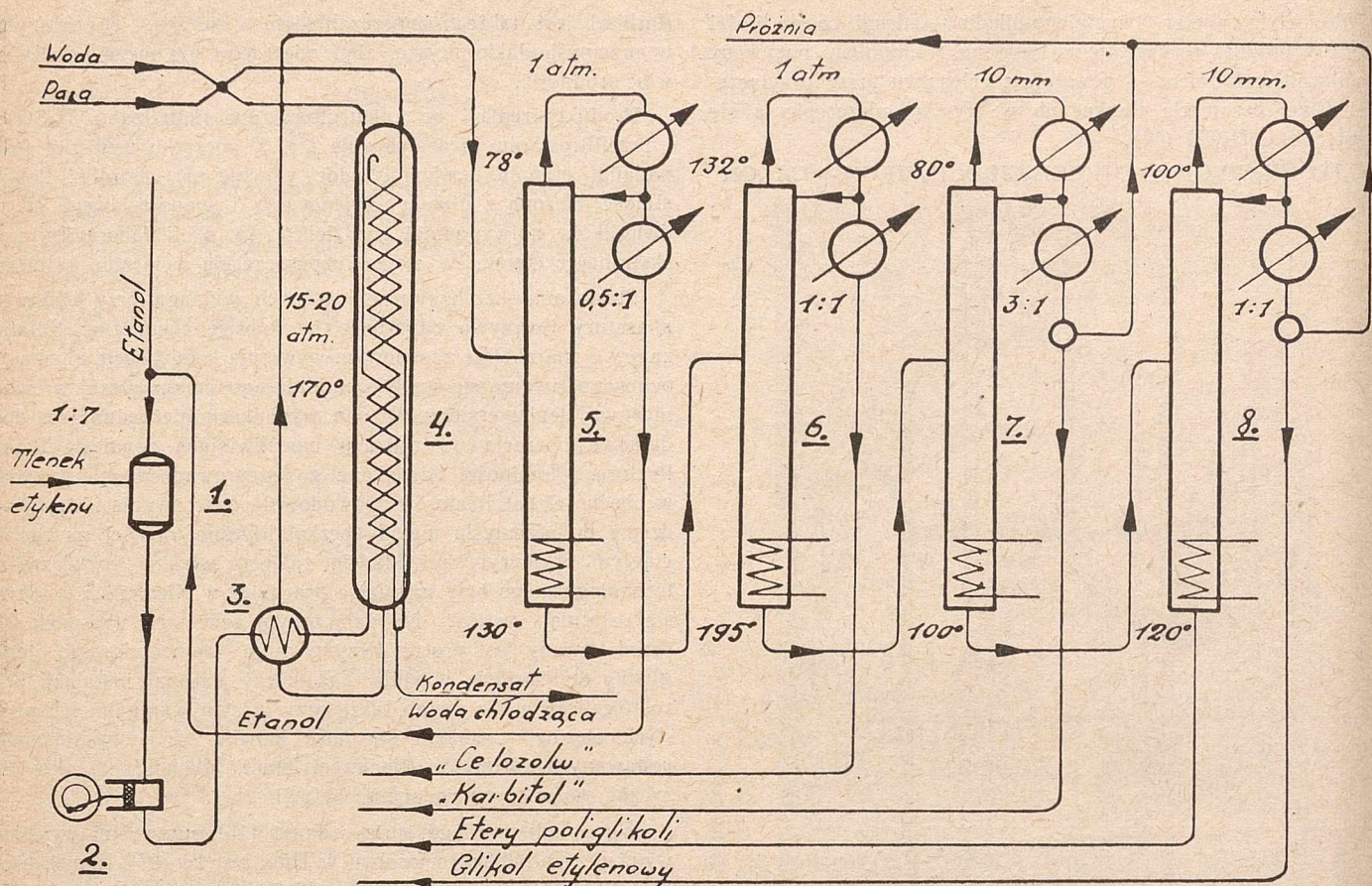
Wg opublikowanego sprawozdania (15) surowcami wyjściowymi przy produkcji celosolwu w Hüls jest 96—97% tlenek etylenu zawierający około 0,5% aldehydu octowego oraz 93% etanol. Oba składniki reakcji, zmieszane ze sobą w stosunku (objętościowym) 1:7, podawane są przy pomocy pompy ciśnieniowej do reaktora poprzez wymiennik ciepła, który ma jednocześnie za zadanie obniżenie temperatury mieszaniny po reakcyjnej kierowanej do rozdestylowania. Kondensacja tlenku etylenu z etanolem przechodzi pod ciśnieniem 15—20 at i 170°C w ciągu 1,5 godz. Aldehyd octowy, podawany do systemu reakcyjnego wraz z tlenkiem etylenu, może utworzyć (w danych fizycznych warunkach prowadzenia operacji) octan etylu a następnie kwas octowy. Dla zapobieżenia korozji badana jest stale kwasowość cieczy odpuszczanej z reaktora i w miarę potrzeby dodawany jest wodny roztwór ługu sodowego przed pompą ciśnieniową zasilającą system reakcyjny. Produkty rozdestylowuje się — usuwany jest przy tym z początku nadmiar etanolu, następnie zaś celosolw, karbitol i glikol etylenowy. Pozostałość po destylacji stanowi mieszaninę różnych eterów poliglikoli. W wyniku procesu z każdych 100 kg tlenku etylenu i 50,2 kg — 93% alkoholu etylenowego otrzymuje się:

monoetylowego eteru glikolu etylenowego	79 kg
monoetylowego eteru dwuglikolu	19 „
glikolu etylenowego	56,5 „

O dużym rozpowszechnieniu monoetylowego eteru glikolu etylenowego w przemyśle zagranicznym, oprócz ujawnionych danych o skali jego produkcji przez J. G. Farbenindustrie, mogą także świadczyć opublikowane, statystyczne cyfry kształtowania się popytu na surowce lakiernicze w USA za okres 1923-29 rok. Wykazują one największy przeciętny wzrost jego produkcji w porównaniu do innych rozpuszczalników nitrocelulozy (16). Szerokiemu rozpowszechnieniu celosolwu w przemyśle sprzyja także mała jego toksyczność. Monoetylowy eter glikolu etylenowego, posiada jedynie słabe narkotyczne i drażniące oddziaływanie (17), wyraźnych śladów chronicznego zatrucia dotychczas w praktyce przemysłowej nie spostrzeżono.



Rys. 1. Reaktor ciśnieniowy dla produkcji monoetylowego eteru glikolu etylenowego metodą ciągłą



PCh/109/54/R₂

Rys. 2. 1 — aparat dla przyrządzania mieszanki; 2 — pompa ciśnieniowa; 3 — wymiennik ciepła; 4 — reaktor ciśnieniowy; 5 — kolumna dla oddestylowania nadmiaru etanolu; 6 — kolumna dla oddzielenia celozolu; 7 — kolumna destylacyjna dla wyodrębnienia karbitolu; 8 — kolumna dla oddestylowania glikolu etylenowego

Literatura

- W. Dominik, J. Wojciechowska, *Przem. Chem.*, **23**, 61, (1939)
- J. G. Davidson, *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 669, (1926); A. Noll, *Chem. Ztg.*, **51**, 546, (1927); E. W. Reid, H. E. Hofmann, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 497, (1928)
- S. M. Czerwiew, A. G. Szicher, *Prom. org. Chim.*, **5**, 113, (1938)
- N. I. Smirnow, *Sinteticheskiye kauczuki*, Leningrad — Moskwa, 1949
- A. Wurtz, *A. Chim.*, **55**, 429, (1859)
- E. Demole, *Ber.*, **9**, 745, (1876); M. H. Palomaa, *Ber.*, **35**, 3299, (1902); **42**, 3873, (1909)
- L. H. Gletcher, W. H. Pittenger, *J. Am. chem. Soc.*, **46**, 1503, (1924)
- Carbide and Carbon Chemicals Co. Davidson, *Amer. pat.* 1614883, 1927 r.
- Davidson, *Amer. pat.* 1731333, 1929 r.; 1732356, 1929 r.
- I. G. Farbenindustrie, francuski patent 610282, 1926 r.; angielski patent 271169, 1926 r.
- Niemiecki patent 563625 r. 1931
- R. C. Elderfield, *Heterocyclic compounds*, New York, 1950
- P. Zimakov, A. Czurakow, *Prom. org. Chim.*, **2**, 329 (1936)
- N. N. Dolgopułow, N. N., Melnikow, S. S. Nametkin, *Z. prikl. Chim.*, **20**, 486, (1947)
- Bios 1618
- C. Bianchi, A. Weihe, *Celuloseesterlacke*, Berlin, 1931
- N. W. Łazarew, *Chimiczny wrednyje wieszczstwa w promyszlennosti*, Leningrad — Moskwa, 1951.

ERRATA

W roczniku PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO z r.ub. w artykule J. Minczewskiego, J. Waclawika i A. Woronieckiego pt. „Oznaczanie małych ilości dwutlenku węgla w gazach konduktometryczną metodą ciągłą” zauważono następujące błędy:

	jest:	powinno być:
str. 652 — podpis pod rys. 2	R ₁ i R ₂ — opornice dekadowe (100 każda)	R ₁ i R ₂ — opornice dekadowe (10 000 Ω każda)
str. 653 — podpis pod dolnym rysunkiem	Rys. 3. Krzywa 2 dla kolejnych zawartości: 0,000-, 0,018-, 0,06-, 0,012-, 0,018-, 0,000% dwutlenku węgla	Rys. 4. Krzywa 2 dla kolejnych zawartości: 0,00-, 0,006-, 0,012-, 0,024-, 0,036-, 0,000% dwutlenku węgla

BIULETYN INFORMACYJNY

Komisji Normatywów Projektowania Ministerstwa Przemysłu Chemicznego

Luty 1954 r.

Nr 1

Dalszy ciąg wykazu norm i normatywów resortowych zatwierdzonych przez Ministra Przemysłu Chemicznego w roku 1953; część pierwszą podano w numerze 10 „Przemysłu Chemicznego” z października 1953 r. str. 539

1. RN—53 Mieszadła aparatów chemicznych,
Ch/A2—0037 Klasyfikacja.
2. RN—53 Mieszadła aparatów chemicznych,
Ch/A2—0038 Łopatki żeliwne.
3. RN—53 Mieszadła aparatów chemicznych,
Ch/A2—0039 Ramy pojedyncze stalowe.
4. RN—53 Mieszadła aparatów chemicznych,
Ch/A2—0040 Ramy podwójne stalowe.
5. RN—53 Mieszadła aparatów chemicznych,
Ch/A2—0041 Ramy pojedyncze żeliwne.
6. RN—53 Mieszadła aparatów chemicznych,
Ch/A2—0042 Ramy podwójne żeliwne.
7. RN—53 Mieszadła aparatów chemicznych,
Ch/A2—0043 Wirniki otwarte, stalowe i żeliwne, mieszadeł turbinowych.
8. RN—53 Mieszadła aparatów chemicznych,
Ch/A2—0044 Wirniki zamknięte, stalowe, mieszadeł turbinowych.
9. RN—53 Mieszadła aparatów chemicznych,
Ch/A2—0045 Wirniki zamknięte, żeliwne, mieszadeł turbinowych.
10. RN—53 Kołnierze spawane aparatów chemicznych,
Ch/A2—0046 Klasyfikacja.
11. RN—53 Kołnierze spawane aparatów chemicznych,
Ch/A2—0047 Kołnierze proste.
12. RN—53 Kołnierze spawane aparatów chemicznych,
Ch/A2—0048 Kołnierze podcięte.
13. RN—53 Kołnierze spawane aparatów chemicznych,
Ch/A2—0049 Kołnierze z przelotem gwintowanym.
14. RN—53 Włazy aparatów chemicznych Klasyfikacja,
Ch/A2—0055
15. RN—53 Włazy aparatów chemicznych. Typ 1, do
Ch/A2—0056 sporadycznego otwierania, dla aparatów chemicznych bezciśnieniowych, ze stali węglowej.
16. RN—53 Włazy aparatów chemicznych Typ. 2, do
Ch/A2—0057 szybkiego i częstego otwierania, dla aparatów chemicznych ze stali węglowej, do 4 atn.
17. RN—53 Włazy aparatów chemicznych. Typ 3, do
Ch/A2—0058 częstego otwierania, dla aparatów chemicznych ze stali węglowej, do 16 atn.
18. RN—53 Włazy aparatów chemicznych. Typ 4, do
Ch/A2—0059 częstego otwierania, dla aparatów chemicznych ze stali specjalnych, do 16 atn.
19. RN—53 Włazy aparatów chemicznych. Typ. 5, do
Ch/A2—0060 sporadycznego otwierania, dla aparatów chemicznych ze stali węglowej, do 16 atn.
20. RN—53 Włazy aparatów chemicznych. Typ. 6, do
Ch/A2—0061 sporadycznego otwierania, dla aparatów chemicznych ze stali specjalnych, do 16 atn.
21. RN—53 Zbiorniki spawane. Klasyfikacja.
Ch/A3—0001 Przedmiotem normatywu jest ustalenie zalecanych typów zbiorników składających się ze znormalizowanych części, w zależności od wielkości ciśnienia, średnicy i pojemności.
22. RN—53 Wytyczne ustawiania aparatury bez osłony
Ch/B1—0001 budynkowej.
23. RN—53 Normatyw przewidywania rozbudowy.
Ch/B1—0003 Przedmiotem normatywu są wskazania jak należy uwzględnić przyszłą rozbudowę przy projektowaniu zakładów przemysłu chemicznego.
24. RN—53 Strefy ochronne zakładów przemysłowych.
Ch/B1—0006 Przedmiotem normatywu są strefy ochronne przewidywane dookoła zakładów przemysłowych, które mogą wywierać szkodliwy wpływ na otoczenie. Normatyw opracowany na podstawie radzieckich Sanitarnych Norm Projektowania Zakładów Przemysłowych NSP 101—51; obowiązuje do czasu wydania ogólnopolskich postanowień o szerokości ochronnych.
25. RN—53 Normatyw lokalizacji zakładów przemysłowych. Lokalizacja ogólna.
Ch/B2—0004 Normatyw obejmuje wytyczne dla analizy techniczno-ekonomicznej, stanowiącej podstawę do uzasadnienia decyzji lokalizacji ogólnej. Normatyw ma za zadanie ujednolicenie sposobu opracowania elaboratów lokalizacji; obowiązuje on przy projektowaniu nowych zakładów lub kombinatów przemysłu chemicznego oraz przy projektowaniu rozbudowy zakładów istniejących.
26. RN—53 Normatyw lokalizacji zakładów przemysłowych. Lokalizacja szczegółowa.
Ch/B2—0005 Normatyw obejmuje wytyczne dla analizy techniczno-ekonomicznej, stanowiącej podstawę do uzasadnienia decyzji lokalizacji szczegółowej.
27. RN—53 Dna aparatów chemicznych. Klasyfikacja.
Ch/A2—0023
28. RN—53 Płaskie dna aparatów bezciśnieniowych.
Ch/A2—0024
29. RN—53 Stożkowe dna aparatów chemicznych bezciśnieniowych.
Ch/A2—0025
30. RN—53 Stożkowe wyoblone dna aparatów dla ciśnień do 6 atn.
Ch/A2—0026
31. RN—53 Wyparki typ 1 z wbudowanym grzejnikiem.
Ch/A2—0062 Wymiary podstawowe.
32. RN—53 Wyparki typ 2 z wydzielonym mgrzejnikiem.
Ch/A2—0063 Wymiary podstawowe.
33. RN—53 Normatyw projektowania transportu fabrycznego.
Ch/B2—0008 Przedmiotem normatywu są wskazania dla projektowania planu transportu w zakładach przemysłu chemicznego. Obowiązuje on przy projektowaniu transportu w nowych i rozbudowywanych zakładach. Może być również stosowany przy projektowaniu transportu wewnątrzdziałowego.
34. RN—53 Wytyczne projektowania urządzeń sanitarnych
Ch/B2—0011 zakładów przem. chem. Przedmiotem normatywu jest określenie warunków sanitarnych, jakie powinny być spełnione w projektowanym zakładzie przemysłowym. Obowiązuje on przy projektowaniu nowych zakładów przem. chem. a przy projektowaniu rozbudowy należy dążyć do możliwie szerokiego stosowania postanowień tego normatywu.
35. RN—53 Maszyny przemysłu oponowego.
Ch/B2—0013 Mieszarki zamknięte i walcarki. Przedmiotem normatywu są dane do projektowania wyposażenia w walcarki i mieszarki zamknięte fabryk przemysłu oponowego. Obowiązuje on przy opracowywaniu założeń oraz projektów wstępnych fabryk przem. oponowego.

36. RN-53
Ch/B2-0016 Wytyczne projektowania rurociągów. Przedmiotem normatywu są wytyczne projektowania rurociągów oraz wytyczne sporządzania dokumentacji technicznej rurociągów zgodnie z obowiązującymi instrukcjami. Normatyw obowiązuje przy projektowaniu przebudowy istniejących rurociągów w zakładach przem. chem. Normatyw nie obejmuje projektowania rurociągów dla ciśnień wyższych niż 25 atn. oraz rurociągów dla wentylacji i kanalizacji.
37. RN-53
Ch/B2-0018 Bilans siarki w wytwórniach ciętych włókien wiskozowych. Normatyw podaje wytyczne dla sporządzenia bilansu siarki wprowadzonej do obiegu produkcyjnego z dwusiarczkiem węgla w zakładach ciętych włókien wiskozowych pracujących na celulozie siarczynowej metodą klasyczną. Normatyw obowiązuje przy projektowaniu nowych zakładów i modernizacji zakładów istniejących, a w szczególności dla projektu technologicznego, wentylacyjnego, regeneracji siarki, ścieków oraz oceny ekonomicznej projektu.
38. RN-53
Ch/B1-0004 Zasady sporządzania schematu technologicznego. Przedmiotem normatywu są zasady sporządzania schematów chemicznych procesów technologicznych. Obowiązuje on przy projektowaniu zakładów przemysłu chemicznego oraz przy sprawozdaniach z prac badawczych instytutów przemysłu chemicznego.
39. RN-53
Ch/B-0005 Treść i forma tekstów ekonomicznych projektów wstępnych. Normatyw obejmuje wytyczne dla sporządzania dokumentacji ekonomicznej we wstępnej fazie projektowania. Obowiązuje on przy opracowywaniu części ekonomicznej projektów wstępnych budowy, rozbudowy lub modernizacji zakładów przemysłowych lub kombinatów przemysłu chemicznego, pierwszej grupy wielkości, w rozumieniu obowiązującej instrukcji PKPG. Dla obiektów mniejszych może być on stosowany w formie skróconej.
- U w a g a: Resortowe normy MPChem. są do nabycia w postaci odbitek światłoczułych pod adresem: „Biprochem“, Gliwice, ul. Marcina Strzody 11.

NORMY PKN

Polski Komitet Normalizacyjny ustalił i wydał drukiem w r. 1953 następujące normy

- PN/C-01000 „Słownictwo związków organicznych. Część ogólna“.
- PN/C-02002 „Tłoczywa termoutwardzalne. Podział na typy“.
- PN/C-04451 „Tłoczywa termoutwardzalne. Kształtki próbne. Wytyczne wykonania przez prasowanie“.
- PN/C-04504 Chemiczne badania i próby. Wytyczne dla produktów półciekłych, mazistych i ciastowatych.
- PN/C-04505 Chemiczne badania i próby. Wytyczne dla produktów ciekłych.
- PN/C-04506 Chemiczne badania i próby. Wytyczne dla produktów sypkich.
- PN/C-04507 Chemiczne badania i próby. Wytyczne ogólne.
- PN/C-04508 Chemiczne badania i próby. Wytyczne dla produktów w kawałkach.
- PN/C-89002 „Tłoczywa termoutwardzalne. Oznaczanie skurczu“.
- PN/C-89025 „Tłoczywa termoutwardzalne. Oznaczanie wytrzymałości cieplnej“.
- PN/C-89027 „Tłoczywa termoutwardzalne. Oznaczanie wytrzymałości na zginanie“.
- PN/C-890029 „Tłoczywa termoutwardzalne. Oznaczanie uderzości“.
- PN/C-89026 „Tworzywa sztuczne. Oznaczanie wytrzymałości na żar“.
- PN/C-01500 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. WADY POWIERZCHNI. Pojęcia i określenia“.
- PN/C-53002 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. BADANIA TECHNICZNE“.
- PN/C-53001 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. POKRYWKI DO TYGLI“.
- PN/C-53003 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. TYGLE“.
- PN/C-53004 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. SITKA DO TYGLI GOOCHA“.
- PN/C-53005 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. ŁODECZKI DO SPALAN“.
- PN/C-53006 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. RURKI DO TYGLI ROSEGO“.
- PN/C-53007 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. ŁYŻKI I ŁOPATKI“.
- PN/C-53008 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. NACZYNIA DO SUBLIMACJI JODU“.
- PN/C-53009 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. KIUWETY“.
- PN/C-53010 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. ZLEWKI“.
- PN/C-53012 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. KUBKI“.
- PN/C-53014 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. LEJKI STOŻKOWE DZIURKOWANE“.
- PN/C-53015 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. PLYTKI WITTA“.
- PN/C-53016 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. NACZYNIA DO PRZERYWACZY“.
- PN/C-53018 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. LEJKI BUCHNERA“.
- Norma PN/C-53011 „Porcelanowy sprzęt laboratoryjny. WKŁADKI DO EKSYKATORÓW“, będąca obecnie w druku ukaże się niebawem w sprzedaży.
- Normy dotyczące kamionkowych wyrobów kwasoodpornych:
- PN/C-60003 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. TURYLE ABSORPCYJNE
- PN/C-60002 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. PIERSCIENIE RASCHIGA
- PN/C-60004 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. TURYLE MAGAZYNOWE
- PN/C-60005 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. TURYLE TRANSPORTOWE
- PN/C-60006 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. POKRYWA TURYLE
- PN/C-60007 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. TURYLE
- PN/C-60020 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. WARUNKI TECHNICZNE
- PN/C-60021 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. BADANIA TECHNICZNE
- PN/C-60022 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. PIERSCIENIE RASCHIGA. Warunki techniczne.
- PN-53/C-60015 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. RURY. PROSTKI Z KOŁNIERZAMI STOŻKOWYMI
- PN-53/C-60016 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. ŁUKI Z KOŁNIERZAMI STOŻKOWYMI
- PN-53/C-60019 Kamionkowe wyroby kwasoodporne. TROJNIKI Z KOŁNIERZAMI STOŻKOWYMI zostały ustalone w lipcu ub.r. i ukażą się drukiem w niedługim czasie.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM.

Oznaczanie fluorku sodowego, dwunitrofenolu i alfanitronaftalenu w preparatach grzybobójczych stosowanych do impregnacji drewna

546.331.61:547.546.3:547.653.6.04:674.048.3

J. Młodecka

Zakład Analityczny I.Ch.O. — Kierownik Zakładu prof. M. Struszyński

Podano sposób oznaczania fluorku sodowego, dwunitrofenolu i α -nitronaftalenu w preparatach grzybobójczych, zawierających prócz substancji oznaczanych pak węglowy, olej opałowy i solvent-naftę.

Изложен способ определения фторида натрия, динитрофенола и α -нитронафталина в фунгисидных препаратах, содержащих кроме определяемых веществ каменноугольный пек, горючее масло и сольвент-нафту.

The method of determining sodium fluoride, dinitrophenol and α -nitronaphthalene in fungicide-compositions, containing also coal pitch, fuel oil and solvent-naphtha, has been given.

W celu zabezpieczenia drewna przed działalnością grzybów stosuje się różne preparaty chemiczne, posiadające własności antyseptyczne oraz zdolności impregnowania drewna bez naruszenia jego struktury. Ze związków nieorganicznych w mieszaninach grzybobójczych znalazł zastosowanie fluorek sodowy, chlorek cynkowy, chromian sodowy, siarczan miedziowy. Z substancji organicznych używane są: dwunitrofenol, nitronaftalen, fenole itd. Preparaty grzybobójcze mają bardzo różnorodne składy. Oprócz zasadniczo działających składników zawierają one substancje rozpraszające jak: pak węglowy, olej opałowy, olej kreozytowy, ługi posulfitowe, solvent-nafta, soda itd.

Zadaniem niniejszej pracy było ustalenie metod oznaczania fluorku sodowego, dwunitrofenolu i α -nitronaftalenu w preparatach, w których jako substancje rozpraszające znajdują się pak węglowy, olej opałowy i solvent-nafta. Substancje oznaczane występują pojedynczo oraz zmieszane po dwie, względnie trzy.

Przegląd literatury

Dostępna nam literatura fachowa nie zawiera przepisów oznaczania substancji grzybobójczych w podobnych preparatach. Frear (1) oznacza fluorek sodowy w mieszaninach zawierających sole nieorganiczne metodą Hawleya. Norma angielska (2) podaje sposób analizy preparatu „Tanalith” — mieszaniny fluorku, chromianu i kwaśnego arsenianu sodowego oraz dwunitrofenolu. Fluorek sodowy oznacza się w niej objętościowo za pomocą azotanu torowego wobec siarczanu alizarynosodowego; dwunitrofenol — wagowo, po uprzednim wyekstrahowaniu go czterochlorkiem węgla. Oznaczanie fluorku sodowego za pomocą azotanu torowego jest niewygodne z powodu drogiego mało powszechnych odczynników. Natomiast sposób oznaczania dwunitrofenolu jest odpowiedni tylko dla mieszanek nie zawierających oprócz dwunitrofenolu innych substancji rozpuszczających się w czterochlorku węgla.

Z metod ogólnych, dotyczących poszczególnych substancji oznaczanych, wzięto pod uwagę następujące:

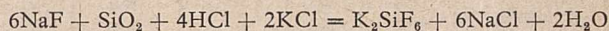
Oznaczanie fluorku sodowego

a) W postaci fluorku wapniowego. Wg Scotta (3) wytrąca nie fluorku wapniowego następuje za pomocą chlorku wapniowego w obecności węglanu sodowego. Strącający się węglan

wapniowy ułatwia sączenie. Po wyprażeniu rozpuszcza się go w rozc. kwasie octowym, a pozostały po odsączeniu osad fluorku wapniowego wypraża powtórnie i waży. Charlot i Bezier (4) zalecają dodawanie taniny podczas strącania osadu.

b) Metodą Hawleya (4,5) — jako fluorochlorek ołowiawy. Fluorochlorek ołowiawy otrzymuje się przez strącenie octanem ołowiawym z roztworu fluorków o pH = 3,6 — 5,6 w obecności chlorków. Ze względu na znaczną rozpuszczalność fluorochloru ołowiawego w wodzie, osad przemywa się nasycenym roztworem tej soli, a następnie po rozpuszczeniu osadu w kwasie azotowym oznacza fluorki pośrednio przez oznaczenie chlorków metodą Volharda.

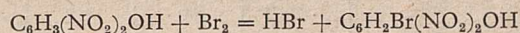
c) Metodą Siegela (6) zmodyfikowaną przez Borkowskiego i Porfiriewa (7). Polega ona na przeprowadzaniu w obecności chlorku potasowego reakcji fluorków z kwasem solnym i krzemionką zachodzącej wg równania:



Nadmiar kwasu solnego odmiareczkuje się wobec czerwieni metylowej. W celu zmniejszenia rozpuszczalności fluorokrzemianu potasowego dodaje się przed miareczkowaniem do roztworu alkoholu etylowego w ilości przewyższającej poprzednią objętość roztworu.

Oznaczanie dwunitrofenolu

a) Metodą bromometryczną polegającą na właściwości przyłączania bromu zgodnie z reakcją:



Następnie dodaje się nadmiar jodku potasowego i wydzielony jod miareczkuje roztworem tiosiarczanu sodowego (8).

b) Przez określenie zawartości azotu metodą Kjeldahla, stosując do redukcji glikozę wobec selenu i siarczanu miedziowego jako katalizatorów (9). Po mineralizacji oddestylowuje się amoniak i oznacza miareczkowo.

Oznaczanie α -nitronaftalenu przeprowadza się sposobem Gattermana (10). Polega on na redukcji do naftyloaminy i następnym dwuazowaniu mianowanym roztworem azotynu sodowego (9).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Prace nad ustalaniem sposobu oznaczania fluorku sodowego, dwunitrofenolu i α -nitronaftalenu miały następujący przebieg. Po sprawdzeniu metod i oznaczeniu procentowej zawartości głównych składników w produktach technicznych czy chemicznie czystych i przygotowaniu z nich próbek mieszanek grzybobójczych, zajęto się wyodrębnianiem z preparatów zasadniczych substancji grzybobójczych i doбором metod ich oznaczania. Przy wyborze metod kierowano się okresem czasu wykonania oznaczenia, dostępnością i ceną odczynników, jak również możliwościami wyposażeniowymi przeciętnego laboratorium analitycznego.

Jako substancje podstawowe służyły: fluorek sodowy techn., dwunitrofenol ch. cz., α -nitronaftalen techn., pak węglowy, olej opałowy i solwent-nafta. Próby wykonano na mieszankach przygotowanych we własnym zakresie z wyżej wymienionych surowców.

Sprawdzenie metod oznaczania poszczególnych składników (na posiadanych surowcach technicznych)

Oznaczanie fluorku sodowego wykonano trzema metodami: a) wagowo jako fluorek wapniowy — otrzymano średnią zawartość procentową = 95,7% NaF b) miareczkowo, jako fluorochlorek ołowiu — 95,5% NaF c) miareczkowo w reakcji fluoroków z kwasem solnym i krzemionką. Oznaczając fluorki tą ostatnią metodą wykonano następujące próby: 1) z dodawaniem alkoholu etylowego przed miareczkowaniem, 2) bez dodawania alkoholu etylowego, 3) bez dodawania alkoholu etylowego, z zastosowaniem oziębiania do temp. 10°C (w celu zmniejszenia rozpuszczalności fluorokrzemianu potasowego), 4) bez dodawania alkoholu etylowego z zastosowaniem 1/2 godz. ogrzewania do temp. 70°C (w celu przyspieszenia reakcji), 5) bez dodawania alkoholu, przy zastosowaniu ogrzewania i oziębiania. Otrzymane wyniki przedstawia tablica 1.

Tablica 1

		Ciężar próbki w g	Ilość ml 0,2n HCl	Ilość ml 0,2n NaOH	% fluor- ku sodo- wego
1	Z alkoholem etylowym	0,2503	25	6,8	91,62
		0,2499	25	6,6	92,77
		0,2500	25	6,7	92,53
2	Bez alkoholu etylowego	0,1105	25	16,8	93,50
		0,1107	25	16,8	93,33
		0,2552	25	6,15	93,07
		0,5032	50	13,2	92,15
3	Bez alkoholu oziębiane	0,5049	50	14,5	88,59
4	Bez alkoholu ogrzewane	0,5061	50	11,2	96,40
5	Bez alkoholu ogrzewane i ozię- biane	0,5065	50	12,1	94,03
		0,2545	25	6,0	94,27
		0,2521	25	6,0	94,94

Na podstawie tych wyników stwierdzono, że stosowane tutaj ogrzewanie mieszaniny reagującej i oziębianie przed miareczkowaniem prowadzi do otrzymania wyników najbardziej zbliżonych do uzyskanych w poprzednich metodach oznaczania fluorku sodowego — jako fluorku wapniowego (95,7%) i fluorochloroku ołowiu (95,5%). Ostatecznie zawartość fluorku przyjęto = 95,6%.

Biorąc pod uwagę czas trwania oznaczenia i koszt odczynników, korzystniejsza w porównaniu z metodą fluorochloroku ołowiu i fluorku wapniowego jest metoda miareczkowa z kwasem solnym i krzemionką. Daje ona wprawdzie wyniki mniej dokładne, ale przy zastosowaniu 1/2 godzinowego ogrzewania i częstego mieszania w czasie reakcji oraz oziębiania przed miareczkowaniem błąd metody nie przekracza 2%.

Oznaczanie dwunitrofenolu: a) Metoda bromometryczna — Do 100 ml roztworu, zawierającego około 0,2 g dwunitrofenolu dodawano 25 ml 0,1 n roztworu bromianu potasowego i 10 ml stęż. kwasu solnego. Po dokładnym mieszanii w ciągu 3 minut dodawano 5 ml 20% roztworu jodu potasowego i mieszano w ciągu 1 minuty. Wydzielony jod miareczkowano 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego. Równocześnie wykonano ślepą próbę. Wyniki oznaczeń podaje tablica 2.

Tablica 2

Ciężar próbki w g	Normalność Na ₂ S ₂ O ₃	Ilość ml Na ₂ S ₂ O ₃ zużyta na		% dwuni- trofenolu
		pr. oznaczaną	pr. ślepą	
0,2075	0,1084	4,35	24,5	96,90
0,2051	0,1084	4,50	24,5	97,30
0,2050	0,1084	4,40	24,5	97,64

Ponieważ w próbach związanych z wyodrębnianiem i oznaczaniem dwunitrofenolu okazało się konieczne zastąpienie metody bromometrycznej przez metodę Kjeldahla — należało więc oznaczyć zawartość dwunitrofenolu w substancji wyjściowej również i tą metodą.

b) Metoda Kjeldahla — Do mineralizacji odważa się około 0,1 g dwunitrofenolu, 1 g glikozy, 0,2 g selenu i dodaje kryształek siarczanu miedziowego oraz 30 ml stęż. kwasu siarkowego. Równocześnie wykonuje się ślepą próbę. Po oddestylowaniu amoniaku odmiareczkowuje się nadmiar kwasu wobec wskaźnika Tashiro. Otrzymane wyniki przedstawia tablica 3.

Tablica 3

Ciężar próbki w g	Normalność NaOH	Ilość ml NaOH zużyta na		% dwuni- trofenolu
		pr. oznaczaną	pr. ślepą	
0,1086	0,051	27,3	49,7	96,7
0,0953	0,051	29,0	49,7	98,9
0,1027	0,051	28,3	49,65	97,75

Średnią procentową zawartość dwunitrofenolu przyjęto = 97,8%.

Oznaczanie α -nitronaftalenu — Do 0,1 g próbki α -nitronaftalenu umieszczonej w kolbie dodano 20 ml kwasu octowego, 10 ml kwasu solnego i 3 g pyłu cynkowego. Kolbę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Po oziębieniu przesączono do kolby miarowej o poj. 250 ml i dopełniono do kreski. Pobrano 2 próbki po 50 ml, dodano 5 ml kwasu solnego i rozcieńczono do 150 ml wodą. Po oziębieniu lodem do temperatury 30–50°C miareczkowano 0,1 n roztworem azotynu sodowego. Koniec reakcji sprawdzano papierkiem jodskrobiowym. Otrzymane wyniki podaje tablica 4.

Tablica 4

Ciężar próbki w g	Normalność NaNO ₂	Ilość ml NaNO ₂	Stosunek ob- jętości kolby do pipety	% nitro- naftalenu
1,0179	0,095	11,5	250/50	93,43
1,0001	0,095	11,2	250/50	92,61
1,0000	0,095	11,3	250/50	93,45

Średnią procentową zawartość przyjęto = 93,1%.

Próby ilościowego wyodrębnienia substancji grzybobójczych z mieszanek impregnujących

W celu ustalenia właściwego sposobu wyodrębniania substancji działających przygotowano przez zmieszanie składników 5 próbek o następującym składzie:

	Próbka I	II	III	IV	V
Fluorek sodowy (95,6 %)	48,0	—	46,1	44,0	45,7%
Dwunitrofenol (97,8 %)	5,0	4,0	4,6	4,7	4,5%
α -nitronaftalen (93,1 %)	—	6,0	4,6	4,9	4,7%
Olej opałowy	47,0	90,0	44,7	46,4	45,1%
Pak węglowy		—			
Solwent-nafta	47,0	—	44,7	46,4	45,1%
		—			

Wyodrębnianie i oznaczanie fluorku sodowego

a) Przez spalenie substancji organicznych. 5 g próbki I spalono w tygielku porcelanowym na małym płomieniu. Następnie tygiel umieszczono w zlewce z wodą i ogrzewano do wrzenia. Po 20 minutowym wrzeniu odsączano części nierozpuszczalne, a przesącz w kolbie miarowej o poj. 250 ml dopełniano do kreski. Do oznaczania fluorków metodą z kwasem solnym i krzemionką pobrano 25 ml. Wyniki oznaczenia podaje tablica 5.

W celu sprawdzenia, czy pozostałe na sączku części nierozpuszczalne nie zawierają fluorku sodowego, wykonywano próbę jakościową (11), a również po spaleniu sączka z osadem pozostałość stapiano z sodą. Stop rozpuszczano w wodzie i oznaczano zawartość fluorków metodą fluorochloru ołowiawego. Tylko w jednym przypadku znaleziono śladowe ilości.

b) Przez rozpuszczenie substancji organicznych w czterochloru węgla. 5 g próbki III (IV i V) rozpuszczono w 50 ml czterochloru węgla. Części nierozpuszczalne odsączono przez tygiel Goocha z 2 krążkami bibuły i przemywano czterochlorkiem węgla. Następnie tygiel z osadem włożono do zlewki z wodą i ogrzewano do wrzenia. Dalej postępowano tak jak pod a). Wyniki oznaczeń podaje tablica 5.

Tablica 5

Ciężar próbki w g	Ilość ml 0,2n HCl	Ilość ml 0,2n NaOH	Stosunek objętości kolby do pipety	% NaF	
				wykryto	było
I	5,6000	30,0	10,1	250/25	44,71
III	5,4225	50,0	31,2	250/25	43,68
IV	5,5461	50,0	31,6	250/25	42,03
V	5,5836	50,0	31,25	250/25	42,31

Ponieważ otrzymane wyniki znajdują się w granicach błędu metody, można stosować obydwa sposoby wyodrębniania. Sposób (a) jest wygodny w przypadku, w którym nie trzeba oznaczać substancji organicznych. Sposób (b) natomiast wtedy, kiedy w tej samej próbce należy oznaczyć dwunitrofenol albo nitronaftalen, względnie obydwa.

Wyodrębnianie i oznaczanie dwunitrofenolu

Początkowo próbowano wyodrębnić dwunitrofenol przez ekstrakcję wodą, alkoholem etylowym, 5% roztworem kwaśnego węglanu sodowego. Jednak wyciągi te zawierały znaczne ilości fenoli (pochodzących z substancji rozprzeczających), które uniemożliwiały bromometryczne oznaczanie. Ponieważ oddzielenia dwunitrofenolu od fenoli nie udało się przeprowadzić ilościowo, próbowano zastąpić bromometryczny sposób oznaczania innym. Nie znając szczegółów wykonania oznaczenia (brak źródłowej li-

teratury) przeprowadzono próby z błękitem metylenowym (12), nitronem, kwasem azotowym (13). Próby te nie dały zadowalających wyników, dlatego postanowiono oznaczać dwunitrofenol metodą Kjeldahla z zastosowaniem do redukcji glikozy, po uprzednim oddzieleniu go od obecnych w paku węglowym substancji zawierających azot.

Ponieważ 5% roztwór kwaśnego węglanu sodowego dosyć dobrze ekstrahował dwunitrofenol, należało stwierdzić czy do tego rozpuszczalnika nie przechodzą z paku węglowego i oleju opałowego substancje zawierające azot. Wyniki oznaczeń podaje tablica 6.

Tablica 6

	Ciężar próbki w g	Ilość ml NaOH zużyta na		Normalność NaOH	% azotu
		pr. oznaczaną	pr. ślepą		
Wyciąg NaHCO ₃ z paku i oleju	4,891	46,4	46,8	0,051	0,006
Pak węglowy	3,498	7,05	48,45	0,512	8,48
Olej opałowy	3,524	27,2	49,0	0,051	0,44

Jak wynika z tablicy 6 wyciąg NaHCO₃ z paku węglowego i oleju opałowego praktycznie nie zawiera azotu, można więc stosować ekstrakcję dwunitrofenolu roztworem kwaśnego węglanu sodowego. Probę wykonano w następujący sposób: 5 g próbki II rozpuszczono w czterochloru węgla. Roztwór wytrząsano w rozdzielaczu z 5% roztworem kwaśnego węglanu sodowego. Wytrząsanie powtarzano tak długo, dopóki próbka pobrana z wodnego roztworu nie zachowywała swej barwy zarówno podczas zakwaszania jak i alkalizowania. (Pojawienie się żółtej barwy przy zakwaszaniu świadczy o obecności dwunitrofenolu). Połączone wyciągi o objętości około 200 ml przesączono do kolby miarowej o poj. 250 ml i dopełniono do kreski. Do oznaczenia azotu pobrano 50 ml roztworu do kolby Kjeldahla. Następnie odparowano do sucha zanurzając kolbę w łaźni wodnej i odciągając parę wodną z nad powierzchni cieczy za pomocą rurki połączonej z pompą wodną. Do suchej pozostałości dodano 1 g glikozy, kryształek siarczany miedziowy, 0,2 g selenu i 30 ml stęż. kwasu siarkowego. Oddestylowując amoniak pochłaniany go w 50 ml 0,05 n kwasu solnego. Nadmiar kwasu oznaczano wobec wskaźnika Tashiro. Otrzymane wyniki podaje tablica 7.

Tablica 7

Ciężar próbki w g	Ilość ml NaOH zużyta na	Normalność NaOH	Stosunek objętości kolby do pipety	% dwunitrofenolu	
				wykryto	było
II	5,0015	38,9	46,8	0,051	250/50
III	5,4225	37,40	48,45	0,051	250/50
IV	5,5161	37,75	49,75	0,051	250/50
V	5,5836	40,55	49,75	0,051	250/50

Podczas wykonywania oznaczenia dwunitrofenolu w powyższy sposób otrzymuje się niższe zawartości wskutek strat jakie mają miejsce przy ekstrakcji dwunitrofenolu roztworem kwaśnego węglanu sodowego oraz podczas odsączania alkalicznego roztworu dwunitrofenolanów. Ważnym czynnikiem są tu również małe ilości dwunitrofenolu w mineralizowanej próbce oraz związana z tym konieczność używania bardzo rozcieńczonych roztworów mianowanych. Pomimo tych niedokładności metoda ta jest właściwsza do stosowania w tego rodzaju oznaczeniach.

Wyodrębnianie i oznaczanie α -nitronaftalenu

Pozostały po oddzieleniu dwunitrofenolu roztwór przeniesiono ilościowo do kolby stożkowej i oddestylowano na łaźni wodnej czterochlorek węgla. Następnie wykonano redukcję i miareczkowanie azotynem sodowym w sposób wyżej opisany. Należy zaznaczyć, że przed pobraniem próbki do dwuazowania konieczne jest dokładne wymieszanie zawartości kolbki miarowej, a następnie bardzo szybkie odmierzenie pipetą. Otrzymane wyniki przedstawia tablica 8.

Tablica 8

	Ciężar próbki w g	Normalność NaNO_2	Ilość ml NaNO_2	Stosunek objętości kolby do pipety	% α nitronaftalenu	
					wykryto	było
II	5,0015	0,0955	6,8	250/100	5,62	5,57
III	5,4225	0,0955	5,3	250/100	4,04	4,29
IV	5,5161	0,0955	5,9	250/100	4,43	4,66
V	5,5836	0,0955	5,9	250/100	4,36	4,35

Wyodrębnianie i oznaczanie α -nitronaftalenu w przygotowanej mieszaninie daje dostatecznie dobre wyniki dla celów analizy technicznej.

Wnioski

Na podstawie otrzymanych wyników, w celu oznaczenia fluorku sodowego, dwunitrofenolu i α -nitronaftalenu w preparatach grzybóbójczych, zawierających jako substancje rozpraszające pak węglowy, olej opałowy i solvent-naftę poleca się następujący sposób postępowania: 1) Wyodrębnienie fluorku sodowego przeprowadzać albo przez spalanie albo przez rozpuszczenie w czte-

ZE ŚWIATA

UTLENIANIE ALKOHOLI POD WPLYWEM ULTRA-DŹWIĘKÓW

E. A. Łapińska, M. A. Chench, *Ż. obszcz. Chem.*, **23**, 1464, (1953)

W celu wyjaśnienia charakteru reakcji zachodzących pod wpływem ultradźwięków poddawano ich działaniu roztwory alkoholu metylowego i innych alkoholi, a także roztwory różnych innych substancji organicznych w alkoholu metylowym. Wyniki doświadczeń z działaniem ultradźwięków na 0,1–1% roztwory alkoholu metylowego wykazały, że ze wzrostem czasu działania wzrasta powstawanie aldehydu mrówkowego, tworzą się również: kwas azotawy i azotowy — produkty utlenienia azotu z powietrza rozpuszczonego w wodzie. Stężenie kwasu azotowego wzrasta tylko na razie, potem maleje, azotowego — stale wzrasta. Ilość wszystkich trzech produktów utlenienia zależy nie tylko od czasu działania ultradźwięków, ale i od stężenia alkoholu. Im większe stężenie alkoholu metylowego, tym więcej powstaje aldehydu, a mniej kwasu azotowego i azotowego. W miarę wzrostu stężenia alkoholu w roztworze do 10% — ilość aldehydu wzrasta, przy dalszym zwiększaniu stężenia alkoholu szybkość powstawania aldehydu maleje; w 50% roztworze zawartość aldehydu wynosi zaledwie 0,2 ml/100 ml roztworu. Doświadczenia prowadzone z alkoholami: metylowym, etylowym, n-propylowym i n-butylowym wykazały, że przy jednakowym czasie działania ultradźwięków tym silniej występuje utlenienie, im dłuższy łańcuch alkoholu. Ulegając rozpadowi alkohol wywiera jednocześnie działanie inhibicyjne w stosunku do utleniania azotu w roztworze, im dłuższy łańcuch posiada alkohol, tym aktywniej przeciwstawia się on utlenieniu rozpuszczonego azotu. Im więcej znajduje się w roztworze substancji mogących ulec utlenieniu pod wpływem ultradźwięków, tym wolniej zachodzi proces utleniania każdego z nich. Domieszka glikokolu zmniejsza stopień utlenienia alkoholu metylowego, jednocześnie sam glikokol rozpada się dając amoniak, a w dalszym ciągu kwas azotawy i azotowy; dlatego ilość tych ostatnich produktów wzrasta w obecności glikokolu. Również domieszka glikozy czy laktozy wywołuje powstrzy-

rochlorku węgla substancji organicznych, a następnie w pozostałości oznaczenie metodą miareczkową z kwasem solnym i krzemionką.

2) Wyodrębnienie dwunitrofenolu wykonywać przez ekstrakcję 5% roztworem kwaśnego węglanu sodowego i oznaczenie metodą Kjeldahla, po uprzedniej redukcji glikozą z zastosowaniem seleniu i siarczanu miedziowego jako katalizatorów mineralizacji.

3) Po oddzieleniu dwunitrofenolu z roztworu czterochloru węgla i oddestylowaniu rozpuszczalnika oznaczyć w pozostałości α -nitronaftalen po redukcji do α -naftyloaminy przez dwuazowanie.

Otrzymano 18.XII.53

Literatura

1. D. Frear, *Chemistry of Insecticides and Fungicides*, New York, 1943.
2. A. S. T. M. Standards, Philadelphia, 1949.
3. Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, New York, 1939.
4. G. Charlot, D. Bezier, *Methodes modernes d'analyse quantitative*, Paris, 1949.
5. M. Struszyński, *Analiza ilościowa i techniczna*, Warszawa 1952.
6. Siegel, *Z. angew. Chem.*, **42**, 856, (1929).
7. A. A. Borkowski, I. A. Porfiriew, *Z. prikl. Chim.*, **6**, 984, (1933).
8. *Methods of Analysis A.O.A.C.*, Washington, 1945.
9. R. P. Lastowski, *Tiechniczskij analiz w proizvodstwie promiežutocznych produktow i krasitielej*, Moskwa-Leningrad, 1949.
10. H. Meyer, *Analyse u. Konstitutionsermittlung org. Verbindungen*, Wien, 1938.
11. M. Struszyński, *Analiza jakościowa*, Warszawa, 1939.
12. Berl-Lunge, *Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden*, Ergb. III, Berlin, 1940.
13. I. Pastac, R. Lecrivan, *Ann. Chim. anal.*, **26**, 104, (1944).

manie tworzenia aldehydu, przy czym laktoza działa silniej od glikozy. W tych ostatnich doświadczeniach same cukry także ulegają utlenianiu z powstawaniem grup — COOH. Wielkość pH, która w początku doświadczenia wynosiła 6,66, spadła pod wpływem ultradźwięków do 3,48. Produkt utlenienia alkoholu metylowego aldehyd mrówkowy w miarę powstawania utlenia się do kwasu mrówkowego. Glikokol hamuje to ostatnie utlenianie. Wyniki doświadczeń wskazują na wielką różnorodność procesów zachodzących w roztworach wodnych alkoholi pod wpływem ultradźwięków.

SPEKTROFOTOMETRYCZNE MIKROOZNACZANIE WAPNIA STRONTU I BARU OBOK SIEBIE

A. Hedgüs, T. Millner, E. Pungor, *Mag. Kem. Fol.*, **59**, 304, (1953)

Przy użyciu spektrofotometru Beckmana DU opracowano mikrometodę oznaczania Ca, Sr i Ba obok siebie. Oznaczenia przeprowadzano w roztworze wodnym przy pomocy płomienia wodorowo-tlenowego. Po ustaleniu optymalnego nadciśnienia wodoru i tlenu przede wszystkim ustalono widma samego płomienia i poszczególnych badanych metali między 300 a 1000 m μ . Następnie określono wpływ przeszkadzających: (1) strontu i baru na emisję wapnia przy długościach fali 424,554 i 624 m μ , (2) wapnia i baru na emisję strontu przy długościach fali: 460 i 670 m μ , (3) wapnia i strontu na emisję baru przy długościach fali 490, 745 i 870 m μ . Okazało się, że przy stężeniu oznaczanego pierwiastka 0–800 $\mu\text{g/ml}$ wobec stężenia pierwiastków przeszkadzających 0–1200 $\mu\text{g/ml}$ można zredukować wpływ metali przeszkadzających do minimum. A mianowicie — dla Ca (1) przez zastosowanie fotokomórki wrażliwej na promienie ultrafioletowe ze szczeliną 0,1 mm przy długości fali 424 m μ ; dla Sr (2) przez zastosowanie takiej samej komórki i szczeliny przy długości fali 460 m μ ; dla Ba (3) przez fotokomórkę czulą na światło czerwone przy szczelinie 0,2 mm i długości fali 870 m μ . W tych warunkach i przy tych długościach fal zostały określone ostatecznie krzywe wzorcowe. Metoda nadaje się do określania każdego z trzech wymie-

nionych pierwiastków w roztworach wodnych przy łącznym stężeniu wszystkich trzech składników około 1 mg bez przeszkód ze strony metali towarzyszących z dokładnością do $\pm 2\%$. Czas poszczególnego oznaczenia wynosi kilka minut.

CHLOROWANIE ALDEHYDU OCTOWEGO

W. T. Cave, *Ind. Engng. Chem.*, 45, 1853, (1953)

Główne zainteresowanie produkcją chloralu (aldehydu α,α,α -trichlorooctowego) spowodowane jest przez zapotrzebowanie na DDT. Chloral jest od dawna produkowany z alkoholu etylowego. Ze względu na szereg innych zastosowań tego ostatniego, w poszukiwaniu surowca do produkcji chloralu badano chlorowanie aldehydu octowego w pozycji α . Przy odpowiednim doborze aparatury i warunków procesu można otrzymać konwersję powyżej 90% aldehydu octowego do aldehydu α,α -dichlorooctowego i chloralu. Wydaje się, że główną reakcją boczną w obecności HCl jest kondensacja aldehydu octowego z monochloroaldehydem prowadząca ostatecznie do aldehydu α,α,β -trójkloromasłowego. Inna reakcja boczna przy udziale kwasu podchloraowego prowadzi od aldehydu octowego do kwasu octowego, dwuchlorooctowego i trójklorooctowego. Oba typy reakcji można kontrolować przez właściwą regulację temperatury oraz zmianę warunków wprowadzania chloru. Chlorowanie aldehydu octowego można prowadzić periodycznie, lepsze rezultaty osiąga się jednak w procesie półciągłym lub ciągłym.

ORGANICZNE INSEKTOFUNGICYDY (SYNTEZA NIEKTÓRYCH MIESZANYCH ESTRÓW KWASU DWUTIOFOSFOROWEGO)

N. N. Mielnikow i K. D. Szewcowa-Szyłowska, *Z. obszcz. Chim.*, 23, 1352, (1953)

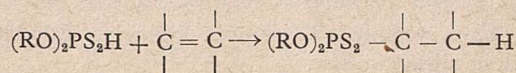
Estry mieszane kwasu fosforowego i tiofosforowego uzyskują coraz większe znaczenie w rolnictwie jako środki owadobójcze

i zakres ich zastosowania wciąż się zwiększa. Dodatnią cechą tej grupy związków jest powszechność ich stosowania i szybkość działania na różne szkodniki roślinne.

Ciekawe pod tym względem są również estry kwasu dwutiofosforowego, które aczkolwiek są mniej aktywne od estrów mieszanych kwasu tiofosforowego, jednak w stosowaniu są bardziej bezpieczne.

W pracy niniejszej została zbadana reakcja przyłączania kwasów dwualkilotiofosforowych do różnych nienasyconych związków w miejscu podwójnego wiązania tych ostatnich, co pozwoliło otrzymać z zadowalającą wydajnością estry mieszane kwasu dwutiofosforowego.

Doświadczenia prowadzone były prawie dla wszystkich związków w następujących warunkach standardowych. Do jednego mola olefiny dodawano stopniowo dobrze mieszając 1 mol kwasu dwualkilotiofosforowego z taką szybkością, by temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 40–50°C. Po dodaniu całkowitej ilości kwasu dwualkilodwutiofosforowego mieszaninę reakcyjną przetrzymywano w temperaturze pokojowej tak długo, dopóki zawartość wolnego kwasu dwualkilodwutiofosforowego przestała się zmieniać (oznaczana przez miareczkowanie 0,1n roztworem ługu sodowego). Nieprzereagowaną olefinę oddestylowano i pozostałość frakcjonowano w próżni. Reakcja zachodzi już na zimno w obecności niewielkiej ilości ługu potasowego lub innych zasad wg następującego schematu.



Reakcja została zbadana na przykładzie wzajemnego działania kwasów dwualkilotiofosforowych ze styrenem, alkoholem allylowym i octanem winylowym, jednozasadowymi kwasami nienasyconymi, nitylem akrylowym, estrami kwasu maleinowego, ketonami i aldehydami.

KRONIKA

KONFERENCJA TECHNIKI ULTRADŹWIĘKOWEJ

W dniach 26, 27 i 28 listopada ub. r. odbyła się w Warszawie „Konferencja Techniki Ultradźwiękowej” zorganizowana przez Zakład Badania Drgań Instytutu Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akad. Nauk. Konferencja zgromadziła ponad 100 osób pracujących z ultradźwiękami w najrozmaitszych dziedzinach, a więc w przemyśle metalowym, hutnictwie, górnictwie, włókiennictwie, przemyśle skórzanym, sondażu morskim, fizykach, chemikach, radiotechnikach, lekarzy itd., przy czym w większości byli to pracownicy instytutów naukowo-badawczych i wyższych uczelni. Ta różnorodność w składzie osobowym konferencji jest charakterystyczna: tak, zdawałoby się, wąska dziedzina fizyki jak drgania dźwiękowe o dużych częstotliwościach wiąże się z ogromną ilością dziedzin fizyki, chemii i biologii, a co za tym idzie z ich zastosowaniem w przemyśle, technice i medycynie. Wygłoszono 29 referatów, z tego:

natury ogólnej	6
dotyczące konstrukcji urządzeń	8
z dziedziny defektoskopii	6
z dziedziny sondażu morskiego i geologicznego	2
z innych zastosowań	4
z dziedziny medycyny	3

Prócz tego podano kilka obszernych komunikatów o działalności poszczególnych placówek.

Mimo szerokiego wachlarza zainteresowań i specjalności szereg zagadnień, np. sprawa wyznaczania natężenia fali ultradźwiękowej, wywołało ożywioną dyskusję ogólną. Najliczniej zarówno pod względem obsady osobowej jak liczby referatów była reprezentowana defektoskopia, co dobrze odzwierciedla stan rzeczy w dziedzinie zastosowań ultradźwięków. Chemia i przemysł chemiczny miały nielicznych przedstawicieli, kilka referatów było

mniej lub więcej związanych z chemią. Do takich zaliczyć można następujące:

1. Chemiczne i luminescencyjne metody badania pola ultradźwiękowego.
2. O zależności prędkości rozchodzenia się dźwięku i napięcia powierzchniowego od temperatury.
3. O możliwości zastosowania fal ultradźwiękowych do odpylania gazów hutniczych.
4. Koagulacja zawiesin wodnych.
5. Przyspieszenie procesów garbowania przy zastosowaniu ultradźwięków.
6. Pomiar prędkości dźwięku i jego zastosowanie w chemii.

Komisja wnioskowa opracowała dezyderaty konferencji, przyjęte w całości przez plenum. Podajemy je w pełnym brzmieniu.

Dezyderaty Komisji Wnioskowej

1. Współpraca między ośrodkami badawczymi
 - a) Ośrodkiem koordynującym współpracę nad zagadnieniami techniki ultradźwiękowej powinien stać się Zakład Badania Drgań IPPT, jednocześnie ZBD weźmie na siebie sprawę pośredniczenia między poszczególnymi placówkami naukowo-badawczymi a instytutami innych wydziałów PAN i innych resortów.
 - b) Ośrodki należy zobowiązać do przysyłania referatów, skryptów i komunikatów naukowych i naukowo-technicznych do ośrodka koordynującego i ośrodków zainteresowanych, przy tym zawiadomienia o terminie i tematyce seminariów powinny być przysyłane do ZBD i ośrodków współpracujących.
 - c) Pożądane jest aby prace zakończone były koreferowane, przy czym określenie pierwszego koreferenta wchodzi w ramy prac koordynacyjnych.

d) Każdy ośrodek opracuje ramowy plan seminariów naukowych, o czym poinformuje ośrodek koordynacyjny i pozostałe ośrodki.

2. Współpraca z użytkownikami

a) Wyniki prac o znaczeniu użytkowym powinny być przekazywane wszystkim ośrodkom zainteresowanym w danych zagadnieniach, o ile nie mają one charakteru prac tajnych

b) Należy zwrócić się do PKPG o wytypowanie zakładu produkcyjnego, dla produkcji różnorodnej aparatury ultradźwiękowej, której prototypy wykonane są w ośrodkach naukowych.

c) Należy zobowiązać szereg instytutów branżowych do wprowadzenia prac nad techniką ultradźwiękową.

d) Wydział IV PAN powinien zwrócić się do Wydz. III i Ministerstwa Szkół Wyższych o poparcie badań z dziedziny akustyki fizycznej.

3. Publikacje

a) Prace poświęcone poszczególnym zagadnieniom eksploatacyjnym należy umieszczać w piśmiennictwie branżowym oraz w wydawnictwach skryptowych.

b) Należy wytypować czasopismo, w którym będą publikowane artykuły z zakresu techniki ultradźwiękowej.

c) Należy stworzyć przy IPPT ośrodek obejmujący całą bibliografię z zakresu ultradźwięków.

d) Konferencja powinna zwrócić się do PAN i PWN z prośbą o jak najszybsze wydanie specjalnej monografii zawierającej ogłoszone na Zjeździe referaty i skróty dyskusji.

e) Konferencja powinna zwrócić się do Ministerstwa Zdrowia w sprawie wydania publikacji (oryginalnej lub tłumaczenia) z zakresu fizyki ultradźwięków przeznaczonej dla użytku lekarzy.

4. Samokształcenie.

a) Konieczne jest zorganizowanie konferencji lekarskiej poświęconej zagadnieniom związanym z zastosowaniami ultradźwięków w lecznictwie.

b) Pożądane jest organizowanie 1—2 razy do roku zjazdów seminarijnych roboczych obejmujących dyskusje i komunikaty.

c) Proponuje się zorganizowanie konferencji szkoleniowej z zakresu wybranych zagadnień z teorii drgań.

5. Sprawy tematyki.

Konferencja stwierdza, że należy rozpocząć lub rozszerzyć prace nad następującymi zagadnieniami:

a) Rozpocząć prace nad przetwornikiem mechano-optycznym (metoda defektoskopii Pohlmana).

b) Rozszerzyć prace nad czynnymi zastosowaniami ultradźwięków.

c) Nad generacją ultradźwięków dużej mocy w cieczach.

d) Rozwinąć prace nad lutowaniem aluminium i stopów lekkich.

e) Przyspieszyć prace nad nowymi przetwornikami.

f) Opracowanie metody pomiaru szybkości rozchodzenia się dźwięku w ciałach stałych.

g) Opracować metody pomiaru mocy ultradźwiękowej.

h) Rozpocząć prace nad nieliniowymi właściwościami pól akustycznych oraz nad związkami między turbulencją i ultradźwiękiem.

i) Zastosować technikę ultradźwiękową do odpylania gazów hutniczych.

j) Wznówić pracę nad zastosowaniami techniki ultradźwiękowej do garbowania skór.

Wrażenie ogólne z konferencji jest bardzo dodatnie: w zestawieniu z pierwszym spotkaniem ultradźwiękowców polskich, które było zwołane przez PKPG w r. 1951 i zgromadziło ok. 20 osób,

widać ogromny rozwój tej dziedziny badań w Polsce. Własny dorobek twórczy, który by wzbogacił osiągnięcia światowe, jest na razie skromny. Jest to zrozumiałe, gdyż wobec nowości problemu na naszym terenie trzeba było przede wszystkim zapoznać się z dużymi osiągnięciami w tej dziedzinie za granicą i przezwyciężyć trudności zaopatrzenia w aparaturę.

Pomimo bardzo intensywnych, a więc nieco wyczerpujących obrad, uczestnicy aż do końca wykazywali żywe zainteresowanie. Nawiązanie osobistych kontaktów między pracownikami poszczególnych zakładów niewątpliwie przyczyni się do usprawnienia i ożywienia pracy. Koleżeńską i pełną entuzjazmu atmosfera Konferencji była jej niewątpliwym walorem.

A teraz kilka refleksji pokonferencyjnych pod adresem chemii i przemysłu chemicznego. Wydaje się, że zainteresowanie ultradźwiękami jest tu słabe. Żaden wydział chemiczny wyższej uczelni nie był reprezentowany na Konferencji, a przecież właśnie dla chemii zarówno czynne działanie ultradźwięków jak wpływ ośrodka na przejście fali dźwiękowej jest cennym narzędziem badawczym. Nie od rzeczy będzie również wspomnieć o małym zainteresowaniu resortu chemicznego.

Przypomnijmy, że budowa syreny przemysłowej zapoczątkowana w r. 1949 w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej została wycofana z planu wbrew orzeczeniu konferencji opiniodawczej. Na szczęście sprawę wraz z pracownikami przejął Centralny Instytut Ochrony Pracy i budowę syreny doprowadził do pomyślnego końca. Podobnie badania nad garbowaniem skór za pomocą ultradźwięków, podjęte po raz pierwszy jak się zdaje na świecie w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej i uwieńczone zgłoszeniem patentu, zostały wycofane z planu. Zapewne, rzeczy nowe są ryzykowne — często zawodzą, a rzadko dają natychmiastowy efekt, ale cóż robić — postęp osiąga się pracą i ryzykiem. Miejmy nadzieję, że echa Konferencji dotrą również i do chemików i obudzą ich zainteresowanie ultradźwiękami.

KONFERENCJA „SYNTETYCZNE ŚRODKI PIORĄCE“

W dniu 4.VIII.1953 r. odbyła się w Gliwicach pod przewodnictwem Wiceministra Przemysłu Chemicznego inż. A. Kowalskiego oraz z udziałem przedstawicieli PKPG, Min. Przem. Chemicz., Min. Przem. Roln. i Spoż., wyższych uczelni, instytutów i laboratoriów przemysłowych, C. Z. Przem. Tłuszczowego, C. Z. Przem. Syntezy Chemicznej, Biprochemu oraz zainteresowanych zakładów produkcyjnych ogólnopolska narada poświęcona zagadnieniom syntetycznych środków piorących. Organizatorem narady były Zakłady Przemysłu Azotowego — Kędzierzyn oraz Instytut Syntezy Chemicznej — Gliwice.

Otwarcia narady dokonał naczelny inżynier Centr. Zarz. Przem. Syntezy Chemicznej inż. St. Dylla.

Min. Kowalski w krótkich słowach nakreślił cel narady, którym jest ocena dotychczasowego rozwoju tej gałęzi przemysłu chemicznego i omówienie kierunków i możliwości jej rozwoju w kraju w najbliższych latach w oparciu o dostępne bazy surowcowe, metody produkcyjne oraz zapotrzebowanie rynku.

Porządek dzienny konferencji obejmował 3 referaty ze strony przemysłu syntezy chemicznej, 2 koreferaty ze strony przemysłu tłuszczowego i włókienniczego oraz dyskusję. Przed zebraniem rozesłane zostały referaty:

Dr R. Dobrowolskiego (Z. P. A. Kędzierzyn) pt. „Kierunki rozwoju syntezy produktów tłuszczowych, ich pochodnych i pokrewnych.

Inż. B. Wolffa (ISChem.O/Kędzierzyn) pt. „Zagadnienia planowanego rozwoju produkcji syntetycznych środków piorących“.

Inż. J. Obloja (ISChem.O/Kędzierzyn) pt. „Kierunki badawcze ISChem.O/Kędzierzyn w problematyce syntetycznych środków piorących“.

Dwaj pierwsi referenci wygłosili streszczenia swych referatów.

W oparciu o szczegółowe dane statystyczne rozwoju przemysłu syntetycznych środków piorących, zebrane z najważniejszych

szych pod względem gospodarczym krajów (ZSRR, USA, Anglia, Niemcy) oraz o analizie źródeł surowcowych w tych krajach, dr Dobrowolski w swym referacie precyzuje wnioski mające na celu wytyczenie kierunku rozwoju polskiego przemysłu syntetyczno-tłuszczowego w oparciu o węgiel kamienny jako nasz podstawowy surowiec. W celu pokrycia spodziewanego niedoboru środków piorących oraz tłuszczów jadalnych w latach przyszłych, usiłowania nasze winny być skierowane na stworzenie poważnej produkcji syntetycznych kwasów tłuszczowych, głównie z gazu parafinowego syntezy Fischera-Tropscha oraz na zastosowanie tych kwasów przede wszystkim do wyrobu mydeł względnie proszków piorących, co pozwoliłoby na wyeliminowanie z przemysłu mydlarskiego poważnych ilości importowanych tłuszczów naturalnych, które z kolei winny być przeznaczone na cele jadalne. Na podstawie przeprowadzonego porównania składów frakcyjnych i własności kwasów z olejów i tłuszczów naturalnych z kwasami otrzymywanymi na drodze syntetycznej, prelegent uzasadnił przydatność kwasów tłuszczowych syntetycznych do wyrobu wartościowych mydeł i produkcji wysokogatunkowych alkoholi tłuszczowych do wyrobu proszków piorących.

Z kolei inż. Wolff zestawia w swym referacie czyniki, jakie spowodowały szybki rozwój syntetycznych środków piorących w krajach uprzemysłowionych: odkrycie sposobów wytwarzania z ropy naftowej względnie węgla środków piorących o zadowalającej jakości i tańszych od mydła naturalnego, zapotrzebowanie przemysłu włókienniczego na szlachetne środki piorące i produkty specjalne do uszlachetniania tkanin, zapotrzebowanie przemysłu syntezy chemicznej na emulgatory do wyrobu żywic poliwinylowych, syntetycznego kauczuku, emulsji owado- i chwastobójczych, zastosowanie w procesach flotacyjnych i in.

Również i w naszym kraju zaspokojenie powyższych potrzeb jest równoznaczne z koniecznością planowego rozwoju produkcji syntetycznych środków powierzchniowo-czynnych. Zagadnienie tego rozwoju autor omówił w dwóch odrębnych częściach referatu, dotyczących:

- a) produkcji syntetycznych środków piorących masowego użytku, jako środków zastępujących mydła,
- b) produkcji szlachetnych środków piorących.

Omawiając wady i zalety mydła otrzymanego z syntetycznych kwasów tłuszczowych, prelegent jest zdania, że winno ono znaleźć zastosowanie przy wyrobie twardych mydeł gospodarskich, w postaci mieszaniny 30% mydła syntetycznego i 70% naturalnego, natomiast w proszkach do prania powinno się zastąpić mydło naturalne detergentem tańszym. Dla umożliwienia wyboru takiego detergenta prelegent zestawiał następujące syntetyczne środki piorące oraz poddał ocenie techniczno-ekonomicznej z punktu widzenia dostępności bazy surowcowej, ekonomii metod otrzymywania oraz własności piorących:

- a) alkioloarylosulfoniany tj. produkty sprzężania rodnika aromatycznego z chlorkami alkilowymi względnie z wysokomolekularnymi olefinami,
- b) mersolany tj. produkty sulfochlorowania kogazyny z syntezy Fischera-Tropscha (frakcja $C_{10} - C_{20}$) i kolejnego zmydlenia otrzymanych sulfochlorków alkilowych ługiem sodowym,
- c) detergenty alkioliarczanowe z „olefinowej“ kogazyny, otrzymane przez jej przeróbkę na alkohole metodą „okso“ oraz kolejną sulfonację,
- d) detergenty alkioliarczanowe z bezpośredniej sulfonacji olefin, dające produkty typu Teepoli (Anglia).

Odnosnie podjęcia produkcji alkioloarylosulfonianów referent wypowiada się negatywnie, z uwagi na brak w kraju dostatecznej wielkości ilości podstawowych surowców dla tej produkcji tj. benzenu i olefin. Więcej szans realizacji wielkoprzemysłowej posiadają natomiast pozostałe typy detergentów, ostateczny wybór winien jednak nastąpić dopiero po zbadaniu w skali półtechnicznej wszystkich 3 procesów, a to głównie z uwagi na nieznaną kogazyny z żelazowej syntezy Fischera-Tropscha, na której w przyszłości produkcja detergentów winna się oprzeć.

W drugiej części referatu inż. Wolff omówił dziedzinę szlachetnych syntetycznych środków piorących, znajdujących zastosowanie przy praniu włókien względnie tkanin, które z natury swej budowy chemicznej, czy też specyficznego wyfarbowania względnie innej obróbki uszlachetniającej, są wrażliwe na działanie alkalicznego odczynu mydlnych kąpieli piorących. Detergenty te autor sklasyfikował wg 2 zasadniczych grup:

- a) produkty wyrabiane do użytku w gospodarstwach domowych, np. proszki sulfonianowe stanowiące mieszaninę produktu sulfonianu syntetycznych alkoholi tłuszczowych $C_{10} - C_{16}$, siarczaniu sodu i nieznacznej ilości wolnych alkoholi tłuszczowych,
- b) produkty wyrabiane specjalnie dla potrzeb przemysłu włókienniczego (przeważnie w postaci past), np. pochodne kwasów względnie alkoholi nienasyconych (Igepony, Gardinole, Petepon G) oraz detergenty niejonotwórcze, pochodne tlenku etylenu (Emulfor 0, Diazapon, Leonil 0, Peregall 0, Igepale).

Prelegent zwrócił również uwagę, że podjęciu masowej produkcji detergentów jako środków zastępczych mydła winna towarzyszyć produkcja „Tylozy HBR“, tj. soli sodowej kwasu metylocelulozokarbonowego, która jest środkiem opóźniającym w znacznym stopniu zjawisko szarzenia bielizny przy praniu.

W nawiązaniu do powyższych referatów, wygłoszone zostały następujące koreferaty:

Inż. B. Planety (GIPRiS) pt. „Zastosowanie syntetycznych detergentów w produkcji środków do prania“.

Inż. B. Tarchalskiego (Lab. Przem. Bawełn.) pt. „Syntetyczne środki piorące w włókiennictwie“.

W koreferacie swym inż. B. Planeta potwierdził poruszoną w poprzednich referatach konieczność uruchomienia w kraju zarówno produkcji syntetycznych kwasów tłuszczowych i ich detergentowych pochodnych, jak i detergentów typu mersolanowego oraz zastępowania w maksymalnie możliwy sposób naturalnych kwasów tłuszczowych w mydłach twardych syntetycznymi detergentami.

Co do możliwości wprowadzenia na rynek zwiększonej ilości syntetycznych środków do prania w postaci past kosztem mydła twardego koreferent uważa, że cel ten osiągnąć można przez rozwój racjonalnie prowadzonego pralnictwa mechanicznego, przez właściwą akcję propagandową wskazującą możliwość i celowość stosowania proszków zamiast mydła w kawałkach w praniu domowym, wreszcie przez właściwą politykę cen.

Nasświetlenie zagadnienia syntetycznych środków piorących z punktu widzenia przemysłu włókienniczego było tematem koreferatu wygłoszonego przez inż. B. Tarchalskiego. Przemysł włókienniczy jest życiowo zainteresowany dużym wachlarzem syntetycznych szlachetnych środków piorących o odpowiednio niskiej cenie, z których aktualnie stosowany jest w naszym przemyśle jedynie Petepon G. Koreferent zwrócił uwagę, że przemysł włókienniczy oprócz procesów, do których stosuje środki piorące, posiada niepokryte zapotrzebowanie na cały szereg syntetycznych środków pomocniczych jak: zmiękczających wodę względnie włókno, zwilżających, emulgatorów itp., co wpływa z faktu, że proces prania w tym przemyśle posiada inny, szerszy charakter niż pranie domowe.

Na przykładzie omówienia pełnego cyklu produkcji włókien, zarówno o charakterze proteinowym (wełna, jedwab), jak i włókien celulozowych (bawełna, len), koreferent zestawia rodzaje potrzebnych dla włókiennictwa szlachetnych środków piorących oraz pomocniczych.

Koreferent poruszył również ważne zagadnienie twardej wody oraz naglącą potrzebę rozwinięcia w kraju produkcji środków eliminujących działanie soli Mg i Ca zawartych w wodzie. Środkiem takim może być tzw. Trillon B, tj. sól sodowa kwasu etylenodwuaminotetrametylokarbonowego.

Wygłoszone referaty i koreferaty dały podstawę do żywej dyskusji.

Wylonione w czasie narady wnioski prezydium narady poleciło opracować specjalnej komisji.

Wnioski z narady są następujące:

1. Dla usunięcia nierównomierności rozwoju przemysłu środków piorących w porównaniu z dynamicznym rozwojem innych dziedzin przemysłu, uważa się stworzenie przemysłu syntetycznych środków powierzchniowo-czynnych za jeden z naczelných postulatów rozwoju gospodarki narodowej.

Zadaniem przemysłu syntetycznych środków powierzchniowo-czynnych jest zmniejszenie niedoboru krajowej bazy surowcowej, ograniczenie importu tłuszczów, podniesienie stopy życiowej przez dostarczenie większej ilości środków piorących na głowę ludności oraz przez stałą poprawę jakości produkcji przemysłu włókienniczego i innych przemysłów.

Powstanie przemysłu syntetycznych środków powierzchniowo-czynnych jest tym bardziej niezbędne, że rozwój uprawy roślin olejnych jest niedostateczny.

2. Z braku dostatecznej bazy ropnej, węgiel kamienny i brunatny należy traktować jako główne źródła surowców dla przemysłu syntetycznych środków powierzchniowo-czynnych.
3. Projektowana synteza Fischera-Tropscha na katalizatorze żelaznym winna być nastawiona na wytwarzanie półproduktu dla środków powierzchniowo-czynnych, tj. gazu parafinowego do przerobu na kwasy tłuszczowe oraz kogazyny olefinowej, możliwie prostolaniczowej do przerobu na detergenty.
4. Uważa się za konieczne przyspieszenie budowy w kraju instalacji do syntezy kwasów tłuszczowych, instalacji dla uwodornienia syntetycznych kwasów tłuszczowych do alkoholi oraz do ich dalszej przeróbki na środki piorące w formie proszków i past.
5. Uważa się za konieczne opracowanie metod przeróbki wymienionej kogazyny na środki piorące, w pierwszym rzędzie na alkilosiarczany.
6. Uważa się za konieczne przyspieszenie prac badawczych nad produkcją mersolanów, w pierwszym rzędzie z kogazyny F-T na katalizatorze kobaltowo-torowym, a następnie z kogazyny otrzymywanej na katalizatorze żelaznym.
7. Uważa się za celowe podjęcie produkcji detergentów niejonowych typu Igepali i Emulforów i w związku z tym przyspieszenie rozbudowy produkcji tlenu etylenu, niezależnie od jego produkcji dla innych celów.
8. Istniejącą w ramach Ministerstwa Przemysłu Rolnego i Spożywczego produkcję nekaliny należy zwiększyć celem zaopatrzenia zarówno przemysłu lekkiego, jak i chemicznego oraz uzgodnić jej lokalizację.
9. Potrzebne dla włókiennictwa pochodne sulfonowanych alkoholi nienasyconych należy w drodze przyspieszenia prac badawczych zastąpić w jak największym stopniu pochodnymi alkoholi nasyconych, zaś niezbędną ilość alkoholi nienasyconych uzyskać drogą przerobu olejów roślinnych, względnie odpadków porafinacyjnych tych olejów.
10. Uważa się za wskazane wytwarzanie przez przemysł tłuszczowy Igeponu w ilości stosownie do życzenia przemysłu włókienniczego.
11. Ze względu na specjalną przydatność syntezy Synol dla produkcji środków powierzchniowo-czynnych uważa się za konieczne rozpoczęcie prac badawczych nad tą metodą.
12. Powiązanie z omawianymi produkcjami zapotrzebowania na karboksymetylocelulozę, kwas siarkowy, alkalie, metakrzemian, fosforany, tróchlorok fosforu, metylołaurinę winno znaleźć wyraz w programie produkcyjnym Min. Przem. Chemicznego i w bilansach towarowych.
13. Uważa się za konieczne przyspieszenie rozbudowy i organizacji pralni mechanicznej, gdyż stanowi to niezbędny warunek oszczędnej gospodarki środkami piorącymi, właściwej konserwacji tkanin i pełnego wykorzystania zalet detergentów.
14. Uważa się za konieczne wprowadzenie jak najszybsze jonitowego zmiękczenia wody w przemyśle włókienniczym i w pralniach.
15. Uważa się za celowe podjęcie badań i studiów w celu podjęcia produkcji środków kationo-aktywnych dla celów bakteriobójczych i włókienniczych.
16. Prace badawcze związane z problemem środków powierzchniowo-czynnych winny być prowadzone w szerokim zakresie oraz konieczne jest, aby przeszły przez skalę półtechniczną, która jedynie może dać dostateczne wskazania ekonomiczne. W dziedzinie tej winna być kontynuowana stała współpraca między zainteresowanymi instytucjami: Inst. Przem. Roln. i Spoż., Inst. Włókienniczym, Inst. Naftowym, Inst. Synt. Chem., Inst. Barwn. i Półprod.

Ustalono, iż celowe jest wprowadzenie do planu prac Inst. Przem. Roln. i Spoż. następujących tematów:

Badania nad własnościami i zastosowaniem produktów otrzymanych z porafinacyjnego odpadkowego oleju rzepakowego.

Badania nad własnościami i zastosowaniem syntetycznych kwasów tłuszczowych.

Badania nad mersolanami otrzymanymi z produktów syntezy Fischera-Tropscha na katalizatorze kobaltowo-torowym i żelaznym pochodzenia krajowego i radzieckiego.

Ocena czystych proszków alkilosiarczanowych.

Badania środków powierzchniowo-czynnych kombinowanych.

Preparaty syntetyczne uzyskane przez instytuty reprezentujące produkcję oraz zakłady produkcyjne winny być szeroko badane na własność i skuteczność zastosowań przez instytuty reprezentujące użytkowników i przetwórców.

Narada połączona była ze zbiorową wycieczką do Zakładów Przemysłu Azotowego w Kędzierzynie, gdzie uczestnicy zapoznali się na miejscu ze stanem prac w dziedzinie syntetycznych kwasów tłuszczowych i syntetycznych środków piorących w tych Zakładach.

Z. Ł.

WYKONAWSTWO ROBÓT BUDOWLANO-MONTAŻOWYCH PROWADZONYCH W SYSTEMIE GOSPODARCZYM W RESORCIE PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Wykonawstwo robót budowlano-montażowych prowadzonych systemem gospodarczym w przedsiębiorstwach podległych resortowi przemysłu chemicznego jest przeprowadzane bądź przez aparat wykonawczy inwestora, bądź to przez spółdzielnie wykonujące roboty budowlano-montażowe. W ramach własnego aparatu wykonawczego inwestorów powołane zostało osiem organizacji Samodzielnych Oddziałów Wykonawstwa Inwestycyjnego (S.O.W.I.). Samodzielne Oddziały Wykonawstwa Inwestycyjnego zrealizowały już w r. 1952 70% robót przeznaczonych do wykonania systemem gospodarczym, co stanowiło ca 16% całości robót budowlano-montażowych do wykonania w resorcie przemysłu chemicznego.

Profil robót wykonywany tym systemem jest w zasadzie charakteru montażowego, a w mniejszym zakresie charakteru czysto budowlanego. Roboty montażowe wykonywane systemem gospodarczym dotyczą specyficznych montażu aparatury i urządzeń używanych w przemyśle chemicznym (montaży średnich zespołów aparatów, zbiorników, rurociągów, autoklawów, pomp, urządzeń pomiarowych itp.). Natomiast duże montaż konstrukcji, zespołów aparaturowych powierzone zostały organizacjom wyspecjalizowanym resortów budownictwa przemysłowego i przemysłu chemicznego. Rozbudowa wykonawstwa robót budowlano-montażowych w systemie gospodarczym, jak również powołanie organizacji Samodzielnych Oddziałów Wykonawstwa Inwestycyjnego, ma na celu:

1. Zabezpieczenie przyszłych kadr produkcyjnych, w szczególności dla obiektów nowobudowanych, drogą przeszkolenia i zapoznania z aparaturą, na której w przyszłości będą pracować.
2. Zabezpieczenie wykonania szeregu drobnych robót montażowych i budowlanych, których wykonawstwa nie podejmują się oba przedsiębiorstwa.

W czasie realizacji planu wykonawstwa systemem gospodarczym na przestrzeni r. 53 natrafiono na szereg trudności, głównie na następujących odcinkach:

1. organizacji robót
2. dokumentacji technicznej
3. doboru kadr.

Na trudności w niedostatecznej organizacji robót natrafiono w szczególności w niektórych samodzielnych oddziałach wykonawstwa inwestycyjnego w okresach ich wyodrębniania.

Nieregularny dopływ dokumentacji technicznej powodował zahamowanie tempa robót oraz niemożność utrzymania w ciągu roku równomiernego frontu robót na poszczególnych placach budowy.

Oceniając przebieg realizacji robót budowlano-montażowych wykonywanych systemem gospodarczym należy stwierdzić, że istnieją niedociągnięcia, które inwestorzy mogliby usunąć, a tym samym poprawić sytuację na odcinku wykonawstwa. Są to następujące problemy, których rozwiązanie dałoby w efekcie przyspieszenia robót wykonywanych obniżenie kosztów produkcji budowlano-montażowej itp.:

1. wzrost wydajności pracy,
2. zakordowanie robót,
3. współzawodnictwo pracy.

Na odcinku wydajności pracy istnieją na placach budów realizowanych systemem gospodarczym jeszcze ukryte rezerwy. Również nadal istnieje niedostateczne zakordowanie większych partii robót, co w konsekwencji ma wpływ na obniżenie wydajności pracy, na niedostateczne wykorzystanie możliwości zarobkowych.

W r. 1953 istnieją pewne place budów nie objęte współzawodnictwem pracy, choć mamy wyraźną poprawę na tym odcinku w stosunku do r. 1952. W r. 1953 objęło współzawodnictwem pracy około 80% budów realizowanych systemem gospodarczym.

Ruch współzawodnictwa przyczynił się do wzmocnienia wydajności pracy, jak również do przyspieszenia oddawania do użytku obiektów realizowanych tym systemem.

Zadania inwestycyjne do zrealizowania w r. 1953 systemem gospodarczym wymagały dużego wysiłku od inwestorów. Asortyment robót przewidziany do wykonania w r. 1953 w stosunku do asortymentu z roku ubiegłego zasadniczo nie uległ zmianie.

Zwiększyły się natomiast zadania rzeczowe w stosunku do lat ubiegłych. Plan wykonawstwa robót na rok 1953 przewidywał do wykonania w ramach systemu gospodarczego 75% robót przez Samodzielne Oddziały Wykonawstwa Inwestycyjnego, a 25% przez mniejsze grupy robocze inwestorów i spółdzielnie wykonujące roboty budowlano-montażowe.

Należy stwierdzić, że w roku ubiegłym resort przemysłu chemicznego przystąpił do wykonawstwa robót systemem gospodarczym z okrzepniętą formą organizacyjną Samodzielnych Oddziałów Wykonawstwa Inwestycyjnego. Również zdobyte doświadczenia spowodowały, że zakres rzeczowy przewidziany do wykonania w r. 1953 był bardziej operatywny i rytmiczniej realizowany niż w r. 1952. Przykładem dobrej organizacji i operatywnego wykonywania robót jest Samodzielny Oddział Wykonawstwa w Krakowskich Zakładach Sodowych, który ściśle współpracuje ze służbą inwestycyjną i produkcyjną zakładu. Mając na uwadze terminowe uruchomienie suszarni obrotowych S.O.W.I. wykonał pewne części do suszarni, których nie mogli dostarczyć w terminie dostawcy.

Dalszym pozytywnym przykładem pracy innego S.O.W.I. jest wykonanie demontażu urządzeń na oddziale kwaśnej kąpieli w Jeleniogórskich Zakładach Celulozy i Włókien Sztucznych. Od demontażu urządzeń uzależnione było wykonanie wykładzin kwasoodpornych i demontaż ten miał być wykonany przez generalnego wykonawcę, który nie zatroszczył się o terminowe wykonanie robót. Poważnymi sukcesami wykazuje się Samodzielny Oddział Wykonawstwa Inwestycyjnego w ZPA Kędzierzyn, który w dużej mierze przyczynia się do wykonawstwa robót budowlano-montażowych na odcinku uruchomienia instalacji amoniaku i kwasu azotowego oraz saletrzaku przyczyniając się w ten sposób do realizacji postanowień IX Plenum KC PZPR na odcinku zwiększenia produkcji nawozów sztucznych dla rolnictwa.

Zadaniem inwestorów realizujących roboty systemem gospodarczym jest oddanie inwestycji do użytku w terminach przewidzianych planem oraz obniżenie kosztów własnych drogą wzrostu wydajności pracy, zakordowania robót oraz wprowadzenia współzawodnictwa pracy na wszystkich placach budów.

W szczególności winni zwrócić na to uwagę inwestorzy, którzy w roku ubiegłym mieli niedociągnięcia na tych odcinkach w zakresie terminowego oddawania obiektów do użytku. Usuwać te niedociągnięcia należy drogą stałej kontroli przebiegu wykonawstwa i operatywnego przezwyciężenia trudności materiałowych, kadrowych, czy też dokumentacyjnych.

Dążyć należy do obniżenia kosztów własnych przez stały wzrost wydajności pracy, przez zmechanizowanie robót pracochłonnych, zakordowanie robót i wprowadzenie stałego współzawodnictwa pracy. Dotyczy to przede wszystkim Samodzielnych Oddziałów Wykonawstwa Inwestycyjnego podległych Centralnemu Zarządowi Włókien Sztucznych oraz C.Z.P. Syntezy Chemicznej.

Zadania, jakie stoją do wykonania przed wykonawstwem systemem gospodarczym w planie inwestycyjnym, są związane z planem produkcyjnym ważnych gałęzi produkcji gospodarki narodowej, między innymi włókien sztucznych, amoniaku, kwasu azotowego, sody, barwników kadziowych beta-naftolu itp. Zresztą na niektórych odcinkach inwestycji jak barwników kadziowych czy też sody, oddano już do użytku instalacje zmontowane przez S.O.W.I.

Projekt planu na rok 1954 przewiduje rozwój wykonawstwa systemem gospodarczym w resorcie przemysłu chemicznego przez dalsze organizowanie jednostek Samodzielnych Oddziałów Wykonawstwa Inwestycyjnego.

W roku 54 winno nastąpić zorganizowanie nowych Samodzielnych Oddziałów Wykonawstwa Inwestycyjnego w przemyśle syntezy chemicznej i farmaceutycznym, barwników i półproduktów. Profil produkcyjny S.O.W.I. przewiduje do wykonania szereg nowych inwestycji, a w zakresie robót montażowych i budowlanych szereg prac na obiektach amoniaku, kwasu azotowego, sody, elektrolizy soli, włókien sztucznych i innych.

W oparciu o doświadczenia lat ubiegłych stwierdzić należy, że istnieją warunki, by plan wykonawstwa systemem gospodarczym, w szczególności realizowany przez S.O.W.I., był w pełni zrealizowany również i w r. 1954.

J. K.

KRONIKA INSTYTUTU FARMACEUTYCZNEGO

Rok 1953 stanowił nowy etap w pracy Instytutu Farmaceutycznego. Najważniejszą była dokonywująca się w dalszym ciągu zmiana stylu pracy Instytutu. Ze stosowanych dotychczas metod pracy indywidualnej Instytut przechodzi obecnie na metodę pracy zespołowej. Zamiast prowadzenia tematu przez niewielki zespół przez dłuższy czas stosuje się obecnie pracę w większych zespołach co niewątpliwie przyspiesza ukończenie tematu i wprowadzenie go do przemysłu. Ostatnio przejawiać się zaczęły również tendencje do przejścia na wyższy poziom pracy zespołowej — tworzenie zespołów międzyzakładowych.

Rok 1953 był okresem dalszego wzrostu odpowiedzialności za wykonywaną pracę oraz za postawioną na właściwym poziomie sprawczość z prowadzonych prac.

Instytut Farmaceutyczny w dalszym ciągu borykał się z trudnościami lokalowymi i kadrowymi. Ilość opracowywanych tematów była mimo to znaczna, przekraczała ona możliwości techniczne i kadrowe I. F. Duże wysiłki skoncentrowano na usprawnieniu współpracy z przemysłem farmaceutycznym, któremu w wielu wypadkach I. F. pomógł w ulepszeniu otrzymywanych produktów.

Mimo w/w poważnych trudności I. F. ma również i w r. 1953 do zanotowania szereg poważnych osiągnięć:

Penicylina prokainowa — jej wyższość nad penicyliną krystaliczną polega na tym, że jest lepiej przyswajalna oraz bezbolesna w użyciu. Metoda została opracowana i wprowadzona do produkcji przez zespół pracujący pod kierunkiem mgr Z. Synowiedzkiego.

Za to osiągnięcie mgr Z. Synowiedzki i mgr Elsner zostali odznaczni III Nagrodą Państwową w dziale postępu technicznego, inni członkowie zespołu otrzymali Srebrne Krzyże Zasługi.

Tabletki penicylinowe — pod kierunkiem mgr Piskowskiego opracowano i przekazano do produkcji metodą otrzymywania tabletek.

Dekstran — ważny lek zastępczy krwi. Instytut Farmaceutyczny opracował metodę otrzymywania dekstranu odpowiadającego normom zagranicznym. Przy uruchomieniu produkcji metodą instytutową wyróżnił się inż. Mioduszewski.

Wyciąg wątrobowy — standaryzowany i mianowany. Bardzo ważny preparat przeciwnowotworowy zawierający witaminę B₁₂. Otrzymano wyciąg zawierający 10 gamma witaminy B₁₂ w 1 ml roztworu.

Chlorowodorek 2 — (N — benzylo — N — fenyl — amino — metylo) — imidazolin (Antistina). Jest to wybitny lek antialergiczny stosowany przy astmie, chorobach surowiczej, egzemie i in. Zespół pod kierunkiem inż. Buczkowskiego przystosował do wymagań technologicznych laboratoryjną metodę opracowaną pod kierunkiem prof. W. Polackowej na Politechnice Warsz. i uruchomił produkcję wspólnie z zespołem Warsz. Zakł. Farm. pod kierunkiem inż. Mleczko.

Kwas nikotynowy i izonikotynowy z pikoilin. — W oparciu o metody opracowane przez zespół prof. Świętosławskiego uruchomiono półtechnię produkcyjną. Pracami tymi kierował inż. Lewenstein.

4, 6-dwumetylo-2-p-amino-benzeno-sulfanylamino-pirymidyna (sulfametazyna)

Ważny lek z grupy sulfamidów mniej toksyczny od sulfatiazolu, stosowany w czerwonce, zgorzeli i schorzeniach wirusowych. Zespół pod kierunkiem inż. Smoleńskiego uruchamia w chwili obecnej produkcję.

Poważnym osiągnięciem jest również uruchomienie w ramach tej metody produkcji acetyloacetonu.

Kwas acetylo-salicylowy — poprawiono jakość otrzymywanego preparatu, odpowiada on obecnie wymaganiom farmakopei radzieckiej.

Wodorotlenek glinowy (Alusal) — opracowano pod kierunkiem inż. Smoleńskiego nową oryginalną metodę, za pomocą której otrzymuje się preparat dużej zdolności zobojętniania, o własnościach zgodnych całkowicie z wymogami F. R. i F. A.

Mertiolat — środek odkażający.

Glukozydy naparstnicy — wspólnie z KZF uruchomiono półtechnię.

Witamina C — w trakcie uruchomienia produkcji

Benadryl — przekazano do produkcji

Pirybenzamina

W ramach prac ważnych dla przemysłu opracowano i wprowadzono do produkcji nową oryginalną metodę otrzymywania

— N-metyloacetamidu, który pozwala na ampulkowanie do zastrzyków domięśniowych Luminal Acidum.

Poza w/w osiągnięciami I. F. zakończył szereg prac w skali laboratoryjnej dotyczących ważnych leków dotychczas importowanych z zagranicy. Prace nad tymi tematami będą prowadzone nadal w skali 1/4 i 1/2 technicznej, aż do uruchomienia nowych produkcji w przemyśle własnym.

W 1953 r. personel naukowo-techniczny I. F. przystąpił do sporządzania w oparciu o najświeższą, dostępną literaturę światową miesięcznego biuletynu omawiającego najważniejsze zagadnienia naukowe i ekonomiczne przemysłu farmaceutycznego i postępu nauki i techniki w dziedzinie środków leczniczych.

W r. 1953 pracownicy Instytutu Farmaceutycznego zgłosili i otrzymali następujące patenty:

1. inż. Smoleński, inż. Szczeciński, inż. Rausz — otrzymywanie chlorometyliny na etapie redukcji w reakcji Meerwein — Ponderfa.
2. Inż. Zawadzki — sposób wytwarzania kofeiny lub teofiliny.
3. Inż. Lewenstein, inż. Zawadzki — sposób wytwarzania N-etylopiperydiny.

KRONIKA ZAGRANICZNA

Chemiczna prasa angielska podaje przegląd osiągnięć radzieckiego przemysłu chemicznego w latach ostatnich ze specjalnym uwzględnieniem tych jego gałęzi, na których rozwój położony jest specjalny nacisk w bieżącej pięcioletce. W r. 1955 produkcja nawozów sztucznych przekroczy o 80% produkcję z r. 1950. Wydajność nawozów jest większa nie tylko dlatego, że są one produkowane w formie granulowanej, ale i dlatego, że zawierają 2—3 razy więcej czynników odżywczych niż normalny superfosfat. Np. superfosfat podwójny zawiera o 45% więcej P_2O_5 i jest dwa i pół raza bardziej stężony od normalnego. Oznacza to oszczędność na kosztach transportu i opakowania. W ZSRR rozwija się stale produkcja tzw. mikronawozów zawierających mangan, bor, cynk i inne pierwiastki w ilościach śladowych. W ostatnich latach notuje się poważne osiągnięcia w dziedzinie insektycydów i fungicydów, głównie syntetycznych preparatów zawierających fosfor, siarkę, rtęć, chlor i in. Są one produkowane i stosowane na szeroka skalę. Produkcja sody kałcowanej w r. 1955 przewyższy o 84% produkcję z r. 1950, sody kaustycznej — o 79%. W dziedzinie syntezy organicznej Związek Radziecki produkuje dziś wiele cennych typów kauczków, jedwabiu, wełny, skóry, alkoholi, cukrów, tłuszczów, barwników, środków lekarskich, witamin itp. Produkty syntetyczne otrzymywane są zarówno z surowców roślinnych i zwierzęcych, jak z węgla, ropy naftowej, gazu naturalnego, gazów przemysłowych, drewna, wody i powietrza. Produkcja kauczków syntetycznych z gazów przemysłu naftowego w okresie bieżącej pięcioletki osiągnęła potężny rozwój zarówno pod względem objętości produkcji jak i asortymentów; przewyższyła ona w r. 1955 produkcję z r. 1950 o 82%. Zastosowanie w tym celu produktów naftowych wpływa na zaoszczędzenie dużych ilości ziarna i kartofli zużywanych dotychczas do produkcji alkoholu. Wydajność produkcji syntetycznego alkoholu, nie tylko jako surowca dla kauczuku syntetycznego, wzrosła w ZSRR znacznie w latach ostatnich. Produkowane nowe włókna sztuczne o dużej wytrzymałości chemicznej posiadają większą odporność ogniową niż naturalny jedwab i wełna; produkcja ich w r. 1955 przewyższyła o 470% produkcję z r. 1950. Rozwinięto tu również produkcję organicznego szkła i klejów do łączenia metali, kamieni, szkła, drewna itd. Chemiccy radzieccy osiągnęli poważne wyniki przy otrzymywaniu silikonów, zarówno substancji podobnych do kauczuku i żywicy, jak pokostów, olejów smarowych, materiałów izolacyjnych itp. W zakresie tworzyw sztucznych wyprodukowano w ZSRR szereg materiałów o dużej odporności chemicznej i termicznej mogących zastępować metale niezależnie. Dla nauki i techniki duże znaczenie posiadają pewne żywice syntetyczne stanowiące doskonałe adsorbenty dla gazów i cieczy i stosowane w laboratoriach i zakładach przemysłowych w charakterze wymieniaczy jonowych. Produkcja leków o bardzo szerokim asortymencie stoi również wysoko w ZSRR. Stale wzrasta produkcja barwników do tkanin, farb drukarskich, odczynników chemicznych. Ostatnio produkuje się liczne barwniki do filmów kolorowych.

Czechosłowacka prasa techniczna podaje szczegóły o produkcji przez Zakłady „Servotekna“ w Pradze tworzywa „Faolit“. Produkcja została podjęta na zasadzie doświadczeń i w oparciu o pomoc Związku Radzieckiego, który dostarczył dokumentację i wskazówki przy opracowaniu procesu technologicznego. Faolit

4. Inż. Smoleński, inż. Szczeciński — sposób krystalizacji kwasu acetylo-salicylowego.
5. Inż. Walędzia, techn. Lipski — sposób przyrządzania leku przeciw pomorowi płacwa domowego.
6. Inż. Jaworska, inż. Lewenstein, inż. Życzynska — metoda otrzymywania pseudo — kumochinonu.
7. Dr Dahligowa — nowe preparaty do rentgenodiagnostyki.
8. Dr Dahligowa — nowa metoda otrzymywania azotanu 4-pirydonu.
9. Inż. Smoleński, mgr Pakuła — sposób otrzymywania wodorotlenku glinu.
10. Mgr Synowiedzki, mgr Króweżyński, mgr Kojer — przygotowanie wyciągów wątrobowych bogatych w witaminę B₁₂.

Plany na rok 1954 obejmują węższą tematykę pozwalającą tym samym na tworzenie większych zespołów, co niewątpliwie przyczyni się do szybszego realizowania opracowywanych tematów i pozwoli w krótszym czasie wprowadzić do produkcji wiele nowych leków.

W. G.

stanowi zasadniczo żywice fenolowo-formaldehidowe z napelniającami mineralnymi, którymi mogą być: azbest, grafit, piasek i in. W zależności od rodzaju żywicy i napelniaacza otrzymuje się różne typy tworzywa, np. Faolit A (z azbestem), Faolit T (z azbestem i grafitem). Faolit odznacza się specjalną odpornością chemiczną, a pod względem odporności termicznej przewyższa nawet polichlorek winylu. Wyroby z faolitu są łatwe do obróbki; płyty w stanie surowym są giętkie, łatwe do formowania i krójania. Hartowane płyty można pilować, skręcać, borować, frezować i w ogóle dowolnie obrabiać. W ZSRR od wielu już lat stosuje się wieże z faolitu o wysokości 8 m i średnicy 1 m do suszenia chloru kwasem siarkowym. Rurociągi do przesyłania HCl i H_2SO_4 o różnych stężeniach pracują lata w szeregu zakładów bez zakłóceń. Od wielu również lat stosowany jest z powodzeniem faolit na zbiorniki stężonego kwasu siarkowego i solnego. Niektóre rodzaje faolitu nadają się specjalnie do budowy chłodnic. Uruchomienie produkcji faolitu w Czechosłowacji unięależnia kraj od importu zagranicznych tworzyw i przyczyni się poważnie do zaoszczędzenia stali nierdzewnej i ołowiu. Żywice o pewnym określonym stopniu kondensacji są mieszane z napelniającami w gniotowniku, w którym przerabia się je na jednorodną masę. Następnie masa przechodzi do kalandrow. Ze względu na to, że polikondensacja zachodzi zarówno w gniotowniku jak i w kalandrach, konieczne jest ściśle obserwowanie temperatury w czasie obu procesów. Otrzymana w ten sposób masa może być stosowana bezpośrednio jako kit faolitowy, lub też przerabiana przez walcowanie, prasowanie lub natryskiwanie na inne produkty faolitowe, jak płyty, rury, krany itp.

Jak wiadomo przy produkcji sześcioclorocykloheksanu przez chlorowanie benzenu przy świetle słonecznym lub ultrafioletowym otrzymuje się mieszaninę izomerów, przy czym przeważa izomer α , a pożądaną izomer γ występuje w produkcie w ilości 10—15%. Stosowanie katalizatorów nie zdołało podwyższyć wydajności tego izomeru. Ostatnie wyniki badań (opatentowane pod nr B. P. 694.405) wykazały, że prowadzenie chlorowania przy monochromatycznym świetle zielonym może wpłynąć na 2- do 3-krotne podwyższenie wydajności izomeru γ . Jeśli dalsza praktyka potwierdzi te doświadczenia, będzie to miało podwójne znaczenie: (1) praktyczne — potaniecie insektycydu ze względu na zwiększenie stężenia pożądanego izomeru, (2) teoretyczne — rzucenia światła na rodzaj drgań różnych izomerów sześcioclorocykloheksanu. Należy się spodziewać, że w analogiczny sposób będzie można dojść do syntetyzowania tylko pożądanego izomeru różnych innych substancji organicznych i opracować nową metodę syntezy izomerów. W poszczególnym wypadku γ -sześcioclorocykloheksanu pożądanym źródłem promieniowania jest lampa wysyłająca zielone światło fluoryzujące, można jednak osiągnąć promieniowanie o właściwej długości fali przez zastosowanie filtrów do innego źródła światła. W opisie patentu podano przykład następujący. Około 1,5 kg chloru wprowadza się do ok. 4,5 kg benzenu i nasświetla promieniami o długości fali 4900—5800 Å. W czasie reakcji stosowane jest chłodzenie, aby temperatura nie przekroczyła 30 do 40°C. Po zakończeniu reakcji usuwa się nadmiar benzenu przez destylację. Produktem jest ok. 1,8 kg mieszaniny izomerów sześcioclorocykloheksanu, w której 30—50% stanowi izomer γ . Użycie zielonego światła

zapobiega również powstawaniu szeregu niepożądanych ubocznych produktów olejnych tworzących się przy zastosowaniu światła ultrafioletowego. W praktyce niemożliwe jest otrzymanie kompletnie monochromatycznego promieniowania bez śladów fal innych długości — obecność tych śladów jest jednak bez znaczenia.

*
* *

Nowoczesne procesy otrzymywania acetyleny, jak proces krakowania termicznego (Wulff), proces częściowego utleniania (Sasche), czy zastosowanie wyladowań elektrycznych (Schoch), dają produkt gazowy o zawartości jedynie 10% acetyleny; resztę stanowi głównie metan i wodór. Jednym z najtrudniejszych zadań każdego z tych procesów jest stężenie i oczyszczanie acetyleny. Ostatnio zaproponowano (E. Lynn i K. A. Kobe) ciekawy sposób bezpośredniego otrzymywania chłorku winylu (monomeru) z tych rozcieńczonych gazów. Potrzebny chlorowodor otrzymuje się wprost przez doprowadzanie chloru dla reakcji z wodorem obecnym w gazach. Reakcję inicjuje rozżarzony drut chromonikieliny. Wprowadzenie dostatecznej ilości chloru dla wytworzenia nadmiaru chlorowodoru w stosunku do ilości koniecznej do reakcji z acetylenem wpływa na powstanie w tym egzotermicznym procesie dostatecznej ilości ciepła, aby umożliwić pirolizę części obecnego w gazach metanu na dodatkowe 2–3% acetyleny. Konwersję acetyleny i chlorowodoru do chłorku winylu przyspiesza zastosowanie katalizatora kompleksowego: chlorek rtęciowy — chlorek barowy osadzone na węglu aktywowanym. Ujemnie na aktywność katalizatora wpływa obecność powstających tu wyższych merkaptanów, należy je więc usuwać z procesu. W ten sposób udaje się przeprowadzić prawie całą ilość acetyleny w gazach w dostatecznie czysty i aktywny chlorek winylu. Próby przeprowadzane na skalę półtechniczną z gazami z procesu Schoch i aby upodobnić produkt gazowy do produktu z innych procesów dodawano niewielkie ilości CO, co jednak nie wpływało na wyniki. Proces jest ekonomiczny, a także nie zachodzi w nim miejscowe przegrzewanie mogące powodować sublimację i stratę aktywności katalizatora. Wadą procesu jest konieczność operowania wielkimi ilościami gazów na jednostkę wagi chłorku winylu. Jest nadzieja, że uda się usunąć tę niedogodność przez zastosowanie adsorpcji na węglu aktywowanym lub ekstrakcji za pomocą rozpuszczalników organicznych.

*
* *

Opracowano nowy proces oddzielania i oczyszczania substancji przez sublimację w próżni. Oparto się tutaj na doświadczeniach uzyskanych przy stosowaniu osuszania roztworów ze stanu ich zamrożenia (liofilizacji) do produktów biologicznych, szczepionek, plazmy krwi. Nowy proces jest już stosowany np. do oczyszczania kwasu salicylowego w ilościach wielu ton dziennie. Wyzyskano tu zjawisko, że niektóre substancje w temperaturach niższych od ich punktu topnienia mogą się ulatniać bezpośrednio

ze stanu stałego. Proces ten, znany od dawna w laboratoriach, był już stosowany na skalę przemysłową przy otrzymywaniu czystego magnezu. Brykiety uformowane z żelazo-krzemu z dolomitą ogrzewa się w zamkniętej retortie przy ciśnieniu poniżej 1 mm Hg. Magnez sublimuje i osiada na ściankach u wyjścia retorty. Proces oczyszczania produktów przez sublimację w próżni prowadzi się umieszczając surowy produkt w zamkniętym zbiorniku zaopatrzonym w płaszcz grzejny. Przez odpowiednią regulację ciśnienia i temperatury osiąga się sublimację poszczególnych składników zawartych w zbiorniku. W pewnych wypadkach sublimuje produkt oczyszczany, w innych — ulatniają się zanieczyszczenia pozostawiając czysty produkt w zbiorniku. Surowy kwas salicylowy zawiera między innymi zanieczyszczenia fenol i nietłoczne substancje nieorganiczne. Poddawany jest on ogrzewaniu pod ciśnieniem kilkuset mikronów przy stałym mieszaniu. Czysty chemicznie kwas salicylowy sublimuje, fenol ulatnia się — oba produkty wychodzą z reaktora w kierunku systemu pomp. Kwas salicylowy osiada na ściankach-kondensatora zaopatrzonego w płaszcz wodny, pary fenolu skraplają się w chłodnicy, a składniki nieorganiczne pozostają w popiele w reaktorze. Czysty kwas salicylowy zeszkrobywany mechanicznie ze ścianek kondensatora w miarę osiadania spada do wielkiego zbiornika. Budowa aparatury i zestaw poszczególnych jej elementów, a zwłaszcza budowa kondensatorów uzależnione są od tego, czy chcemy regenerować produkty uboczne, czy pozwalamy im się ulatniać. Chociaż sublimację próżniową można stosować tylko do niektórych substancji, pozwala ona na otrzymywanie ich w stanie wyjątkowej czystości. Metoda jest zarazem przydatna w tych wypadkach, gdy chodzi o uniknięcie w produkcie zanieczyszczeń pochodzących z powietrza lub innych gazów.

*
* *

Poza zastosowaniem w medycynie wzrasta obecnie zainteresowanie antybiotykami jako produktami mogącymi odegrać dużą rolę w ochronie roślin i przy odżywianiu zwierząt domowych. Oczywiście przeciw stosowaniu antybiotyków otrzymanych w taki sposób jak penicylina czy aureomycyna przemawia przede wszystkim koszt ich otrzymania. Badania jednak wykazały, że antybiotyki nie są toksyczne dla organizmów roślinnych. Wyodrębniono ostatnio szereg antybiotyków specjalnie skutecznych przeciw chorobom roślin, mogą one być asymilowane przez tkanki roślinne i powodować ich uodpornienie na szereg chorób. Niektóre z tych antybiotyków są w pewnych warunkach trwałe w pewnych glebach i jeśli w takiej glebie znajdowała się pleśń produkująca dany antybiotyk, można by mieć stałe zasilanie roślin w środek zapobiegający chorobom. Badania wykazały również, że aureomycyna wykazuje w bardzo niskich stężeniach działanie bakteriobójcze. Np. przechowywanie ryb w lodzie z dodatkiem aureomycyny (w ilości 1 cz. na milion cz. lodu) stanowi praktyczny środek do znacznie dłuższego przechowywania ich w stanie świeżym.

OTWARCIE KURSU GAZOWNIKÓW NOT W WARSZAWIE

Dnia 19 stycznia 1954 r. Naczelny Dyrektor Centralnego Zarządu Gazownictwa inż. A. Epstein dokonał otwarcia kursu, zorganizowanego przez Stowarzyszenie Naukowców i Techników Sanitarnych, Ogrzewników i Gazowników dla umożliwienia technikom zatrudnionym w gazownictwie uzyskania stopnia inżyniera.

W przemówieniu swym dyr. Epsztajn podkreślił różnice, jakie zachodzą między gazownictwem z okresu międzywojennego a gazownictwem po roku 1945, podkreślił cele i zadania kursu oraz obowiązki, jakie stoją przed gazownikami w związku z rozwojem gazownictwa w myśl zadań IX Plenum KC PZPR.

Następnie wygłoszono 3 wykłady programowe. Kurs ma charakter korespondencyjny, trwać będzie 10 miesięcy. W tym czasie co 6 tygodni odbywać się będą wykłady dodatkowe i konsultacje.

Na kurs zgłosiło się 42 kandydatów.

Pamięci mgr inż. Stanisława Weina

Technika polska, a w szczególności przemysł chemiczny poniosły ciężką i niepowetowaną stratę: dnia 7 listopada ub. r. po długich a ciężkich cierpieniach odszedł od nas nieodżałowanej pamięci mgr inż. Stanisław Wein, Naczelnny Inżynier Biura Projektów i Studiów Przemysłu Chemicznego „Biprochem” w Gliwicach.

Urodzony 20 grudnia 1902 r. w Stanisławowie, ukończył studia na Wydziale Mechanicznym Politechniki Lwowskiej w roku 1929. Jeszcze przed ukończeniem studiów został powołany przez prof. R. Witkiewicza do prac projektowych przy budowie nowego laboratorium maszynowego Politechniki. Bezpośrednio po studiach rozpoczął pracę zawodową w Fabryce Związków Azotowych w Tarnowie jako konstruktor, a następnie kierownik oddziału konstrukcyjnego. Owocem tego okresu pracy inż. Weina jest szereg wybudowanych instalacji jak: instalacja dla produkcji krystalicznego siarczanu amonu, rozbudowa instalacji saletry wapniowej, aparatura produkcyjna sztucznych wosków, chłorokauczuku, centrala chłodnicza (1 mil. Kcal/godz i 750 tys. Kcal/godz) stacja sprężania wodoru, instalacja skraplania chloru — że wymienimy tylko najważniejsze.

W r. 1938 obejmuje zmarły inż. Wein kierownictwo biura budowy aparatury chemicznej w krakowskiej fabryce S. A. L. Zieleniewski i pozostaje na tym stanowisku do wybuchu drugiej wojny światowej.

W tym okresie opracował mgr inż. Wein projekty rozbudowy piecowni w fabryce kwasu siarkowego w Toruniu, stacji wyparnej dla cukrowni w Przeworsku oraz szereg urządzeń specjalnych dla Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu, Z.F.Z.A. w Chorzowie, „Boruty” i in.

W okresie wojennym pracował inż. Wein jako konstruktor w Fabryce Lokomotyw w Chrzanowie, gdzie wykonał kilka projektów kotłów do lokomotyw, maszynę do cynkowych odlewów ciśnieniowych, żuraw obrotowy wolnostojący oraz stację generatorów gazowych własnego typu.

Aresztowany przez Gestapo w marcu 1943 r. przebywał najpierw 3 miesiące w obozie śledczym w Mysłowicach, po czym przewieziony został do obozu koncentracyjnego w Oświęcimiu. Na skutek specjalnych starań zwolniony został z obozu 30 grudnia 1943 r.

Po oswobodzeniu Chrzanowa przez Armię Radziecką stanął natychmiast do pracy nad uruchomieniem fabryki lokomotyw. W czerwcu 1945 r. został powołany na stanowisko głównego inżyniera w „Głównym Biurze Inwestycji i Odbudowy” w Gliwicach, które następnie przemienione zostało na „Przedsiębiorstwo Konstrukcji Aparatury Chemicznej „PEKACHEM” i wreszcie „Biuro Projektów i Studiów Przemysłu Chemicznego BIPROCHEM”. W Biprochemie pracował zmarły inż. Wein do końca życia na stanowisku naczelnego inżyniera i pierwszego zastępcy dyrektora. Ostatni ten okres życia zbiega się z odbudową zniszczonych zawieruchą wojenną fabryk w okresie planu 3-letniego i budową nowego wielkiego przemysłu chemicznego zapoczątkowaną w pierwszej 6-lacie.

W tym też okresie należy zanotować najbardziej płodną i owocną pracę Zmarłego. Z licznych prac wymienimy produkcję siarczanu amonu, saletry wapniowej, azotanu amonu, saletraku, saletry amonowej, sodowej, kwasu chlorosulfonowego.

Mgr inż. Wein ogłosił drukiem w szeregu pism technicznych następujące prace:

„Nowa metoda oznaczania wydajności spalania amoniaku”, „O sposobie otrzymywania dużych powierzchni styku cieczy i gazów”, „Rozwój konstrukcji parowników dla układów chłodniczych”, „Wpływ grubości i przewodnictwa materiału na wartość współczynnika wymiany ciepła”, „Sposób obliczania minimum kosztów zakładowych urządzeń dla pośredniego chłodzenia”, „Otrzymywanie azotanu amonu” (praca ta została również przetłumaczona na język czeski).

W wydawnictwach książkowych ukazał się również szereg prac mgr inż. Weina, jak:

„Instalacje wodociągowe i gazowe cz. I”, „Instalacje wodociągowe i gazowe cz. II A”, „Wymienniki ciepła” (Chemia i Technika tom V, 1950), „Hydraulika dla konstruktorów aparatury” (skrypt dla kursu st. konstruktorów „BIPROCHEM”).

W styczniu 1953 r. rozpoczął mgr inż. Wein opracowanie rozdziału pt. „Technologia soli azotowych” do pracy zbiorowej pod redakcją prof. Wł. Bobrownickiego. Ciężka choroba nie pozwoliła Mu już pracy tej do końca.

Poza zajęciami zawodowymi poświęcał Zmarły dużo czasu i uwagi pracy pedagogicznej.

Jeszcze jako student politechniki był w latach 1926 do 1929 asystentem przy katedrze Pomiarów Maszynowych na Politechnice Lwowskiej.

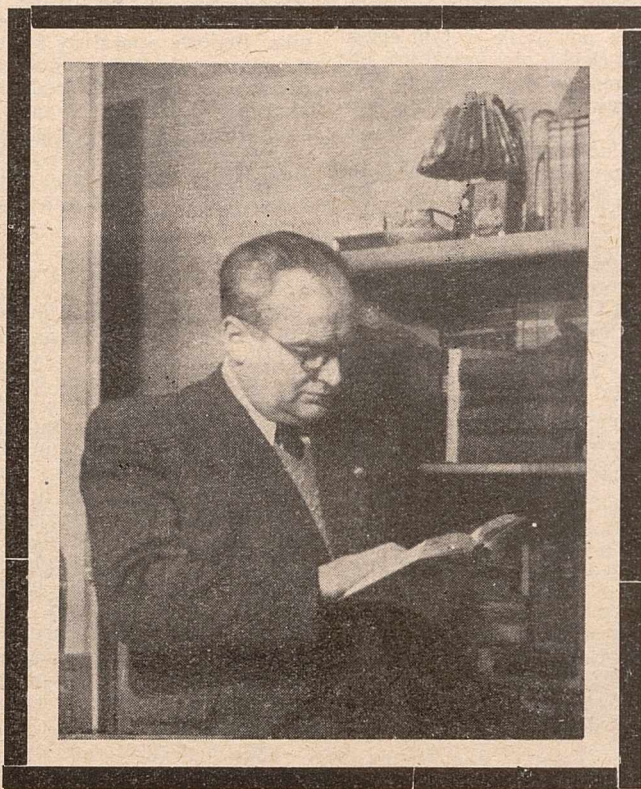
W r. 1936 wykladał na kursach dokształcających dla robotników Fabryki Związków Azotowych w Tarnowie. W r. 1938 wykladał na kursach samochodowych. W r. 1946 był adiunktem przy Katedrze Teorii Maszyn Ciepłych na Politechnice Śląskiej. W r. 1951 wykladał na kursach dokształcających „BIPROCHEM”, a w r. 1952 prowadził na Politechnice Śląskiej wykłady pt. „Wybrane Działy Konstrukcji Aparatury Chemicznej.”

9 lutego 1953 r. Senat Politechniki Gdańskiej zatwierdził uchwałę Rady Wydziału Chemicznego powołującą mgr inż. Weina na Katedrę Maszynoznawstwa Chemicznego. Postępująca szybko mi krokami ciężka choroba nie pozwoliła Mu już na objęcie tej katedry.

Za zasługi położone w odbudowie i rozbudowie przemysłu chemicznego Rząd Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej odznaczył Zmarłego mgr inż. Weina w r. 1952 Złotym Krzyżem Zasługi, a w roku 1953 zespołową Nagrodą Państwową za wykonanie instalacji technicznej kwasu azotowego metodą ciśnieniową.

Odszedł od nas przedwcześnie człowiek prawy, kochany i podziwiany przez podwładnych, poważany i szanowany przez przełożonych, człowiek wielkiej wiedzy i doświadczenia, przełożony sprawiedliwy ale i wyrozumiały, wzór dla młodzieży jak należy pojmować obowiązki względem Ojczyzny.

W głębokiej żałobie chylimy czoła nad Jego mogiłą. Cześć Jego pamięci!



I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

30 W 661.183.123.004.14 25 — 2,54

Zastosowanie żywicznych wymienników jonowych (ciąg dalszy z Nr 6) „Les resines échangeuses d'ions.” Industr. Plastiques mod. (Paris), miesięc., t. 4, Nr 8, wrześ.-paźdz. 52, s. 49; A4, 2 str. 2 fot., 7 poz. bibl. — Opisano zastosowanie anionitów i kationitów do oczyszczania wody i soku buraczanego w przemyśle cukrowniczym, oraz w analizie chemicznej do rozdzielania metali ziem rzadkich. Zwrócono uwagę na stosowanie żywicy jako katalizatora przy pewnych reakcjach chemicznych, np. przy hydrolizie i estryfikacji, i jako stabilizatora przy otrzymywaniu zoli koloidalnych.

31 W 621.191.2:620.197.3 25 — 2,54

Evans U. R.: **Inhibicja korozji.** „Inhibition of corrosion”. Chem. a. Industry, Nr 22, maj 53, s. 530; A4, 4 str., 1 rys., 25 poz. bibl. — Działanie tlenu na metale w powietrzu (ochronna warstwa) i w cieczach (przechodzenie jonów do roztworu). Mechanizm korozji w cieczach, wpływ jonów chlorowych, działanie inhibitorów (tworzenie warstewek tlenkowych pod wpływem wodorotlenków, octanów i węglanów sodowych, oraz warstewek mieszaných — tlenkowo-fosforanowych — pod wpływem fosforanu sodowego). Wpływ O_2 w cieczy na odporność warstewki (przy inhibitorach fosforanowych). Omówienie inhibitorów utleniających (chromiany, azotany) bez obecności tlenu, katodowych (węglan wapniowy, obecny w wodach twardych) i organicznych (benzoesan sodowy).

32 W 54:92(47) 25 — 2,54

Kazanski B. A., Insmiejanow A. N., Plate A. F. (Moskwa): **Drogi rozwoju prac członka akademii N. D. Zielińskiego.** „Puti raz-witija rabot akademika N. D. Zielinskogo.” Usp. Chim., t. 20, Nr 1, stycz.-luty 51, s. 18; B5, 35 str., 1 fot., 181 poz. bibl. — Podano krótki przegląd najważniejszych osiągnięć szkoły chemicznej Zielińskiego w okresie władzy radzieckiej: 1) Synteza węglowodorów — zsyntetyzowano kilkadziesiąt węglowodorów należących do rozmaitych grup, oznaczono ich własności fizyko-chemiczne i optyczne, 2) Przemiany jednych węglowodorów w inne: a) procesy przebiegające z wydzieleniem bądź przyłączeniem wodoru, b) procesy izomeryzacji węglowodorów przebiegające bez zmiany elementarnego składu cząsteczki. 3) Badania nad pochodzeniem ropy naftowej. Dostarczono nowych dowodów potwierdzających teorię organicznego pochodzenia ropy naftowej, 4) Katalityczne przemiany układów heterocyklicznych, 5) Katalityczne przemiany związków siarki, 6) Badania w dziedzinie chemii białka. Studia nad budową szkieletu cząsteczki białka i nad własnościami i rolą grup funkcjonalnych.

33 W 539.155.1 25 — 2,54

Ożikow E. P. (Chimiczeskij otdiel Dalniewostocznowo filiala Akademii Nauk SSSR): **Liczba izotopów jako funkcja ciężarów atomowych pierwiastków.** „Cislo izotopow kak funkcia atomnych wiesow elementow.” Z. obszcz. Chim., t. 23, Nr 1, stycz. 53, s. 3; B5, 4 str., 4 tabl., 11 poz. bibl. — Wykazano, iż możliwa liczba izotopów w periodach jest funkcją średnich różnic ciężarów atomowych pierwiastków. Obalono poza tym idealistyczny dowód burzącej nauki o niepoznawalności możliwej liczby izotopów i o niezależności jej od periodycznego układu pierwiastków D. I. Mendelejewa.

34 W 518.3:541.123.5:66.048.37 25 — 2,54

Pfeiffer P. (Industrial Maatschappij Activit N. V. Amsterdam): **Graficzna metoda obliczania kolumn do wymienników jonowych.** „A graphical method for calculating ion exchange columns.” Chem. Engng. Science, t. 2, Nr 2, kw. 53, s. 45; B5, 8 str., 3 rys., 3 wykr., 6 poz. bibl. — Metoda jest oparta na wykresach równowagi układu elektrolit-wymiennik jonowy (analogicznie do wykresów destylacyjnych równowagi ciecz-para). Omówiono procesy wymiany jonów przez porównanie z odp. procesami destylacyjnymi (wymiana jonów przez okresowe wytrąsanie z wymiennikiem — destylacja okresowa; teoretyczny model procesu ciągłej wymiany przeciwprądowej — destylacja przeciwprądowa

ciągła). Metoda obliczania typowej kolumny perkolacyjnej prowadzi do typowego wykresu Mc Cabe.

III. CHEMIA ORGANICZNA

35 W 66.093.8:547.458.84 25 — 2,54

Desforges J.: **Hydroliza drewna metoda A. Hareng.** „L'hydrolyse du bois par le procédé A. Hareng.” Chimie et Ind., t. 67, Nr 5, maj 52, s. 753; A4, 8 str., 3 rys., 2 wykr. — Przegląd stosowanych metod (kwasy rozcieńczone i nieorganiczne, stężone), wydajności, opłacalność. Omówienie metody Hareng: polega ona na prowadzeniu procesu hydrolizy i dyfuzji ciągłej za pomocą kwasu solnego 33%, w obecności gazowego chlorowodoru, w wieży o odp. konstrukcji, zapewniającej ruch drewna. Proces zachodzi w normalnej temperaturze, pod normalnym ciśnieniem. Opisano kolejne etapy produkcji i stosowaną aparaturę. Metoda jest opłacalna przy przerobie 6 ton drewna/dobę.

36 W 547.458.81:541.64:542.951.1 25 — 2,54

Staudinger H., Döhle W. Staatl. Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg u. Br): **Przekształcanie celulozy surowej w merceryzowaną.** 375. Publikacja o związkach wielkocząsteczkowych. 109. Publikacja o celulozie. „Der Übergang von nativan in mercerisierte Cellulose. 375. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 109. Mitteilung über Cellulose.” Makromol. Chem., t. 9, Nr 2, luty 53, s. 190; A5, 3 str., 3 tabl., 3 poz. bibl. — Zbadano proces przejścia celulozy surowej w merceryzowaną pod wpływem działania roztworów ługu sodowego o różnych stężeniach, przez oznaczenie szybkości reakcji acetylowania za pomocą bezwodnika octowego w pirydynie, oraz oznaczanie liczby nitrowania. Stwierdzono, że merceryzacja celulozy zachodzi dopiero pod działaniem przynajmniej 10% roztworu ługu sodowego.

37 W 542.951:546.226.131—35 25 — 2,54

Erdos J. (Forschungslabor. für org. Chemie der TH, Mexico, DF.): **Doświadczenia z estryfikacją za pomocą kwasu chlorosulfonowego.** „Erfahrungen in der Veresterung mit Chlorsulfonsäure.” Angew. Chem., t. 63, Nr 14, lip. 51, s. 329; A4, 2 str., 1 rys., 1 wykr., 3 tabl., 11 poz. bibl. — Wykazano, że kwas chlorosulfonowy okazał się znakomitą substancją, katalizującą reakcję estryfikacji, szczególnie w fazie gazowej. Opisano doświadczenia z 23 estrami różnych kwasów organicznych i alkoholi. Podano metodykę pracy oraz schemat aparatury.

38 W 661.728.82 25 — 2,54

Malm C. J., Barkey K. T., May D. C. (Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y.): **Wstępne przygotowanie celulozy na działanie kwasem octowym.** „Treatment of cellulose prior to acetylation.” Industr. Engng. Chem., t. 44, Nr 12, grud. 52, s. 2904; A4, 5 str., 3 wykr., 15 tabl., 8 poz. bibl. — Opisano sposób otrzymywania octanu celulozy przez działanie bezwodnika octowego, z zastosowaniem kwasu siarkowego jako katalizatora i kwasu octowego jako rozpuszczalnika. Przeprowadzono badania celem ustalenia warunków największej aktywności celulozy i najlepszego działania katalizatora. Stwierdzono, że najważniejszym warunkiem otrzymywania pożądanego dla celów handlowych octanu celulozy jest skrócenie łańcucha, które musi nastąpić przed estryfikacją. Redukcja długości łańcucha zależy od temperatury, ilości zaadsorbowanego kwasu siarkowego i zawartości wilgoci.

39 W 547.728.2:547.544 25 — 2,54

W. Bauer L., Baxter J. N., Cymerman J. (University of Sydney): **Kilka nowych arylosulfonianów amin.** „Some new amino arylsulfonates.” J. chem. Soc., marz. 53, s. 1184; B5, 1 str., 1 tabl., 4 poz. bibl. — Podano wykaz otrzymywanych zwykłymi metodami nowych arylosulfonianów i chlorowodorów amin. Podano również metodę otrzymywania 2,2'-azoksydubenzo-furanu metodą redukcji 2-nitrodubenzo-furanu cynkiem i chlorkiem wapnia, oraz p,p'-dwufenylosulfonyloazoksybenzeny z p-nitrodwufenylosulfonu, zredukowanego chlorkiem cynowym i kwasem solnym.

Chemia Organiczna

40 W 547.826—298.61.04:615.724.8—07:545.83 25 — 2,54

Ludy-Tenger F.: **Próby mikrochemicznego identyfikowania szeregu pochodnych pirydyny.** „Versuche zur mikrochemischen Identifizierung einiger Pyridinderivate.“ Pharm. Acta Helv. (Zürich), miesięc., t. 28, Nr 1, stycz. 53, s. 22; B5, 6,5 str., 8 fot., 8 poz. bibl. — Podano mikrochemiczne sposoby badania: amidu kwasu nikotynowego, kwasu nikotynowego i izonikotynowego oraz hydrazidu kwasu izonikotynowego, przy pomocy odczynnika „Bi I 1,5”) którego skład również podano). Rimiton daje charakterystyczne reakcje z różnymi aldehydami.

41 W 615.75:547.821.09 25 — 2,54

Gilman H., Erward J. T. (Trinity College, Dublin, Ireland): **Badania nad otrzymywaniem środków antymalarycznych z pirydyny.** „Studies in the preparation of antimalarials from pyridine.“ Can. J. Chem. (Ottawa), miesięc., t. 31, Nr 4, kw. 53, s. 457; B5, 11 str., 27 poz. bibl. — Przez wprowadzenie grup arylowych z atomem litu do pirydyny, przy utlenianym działaniu powietrza otrzymać można z dobrą wydajnością 2-arylopirydynę, która z łatwością utlenia się do tlenku N-2-arylopirydyny. Ze związku tego otrzymać można 2-arylo-4-6-chloropirydynę. Z 2-arylopirydyny otrzymać można 2,6-dwuarylopirydynę, jednakże z niską wydajnością. Z trzech różnych 2-arylopirydyn otrzymano środki lecznicze przeciwko malarii.

42 W 547.313.79 25 — 2,54

Christens N.P.K., Sorensen N. A. (Institut for Organisk Kjemi, Norges Tekniske, Høgskole, Trondheim, Norway): **Badania nad przystaniem. V Budowa zamenu.** „Studies related to pristane. V. The constitution of zamene.“ Acta chem. scand., t. 5, Nr 5, 51, s. 751; B5, 5 str., 1 rys., 1 tabl., 16 poz. bibl. — Dwa węglowodory: przistan a następnie zamen, zostały wyizolowane z rybiego oleju. W pracy powyższej podane są metody oczyszczania tych związków oraz opisane badania nad budową zamenu. Stwierdzono, na podstawie produktów degradacji, że zamen jest 2,6,10,14-czterometylopentadek-1-enem.

43 W 547.822.3.07 25 — 2,54

Barltrop J. A., Taylor P. A. H. (The Dyson Perrins Laboratory, Oxford): **Nowa technika redukcji pewnych heterocyklicznych metylojodków.** „A new technique for the reduction of certain heterocyclic methiodides.“ J. chem. Soc., stycz. 51, s. 108; B5, 2 str., 1 poz. bibl. — Opracowano metodę otrzymywania prostych i wielopierścieniowych pochodnych 1-alkilo-piperidyny. Polega ona na redukcji niklem Raney'a czwartorzędowych soli piperidyny w obecności zasad, np. dwuetyloaminy. Wydajności dobre. Metylosiarczany nie są dobrymi substratami reakcji ze względu na możliwość dalszego metylowania uwodornionych pierścieni jonem metylosiarczanowym.

44 W 541.127.1:547.263.09:547.284.3.07 25 — 2,54

Cohen M., Westheimer F. H. (The University of Chicago, Chicago, Ill.): **Utlennianie alkoholu izopropylowego kwasem chromowym w 86,5% roztworze kwasu octowego. Chemiajonu chlorochromowego.** „The chromic acid oxidation of isopropyl alcohol in 86,5% acetic acid solution. The chemistry of the chlorochromate ion.“ J. amer. chem. Soc. t. 74, Nr 17, wrześ., 52, s. 4387; A4, 5 str., 3 wykr., 4 tabl., 19 poz. bibl. — Utlennianie alkoholu izopropylowego do acetonu kwasem chromowym w stężonych roztworach wodnych kwasu octowego przebiega ze znaczną szybkością już w temp. 0°C. Szybkość reakcji jest tym większa, im bardziej stężony jest roztwór kwasu octowego. Jon Cl^- powoduje znaczne zmniejszenie szybkości reakcji. Na podstawie pomiarów kinetycznych i spektrofotometrycznych stwierdzono, że w badanym układzie powstaje jon ClCrO_3^- , który posiada stosunkowo słabe własności utleniające w opisanej reakcji.

45 W 547.962.4.03 25 — 2,54

Blum J. J. (The Naval Medical Research Institute, Bethesda, Maryland): **Rozpad miozyny przy wysokich wartościach pH.** „The disaggregation of myosin at high pH.“ Arch. Biochem., t. 43, Nr 1, marz. 53, s. 176; A5, 4 str., 1 tabl., 8 poz. bibl. — Przy pH = 9.0 i wyższych miozyna ulega rozpadowi. Czystość ATP-azy wzrasta odwracalnie razem ze wzrostem pH, aż do pH = 9.0. Przy pH = 10.0 i wyżej czynność ATP-azy zostaje nieodwracalnie zniszczona. Wydużenie się cząstek miozyny po dodaniu ATP następowało nawet po dezintegracji przy pH = 9 wobec czego nieodwracalna utrata czynności ATP-azy przy pH = 10.0 nie może być tylko przyczyną samej dezintegracji.

46 W 547.435.07:547.233.4 25 — 2,54

Sackur O.: **O nowej metodzie otrzymywania czwartorzędowych soli amonowych.** „Sur une nouvelle methode de preparation de sels d'ammonium quaternaire.“ Bull. Soc. chim. Fr., Nr 7—8, lip.-sierp. 52, s. 796; A4, 1 str., 4 poz. bibl. — Podano metodę otrzymywania czwartorzędowych soli amonowych z chlorku lub bromku amoniowego działaniem tlenu etylenu. Otrzymano szereg nieorganicznych i organicznych soli cholin.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

47 W 543.845:546.22.04 25 — 2,54

Karżawina Je. A.: **Oznaczanie organicznych związków siarki w gazie wodnym.** „Opriedelenje organiczeskich siernistych sojedinenij w wodianom gazie.“ Zawod. Lab. t. 14, Nr 1, stycz., 48, s. 16; B5, 7,5 str., 3 rys., 1 wykr., 7 poz. bibl. Wskutek różnorodności organicznych związków siarki, mogących się znajdować w gazie wodnym, i braku indywidualnych czułych i dostatecznie specyficznych reakcji, praktycznie oznacza się sumaryczną zawartość wszystkich związków siarki. Najbardziej dogodną i pewną jest metoda spalania gazu i pochłaniania powstającego SO_2 za pomocą różnych roztworów (metoda Drehschmidta). Po utlenieniu utworzonych siarczynów do siarczanów można, w zależności od stężenia, oznaczać je metodą wagową, objętościową, nefelometryczną lub kolorymetryczną. Stwierdzono, że dla oznaczania dużych stężeń związków siarki w gazie wodnym najbardziej odpowiednią jest metoda objętościowa, z odmiareczkowaniem nadmiaru 0,025—0,1n lugu bezpośrednio w pochłaniaczu, w którym zachodziło pochłanianie SO_2 . Dla oznaczenia śladów związku siarki (1—2 mg/lm³) najbardziej odpowiednia jest metoda nefelometryczna, stosująca siarczan baru lub ołowiu, pozwalająca oznaczać 0,003 mg siarki siarczanowej w 25 ml roztworu. W rezultacie badań, uwzględniających stężenie środka pochłaniającego, pH oraz ilość chlorku amonowego podczas strącania siarczanu barowego i czas potrzebny do dojrzewania zawiesiny siarczanu barowego, opracowano optymalne warunki oznaczania związków siarki sposobem nefelometrycznym. Podano aparat do przeprowadzania oznaczania sposobem objętościowym, schemat nefelometru oraz typ palnika, zapewniającego trwałe spalanie i uniknięcie strat siarki.

48 W 541.123.5:546.3—1.04 25 — 2,54

Lurje Ju. Ju., Filipowa N. A. (Gosudarstwiennyj institut cwietynych metallow): **Zastosowanie organolitów w chemii analitycznej. Wymiana anionowa.** „Primienjenje organolitow w analiticeskoj chimii. Anionnyj obmien.“ Zawod. Lab., t. 14, Nr 2, luty 48, s. 165; B5, 7,5 str., 6 wykr., 6 tabl., 5 poz. bibl. — 1/I Zbadano zachowanie się nadmanganianu w odniesieniu do anionitu. Stwierdzono, że mangan w kwaśnym roztworze redukuje się do dwuwartościowego i w postaci Mn^{+2} przechodzi do przesączu; w roztworach obojętnym i alkalicznym redukcja przebiega do czterowartościowego, przy czym MnO_2 osadza się na ziarnach anionitu i usuwa się kwasem siarkowym. 2) Jon chromianowy pochłania się ilościowo anionitem z roztworu, pH którego leży w granicach 1—12. 3) Opracowano warunki rozdzielania jonu chromianowego od niklu w środowisku amoniakalnym, przy stosunku Ni:Cr = 60:1. 4) Przystudiowanie rozdzielania w obecności substancji kompleksotwórczych wykazało możliwość zastosowania tej zasady do wymiany anionowej. 5) Bizmut w obecności rodanku lub jodku pochłania się zarówno w kwaśnym, jak i w amoniakalnym roztworze. 6) Antymon w obecności jodku dobrze pochłania się tylko w roztworze kwaśnym. W środowisku amoniakalnym pochłania się tylko 25% antymonu. 7) Opracowano warunki oddzielania bizmutu od miedzi w roztworze amoniakalnym, w obecności rodanku lub jodku, dla stosunku Cu:Bi = 250:1. 8) Cynę pochłania się w obecności kwasu szczawowego z roztworu kwasu solnego. Oddzielenie antymonu od cyny w podanych warunkach nie przebiega, ponieważ częściowo zachodzi również pochłanianie antymonu. Przeprowadzono badania z anionitem guanidynowym.

49 W 545.8:547.918:615.711.5—07 25 — 2,54

Neuwald F., Diekmann A. (Lab. für Arzneimittelforschung und Arzneimittelforschung, Hamburg): **Chemiczne oznaczanie wartości preparatów zawierających Digitalis i glikozydy nasercowe.** „Chemische Wertbestimmung von Digitalischogen und herzwirkenden Glykosiden.“ Arch. Pharm. (Weinheim), t. 285, Nr 1, stycz. 52, s. 19; A5, 3 str., 2 tabl., 4 poz. bibl. — Opracowano nową metodę oznaczania glikozydów nasercowych w liściach Digitalis, polegającą na kolejnych ekstrakcjach: wodnej i następnie z wyciągu wodnego chloroformowej. Po odparowaniu, oznacza się su-

Chemia Analityczna

czą masę. Można również oznaczać fotometrycznie jako pikryniany.

50 W 545.33:546.3—1.04 25 — 2,54

Chlopkin N. Ja.: **Polarograficzne oznaczanie aerozoli metali w powietrzu.** „Polarograficeskoe opredielenie aerozolej mietalłow w woźduchie.” Zawod. Łab. t. 14, Nr 2, luty 48, s. 156; B5, 2,5 str., 1 wykr., 3 poz. bibl. — Stwierdzono możliwość stosowania metody polarograficznej do oznaczania małych stężeń metali w powietrzu. Ustalono, że 30%-owy roztwór chlorku wapniowego jest b. odpowiednim roztworem podstawowym, pozwalającym przeprowadzać polarograficzne oznaczenie bizmutu, ołowiu, miedzi, kadmu, cynku i manganu bez uprzedniego rozdzielania. Do pochłaniania substancji stosuje się czystą watę hygroskopijną. Zatrzymany pył metaliczny rozpuszcza się w kwasie azotowym. Po dwukrotnym odparowaniu roztworu do sucha i przepaźeniu rozpuszcza się w kwasie solnym, odparowuje do sucha, pozostałość po odparowaniu ekstrahuje ściśle odmierzoną ilością 30%-owego roztworu chlorku wapniowego i polarografuje.

51 W 545.81:545.83:546.161.04 25 — 2,54

Hunter G. J., Mac Nulty B. J., Terry E. A. (Ministry of Supply, London): **Oznaczanie mikrogramowych ilości fluorków. I. Użycie kompleksu glin-hematoksyliny.** „The determination of microgram quantities of fluoride. I. The use of the aluminium — haematocoxylin complex. Anal. chim. Acta, t. 8, Nr 4, kw. 53, s. 351; B5, 18 str., 4 wykr., 8 tabl., 27 poz. bibl. — Opisano nową metodę kolorymetryczną oznaczania małych ilości fluorków. Fluor oddestylowuje się z próbki, jako kwas wodorofluorowy do odbiornika, zawierającego barwny kompleks glinowo-hematoksylinowy. Częściowe odbarwienie roztworu przez związek fluoru jest miarą zawartości fluoru w próbce. Oznaczanie wykonywano spektrofotometrycznie. Możnaść oznaczania 0,05 µg F w próbce 10 g z dużą dokładnością.

52 W 545.823:547.586.2—113 25 — 2,54

Gordon N., Neroza M. (U. S. Department of Agriculture, Beltsville, Md.): **Spektrofotometryczne oznaczanie małych ilości kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego i kwasu 2,4,5-tróchlorofenoksyoctowego.** „Spectrophotometric determination of small quantities of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid.” Anal. Chem., t. 24, Nr 12, grud. 52, s. 1968; A4, 3,5 str., 1 rys., 1 wykr., 5 tabl., 11 poz. bibl. — Obecne szeroko rozpowszechnione stosowanie kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego (2,4-D) i kwasu 2,4,5-tróchlorofenoksyoctowego (2,4,5-T), jako środków niszczących chwasty, wpłynęło niepomysłnie na wzrost wypadków zanieczyszczenia płynnych koncentratów owadobójczych, stosowanych do roślin wrażliwych na te związki. Opracowano metodę, znajdującą zastosowanie w regularnej kontroli pracy, pozwalającą zarówno oznaczać małe ilości 2,4-D i 2,4,5-T, jak i odróżniać je od siebie. Obydwa kwasy, po uprzedniej ekstrakcji, rozdzielają się na drodze chromatografii rozdzielczej i oznaczają spektrofotometrycznie, mierząc absorpcję kwasów w nadfiolecie przy 248 i 289 mµ. Jako rozpuszczalniki rozdzielcze stosuje się 90% metanol i n-heksan, jako nośnik — kwas krzemowy. Dla zahamowania jonizacji kwasów dodaje się do 90% metanolu mieszaniny kwasu mrówkowego i octowego. Metoda może być stosowana do oznaczania małych ilości 2,4-D w płynnych koncentratkach i pyłach owadobójczych i ekstraktach z siana alfa. Oznaczenia można wykonać z błędem względnym 5%.

53 W 545.81:546.621.04:546.72.04 25 — 2,54

Majumdar A. K., Sen B. (College of Engineering and Technology, Calcutta): **Kwas α-pikolinowy jako odczynnik kolorymetryczny. III. Oznaczanie żelaza i glinu.** „α-Piccolinic acid as a colorimetric reagent. III. Determination of iron and aluminium.” Anal. chim. Acta, t. 8, Nr 4, kw. 53, s. 384; B5, 3,5 str., 1 tabl., 13 poz. bibl. — Podano metodę oznaczania mikro-ilości Fe²⁺ i Al³⁺ z jednej próbki. Najpierw oznacza się kolometrycznie Fe²⁺, z użyciem kwasu α-pikolinowego i w obecności cyjanku alkańicznego. Potem, korzystając z maskowania żelaza przez kw. α-pikolinowy, dodaje się o-hydroksychinolinę; żółty kompleks z glinem wyekstrahuje się chloroformem i oznacza Al kolometrycznie.

54 W 541.123.5:546.3—1.04 25 — 2,54

Lurje Ju. Ju., Filipowa N. A. (Gosudarstwiennyj institut swietnych mietalłow): **Zastosowanie organolitów w chemii analitycznej. Wymiana kationowa.** „Primienienie organolitów w analitičeskoj chimii. Kationnyj obmien.” Zawod. Łab., t. 14, Nr 2, luty

48, s. 159; B5, 6,5 str., 4 wykr., 5 tabl., bibl. — Przeprowadzono badania z sulfonowaną żywicą i kationitem fenolowym (wofatyf R). 1) Na zasadzie amfoterycznych własności cynku, glinu i arsenu opracowano warunki oddzielania: cynku i glinu od żelaza selektywnym usuwaniem ich z kationitu za pomocą roztworu ługu sodowego; antymonu i cyny od arsenu na drodze pochłaniania z kwaśnego roztworu. 2) Stwierdzono możliwość zastosowania kationitu do rozdzielania metali w obecności substancji kompleksotwórczych, tworzących z jednym z metali anion kompleksowy. 3) Opracowano warunki pochłaniania kationitem i usuwania z niego antymonu i bizmutu w obecności jodku lub rodanku. 4) Zastosowano jodkowy kompleks bizmutu do oddzielania bizmutu za pomocą kationitu od miedzi i ołowiu. 5) Stwierdzono, że rodankowe kompleksy bizmutu i antymonu można rozdzielić kationitem tylko przy optymalnej zawartości rodanku (6%).

55 W 545.81:547.13—185.04 25 — 2,54

Borgman W., Hunold G. A.: **Ilościowe oznaczanie techniczne trójkrezylofosforanu i zawartego w nim składnika orto.** „Über eine quantitative Bestimmung von technischen Trikrezylophosphat (TKP) und der darin enthaltenen o-Komponente (o-TKP).” Z. anal. Chemie, t. 135, 52, s. 306; A5, 1 str., 2 poz. bibl. — Próbkę zmydla się w roztworze glikolu etylenowego i przygotowuje przez rozcieńczenie roztwór do badania (a) Trójkrezylofosforan oznacza się w części roztworu, zadając po rozcieńczeniu roztworem NaNO₂ zakwaszając H₂SO₄ i po 15 min. alkalicując NaOH. Żółte zabarwienie oznacza się kolorymetrycznie. Odmianą orto oznacza się, ekstrahując krezołę z roztworu (a) chloroformem. Po odpedzeniu rozpuszczalnika, zadaje się aldehydem benzoesowym i stęż. H₂SO₄ i przeprowadza kondensację. Ekstrahuje się metanolowym NaOH i roztwór barwnika sączy przez sączek ze spiekane szkła. Roztwór rozcieńcza się i kolorymetruje. Skalę wzorcową przygotowuje się w podobny sposób ze znanych ilości o-krezołu. (Original: Z. f. Hygiene 133, 26) (1951).

56 W 544.81:547.654.1:546.59 25 — 2,54

Popow M. A. (Centralnaja laboratorija Zapadno-sibirskowo upravlenija): **Zastosowanie α-naftyloaminy do wykrywania złota.** „Primienienie α-naftilamina dla otkrytija zolota.” Zawod. Łab. t. 14, Nr 1, stycz. 48, s. 105; B5, 0,5 str., 6 poz. bibl. — Zastosowanie 1% alkoholowego roztworu α-naftyloaminy pozwala wykrywać 0,03 γ Au w 0,001 ml (graniczne stężenie 1 : 50.000), przy przeprowadzaniu reakcji na bibule, i 1 γ Au w 1 ml (graniczne stężenie 1 : 1.000.000) przy przeprowadzaniu reakcji w próbówce. Pojawiające się, w razie obecności złota, niebiesko-fioletowe zabarwienie jest najlepiej widoczne w pierwszym przypadku w świetle przechodzącym, w drugim przypadku w świetle odbitym.

V. CHEMIA BIOLOGICZNA

57 W 615.778:663.61:546.13 25 — 2,54

Ingold R. R., Wyckoff H. A., Kethley W. i inni.: **Studia nad bakteriobójczym działaniem chloru.** „Bactericidal studies of chlorine.” Ind. Engng. Chem. t. 45, Nr 5, maj 53, s. 996; A4, 5 str., 1 fot., 3 wykr., 1 tabl. 28 poz. bibl. — Podjęto prace badawcze celem ustalenia mechanizmu działania bakteriobójczego chloru w wodzie. Badania prowadzono z punktu widzenia chemicznego i biologicznego: omówiono reakcję różnych związków chloru z aminokwasami białek oraz wyniki działania pewnych związków chemicznych celem sprawdzenia odwracalności tej reakcji. Stwierdzono, że działanie związków chloru z wieloma aminokwasami jest nieodwracalne i że lepsze rezultaty przy sterylizacji wody osiąga się kwasem podchlorynowym niż monochloroaminą.

58 W 612.12 25 — 2,54

Kusel H. (Physiologisch — chemisches Inst. Kiel): **Kilka doświadczeń nad wymianą kationów między ciałkami krwi i surowicą.** „Einige Erfahrungen über den Kationenaustausch zwischen Blutkörperchen und Serum.” Biochem. Z., t. 323 Nr 1, 67; B5, 6 str., 4 tabl. 18 poz. bibl. — Inkubacja odwiłkniętej krwi w 40 przez 48 godz. prowadzi do prawie 3-krotnego zwiększenia ilości potasu w surowicy. Ciała pobierają natomiast z surowicy sód. Zbadano wymianę sodu, potasu oraz fosforanów we krwi ludzkiej w zależności od podania glikozy.

59 W 547.97:577.15 25 — 2,54

Diemar W., Boekhoff K. (Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie, Frankfurt am Main): **Barwniki syntetyczne a procesy**

Chemia Biologiczna

enzymatyczne. Ich wpływ na trypsynę i sok dwunastnicy. „Künstliche Farbstoffe und Fermentreaktionen. Ihr Einfluss auf Trypsin und Duodenalsaft.“ Z. anal. Chemie, t. 139, Nr 1, 53, s. 35; A5, 7 str., 3 wyk., 3 tabl., 7 poz. bibl. — Badano hamujący wpływ niektórych barwników trójfenylometanowych i azowych na enzymatyczną odbudowę białka przez trypsynę i sok dwunastnicy. Wpływ zasadowych barwników trójfenylometanowych polega na blokowaniu przez nie anionowych grup białkowych, które wskutek tego nie są atakowane przez enzymy. Wpływ barwników azowych nie daje się powiązać z którąś z grup funkcyjnych barwnika. Ilość barwników trójfenylometanowych używana do barwienia środków spożywczych, może mieć szkodliwe działanie na procesy trawienia.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII. C. Masy plastyczne, guma.

60 W 679.5.053.8:621.979.434-229.8 p. 678.5/8:678.057.74-2 25 — 2,54

Spies H.: Nowy napęd wyrzutników w formach wtryskowych. „Neuartige Auswerferbetätigung bei Spritzgusswerkzeugen.“ Plasterverarbeiter (Eendenkoben), mies., t. 4, Nr 5, maj 53, s. 132; A4, 1 str., 4 rys. — Podane jest rozwiązanie konstrukcyjne dwigniowocięglowego napędu wypychaczy w dużych formach wtryskowych. Dotychczas stosowane skrzynki wypychaczowe ulegały skrzywieniu w przypadku dużego rozstawu wypychaczy.

61 W 679.562:679.5.046 p.678.632:678.045 25 — 2,54

Gautier J. C.: Wypełniacze — szlachetne składniki mas plastycznych. „Les charges, constituantes nobles des plastiques.“ Industr. Plastiques mod. (Paris), mies., t. 5, Nr 6, czerw. 51, s. 35; A4, 4,5 str., 4 fot., 1 tabl. — Przegląd ważniejszych wypełniaczy dla żywicy w szczególności dla fenoplastów. Podział na grupy, charakterystyka i stosowanie wypełniaczy. Mączkę drzewną traktuje się jako jeden z najważniejszych wypełniaczy żywicy fenolowych. Normalizacja metod kontroli.

62 W 677.521.064:679.567.1:667.16 p.678.674 25 — 2,54

Biefeld L. P., Philipps T. E. (Owens-Corning Fiberglass Corp. Nowark, Ohio): Apretury do tkanin szklanych wzmacniające tworzywa poliestrowe. „Finishes for glass fabrics for reinforcing polyester plastics Industr.“ Engng. Chem. t. 45, Nr 6, czerw. 53, s. 1281; A4, 5,5 str., 5 fot., 2 wyk., 4 tabl., 36 poz. bibl. — Po odpowiednim oczyszczeniu tkaniny szklanej poddaje się ją działaniu środków apreturujących, które powodują zwiększenie przyczepności żywicy poliestrowej do włókna. Środki te, mając dwufunkcyjny charakter chemiczny, wiążą z jednej strony włókno, z drugiej reagują z nienasyconymi wiązaniami żywicy. Stosuje się tu związki krzemioorganiczne i kompleksowe związki chromoorganiczne.

63 W 679.574.1:547.391.3—264—992:542.952 p.678.774:33 25 — 2,54

Drinberg A. Ja, Jakowlew A. D.: Przemiana polimetakrylanu butylu na polimer trójwymiarowy. „Priewraszczenie polibutylmetakrylatu w triochmiernyj polimier.“ Z. prikl. Chim., t. 26, Nr 5, maj 53, s. 532; B5, 5 str., 5 wyk., 3 tabl., 6 poz. bibl. — Tematem pracy było badanie procesów, zachodzących w polimerze liniowym pod wpływem działania temperatury wobec tlenu powietrza. Stwierdzono, że polimetakrylan butylu ulega dwóm daleko idącym przemianom, polegającym na tworzeniu się polimeru trójwymiarowego. Badano zależność szybkości przemian od temperatury i wykazano, że temperaturą optymalną jest 160—165°. W tej temperaturze można uzyskać maksymalną wydajność polimeru trójwymiarowego, a straty na rozpad są wtedy najmniejsze.

64 W 679.574.1.06:61 p.678.744.335.06 25 — 2,54

Henkel G. (Leipzig): W sprawie technologii i przydatności tworzyw polimeryzacyjnych w stomatologii. „Zur Technologie und Bewährung von Polymerisationskunststoffen in der Zahnheilkunde.“ Chem., Techn., t. 4, Nr 11, list., 52, s. 530; A4, 5 str., 12 fot., 1 rys. — Protezy dentystyczne wyrabia się obecnie z polimeta-

krylanów. Dawniej stosowano także polistyren i polichlorek winylu. Są dwie metody fabrykacji protez: na gorąco i na zimno. Omówiono szczegółowo zastosowanie tworzyw polimetakrylanowych: zabarwionego paladonu i białego palapontu do leczenia zębów i wyrobu zębów sztucznych. Wspomniano o pewnych ciekawych zastosowaniach tworzyw w chirurgii — ortopedia, operacje kosmetyczne itp.

65 W 679.5—498:679.5.023.8 p.678.5/8—498:678.027 25 — 2,54

Plastizole w Stanach Zjednoczonych, ich obecne zastosowanie i ich przyszłość. „Les plastisoles aux Etats-Unis, leurs utilisations actuelles, leurs avenir.“ Industr. Plastiques mod. (Paris), mies., t. 4, Nr 3, marz., 52, s. 16; A4, 5 str., 11 fot. — Omówiono szereg sposobów formowania przedmiotów z plastizolu. Zwrócono uwagę na powszechność stosowania artykułów z plastizolu i wielu dziedzinach życia codziennego.

66 W 679.574.125.1:679.574.126.06:655.222 25 — 2,54
p.678.743.22.06:678.744.422.06

Royer P.: Zastosowanie tworzyw sztucznych w drukarstwie. I. Galwanotypia. „Plastique et cliches d'imprimerie. I. Galvanotypie.“ Industr. Plastiques mod. (Paris), mies., t. 5, Nr 1, 53, s. 4; A4, 3 str., 4 rys., 11 fot. — Galwanotypia — technika reprodukcji klisz drukarskich — posługiwała się dawniej przy formowaniu: woskiem, oliwem i celuloidem. Obecnie korzysta z Asfaltolu-poliocetanu winylu i Lukotypopolichloru winylu. Opisano procesy formowania, nakładania metalu i otrzymywania kopii.

67 W 679.5.046.2:677.521 p.678.5/8:678.046.36 25 — 2,51

Duflos M.: Znaczenie tkaniny szklanej w przemyśle mas plastycznych. „Le verre tissue au service des plastiques.“ Industr. Plastiques, mod. (Paris), mies., t. 4, Nr 7, lip.—sierp. 52, s. 47; A4, 2 str., 1 tabl., 1 wyk., 1 rys. — Wypełnianie mas plastycznych włóknem szklanym wydatnie wpływa na polepszenie własności mechanicznych tworzywa. Użykuje się wytrzymałość na zerwanie rzędu 70 kg/mm², wytrzymałość na zgięcie 60—65 kg/mm². Włókno szklane nadaje masie plastycznej wyjątkową trwałość fizyczną, doskonałe własności dielektryczne i antykorozyjne.

68 W 679.547.132—4:679.5.025.2 25 — 2,54
p.678.746.22—4:678.025.2

Hals E. E.: Usuwanie naprężeń w polistyrenie za pomocą obróbki cieplnej. „Relieving stresses in polystyrene by heat treatment.“ Plastics (Lond.), t. 18, Nr 188, marz. 53, s. 81; A4, 1 str. — Wewnętrzne naprężenie w polistyrenie, powodujące często pękanie wyprasek i przedmiotów wykonywanych za pomocą obróbki wiórkowej, można usunąć przez ogrzewanie detali do temperatury możliwie bliskiej temperaturze mięknięcia.

VII. H. Środki lecznicze

69 W 615.717 25 — 2,54

Barber H. J., Gaimster K.: Pochodne heksametonium (środek obniżający ciśnienie krwi). „Derives de l'hexamethonium (hypotenseurs).“ Schweiz. Apoth. Ztg. (Zurich), tyg. t. 90, Nr 45, list. 52, s. 819; B5 11 wierszy. — Liczne pochodne heksametonium używane są w przypadkach nadciśnienia. Autorzy przygotowali i zbadali farmakologicznie szereg pochodnych tego związku. (Wg J. Pharm. Pharmacol. 10, 663—669 (1951)).

70 W 615.412.2 25 — 2,54

Ernerfeld F., Evers U., Shill G.: Proszek z marchwi jako składnik masy pigułkowej. „Möhrenpulver (Karottenpulver) als Pillekonstituens.“ Schweiz. Apoth. Ztg. (Zurich), tyg., t. 90, Nr 44, list. 52, s. 804; B5, 1 str. — Stosowany dotychczas do masy pigułkowej sproszkowany korzeń lukrecyjowy może być z powodzeniem zastąpiony proszkiem z marchwi, zarobionym Unguentum Glycerini lub Extractum ad pilulas i małym dodatkiem (10%) proszku lukrecyjowego. (Wg Svensk, Farm. Fidskr. 55, s. 479 (1951)).

Niniejszy Przegląd Dokumentacyjny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci kart dokumentacyjnych wydawanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (Warszawa — Al. Niepodległości 188). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. CIDNT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem dokumentacyjnym jak i kartami dokumentacyjnymi.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W“ znajdują się w bibliotece Instytutu MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G“ — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.



Korespondencja z Grudziądzkich Zakładów Przemysłu Gumowego

Praca Klubu Racjonalizacji i Techniki przy Grudziądzkich Zakładach Przemysłu Gumowego uległa w roku ubiegłym znacznemu ożywieniu. Organizowane są liczne konkursy pobudzające wynalazczość pracowników w dążeniu do oszczędzania surowców i robocizny i przyspieszenia wykonania planów. Jedną z form wymiany doświadczeń są wycieczki członków załogi do innych zakładów przemysłu gumowego celem zapoznania się ze stosowanymi tam metodami pracy i z osiągnięciami tych zakładów. Na ostatni konkurs K.R. i T. z zakresu BHP wpłynęło 30 projektów. Pierwszą nagrodę otrzymał racjonalizatorski pomysł zgłoszony przez brygadę dotychczas usuwania wyziewów z oddziału wulkanizacji. Drugie miejsce zdobyła brygada, która zgłosiła projekt usprawnienia, odnoszenia beli na dźwigni. Do wybitnych racjonalizatorów Zakładu należą: główny mechanik — A. am Gąsiorowski, mistrz oddziału mechanicznego — Józef Górski, ślusarz — Różyński, Władysław Kowalewski.

Racjonalizatorzy rozpracowali swoje udoskonalenia w gabinecie technicznym urządzonego w Grudziądzkim Domu Kultury, a wskazówki fachowe mogą otrzymać od rady technicznej.

K. R. i T. organizuje odczyty cieszące się dużym zainteresowaniem załogi oraz posiada zasobną bibliotekę naukowo-techniczną, która w dużym stopniu przyczynia się do podniesienia poziomu zawodowego pracowników. Klub T. i R. stara się również zainteresować załogę filmami z dziedziny wynalazczości i abonuje stale szereg czasopism fachowych i technicznych.

W Grudziądzkich Zakładach Przemysłu Gumowego stan bezpieczeństwa i higieny pracy z roku na rok się poprawia, o czym świadczy to, że współczynnik wypadkowości w roku 1951 — 12,5 obniżył się w r. 1953 do 4,5. Stan sanitarny zakładu polepszył się dzięki uruchomieniu pralni mechanicznej dla prania odzieży roboczej. Stałe uświadamianie pracowników przez wykłady i odpowiednie plakaty przyczyni się niewątpliwie do dalszej poprawy stosunków pod względem higieny i bezpieczeństwa pracy.

Konferencja materiałów izolacyjnych w budownictwie

Dn. 18 grudnia ub. r. zorganizowana została przez Stowarzyszenie Naukowo-Techniczne Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego wspólnie z Ministerstwem Przemysłu Materiałów Budowlanych Konferencja dotycząca materiałów izolacyjnych wodoszczelnych w budownictwie.

Celem konferencji było ustalenie wytycznych rozwoju przemysłu izolacji, ujednolicenie nomenklatury dla producenta i użytkownika, popularyzacja zagadnień izolacyjnych i koordynacja prac w zakresie tej dziedziny między resortami, wyższymi uczelniami i instytucjami naukowo-badawczymi. Na konferencji zostały wygłoszone następujące referaty:

Inż. Korngut — „Obecny stan produkcji materiałów izolacji wodoszczelnej w Polsce“, Dr S. Stankiewicz — „Zagadnienie projektowania izolacji wodoszczelnych“, inż. Telechun — „Zadania dokumentacji naukowo-technicznej“, inż. Wl. Ciszewski — „Najczęściej spotykane wady i usterki przy wykonawstwie izolacji wodoszczelnych w budownictwie“, inż. M. Maczyński — „Materiały izolacyjne w budownictwie drogowym“, inż. Korngut — „Materiały izolacji wodoszczelnej“, inż. J. Górewicz — „Wybrane zagadnienia izolacji wodoszczelnych z uwzględnieniem Metra Warszawskiego“.

KONWERSATORIUM ANALIZY SPEKTRALNEJ

W Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Warszawskiego w II semestrze roku akademickiego 1953/54 czynne będzie konwersatorium analizy spektralnej, na którym omawiane będą zagadnienia związane ze spektralną analizą emisyjną.

Zebrania odbywać się będą raz na miesiąc we wtorki o godz. 10-iej w sali nr 141 — Gmach Chemii Uniwersytetu Warszawskiego — Warszawa 22 ul. Pasteura 1.

Przewidziane są następujące referaty:

9. 3. 1954 — 1) Mgr. K. Lelakowska „Badania spektrograficzne szkła“
2) Mgr Z. Czajkówna „Referat sprawozdawczy z pobytu w Czechosłowacji“
6. 4. 1954 — 1) Mgr Z. Czajkówna „Spektrograficzne oznaczanie magnezu w żeliwie sferoidalnym“
2) Inż. J. Bujok „Niektóre zagadnienia analizy spektralnej na tle pobytu w NRD“.
4. 5. 1954 — 1) Mgr M. Racińska „Mechanizm wzbudzenia na źródłach światła dla celów spektralnej analizy emisyjnej“
2) Mgr J. Held „Ilościowe oznaczanie ceru w tlenkach metodą spektralną“.
8. 6. 1954 — 1) Mgr inż. J. Fijałkowski „Półilościowa analiza małych zawartości metali ciężkich w siarcz-
kach“

- 2) Dr J. J. Głogoczewski „Wyniki badań nad powiększeniem dokładności oznaczeń w analizie spektrograficznej skał osadowych.“

Ankieta czytelnicza o książce technicznej

Po dokładnym zapoznaniu się z odpowiedziami, nadesłanymi na pytania ankiety ogłoszonej w maju 1953 r. przez „Głos Pracy“ i Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Sąd Konkursowy w składzie przedstawiciela NOT, jako przewodniczącego, oraz przedstawicieli Redakcji „Głosu Pracy“ i Państwowych Wydawnictw Technicznych, postanowił, zgodnie z warunkami konkursu: trzy pierwsze nagrody w wysokości po zł 400.— każda przyznać następującym osobom:

1. Ob. Stanisław Karałow — Piastów k/Warszawy
2. Ob. Franciszek Kościelniok — Chorzów I
3. Ob. Leszek Kumor — Dębica

Sześć drugich nagród po zł 300.— każda:

1. Ob. Władysław Chawrona — Jarosław
2. Ob. Bonifacy Pałasiński — Warszawa
3. Ob. Konrad Pietrowski — Siemianowice
4. Ob. Władysław Sołowij — Rzeszów
5. Ob. Zdzisław Szajkowski — Warszawa
6. Ob. Władysław Wojciechowski — Gorlice

Dziesięć trzecich nagród po zł 200.— każda:

1. Ob. Roman Bielak — Międzychód
2. Ob. Alojzy Gajewski — Poznań
3. Ob. Mieczysław Janik — Gliwice
4. Ob. Gedeon Kostka — Imielin
5. Ob. Stefan Łabisz — Bydgoszcz
6. Ob. Andrzej Słowicki — Poznań
7. Ob. Henryk Szarf — Kędzierzyn
8. Ob. Leszek Wątróbski — Warszawa
9. Ob. Lucjan Zuzia — Kraków
10. Ob. Eugeniusz Żybura — Świebodzice

Ponadto Sąd Konkursowy postanowił wyróżnić dodatkowo cztery odpowiedzi, pomimo niedotrzymania warunków ankiety (pkt 1 ankiety) przyznając ich autorom cztery nagrody uzupełniające: — mianowicie po zł 200.—

1. Ob. Władysław Makulski — Kolbudy
2. Ob. Benon Kollmann — Bydgoszcz

po zł 150.—

1. Ob. Władysław Januszyński — Swinoujście
2. Ob. Antoni Joško — Szczecinek

Niezależnie od nagród pieniężnych Sąd Konkursowy postanowił przyznać nagrody książkowe wyżej wymienionym oraz następującym osobom:

1. Ob. A. Bardyga — Bydgoszcz
2. Ob. J. Bielawski — Warszawa
3. Ob. E. Bojarski — Opole
4. Ob. M. Budzyński — Warszawa
5. Ob. S. Friedrich — Poznań
6. Ob. S. Grębocki — Wodzisław Śląski
7. Ob. J. Huchla — Wrocław
8. Ob. S. Izdebski — Łuków
9. Ob. E. Jankowski — Poznań
10. Ob. J. Kostecki — Warszawa
11. Ob. H. Krysiak — Skarżysko-Kamienna
12. Ob. E. Kuchar — Warszawa
13. Ob. J. Marczukajtis — Mikuszowice
14. Ob. F. Mrózek — Opalenica
15. Ob. J. Przybyła — Gorlice
16. Ob. A. Pysz — Żywiec
17. Ob. S. Ruchenbauer — Lublin
18. Ob. J. Rutka — Międzychód
19. Ob. S. Sawicki — Poznań
20. Ob. T. Skrzyński — Poznań
21. Ob. W. Słowińska — Wrocław
22. Ob. S. Szydek — Kraków
23. Ob. T. Węgrzyn — Kraków
24. Ob. J. Winter — Wrocław
25. Ob. R. Wójcik — Warszawa
26. Ob. A. Ziemięcki — Warszawa
27. Ob. S. Ziemiała — Chrzanów

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

- ADAMSKI C.: Odlewnicze brzozy i mosiądże krzemowe. Technologia i zastosowanie. s. 78, zł 6.90
- ANDREJEW L., PIEKUTOWSKI Z.: Oczyszczalnia gazu wielkopieczowego i jej obsługa. s. 108, zł 7.—
- ANDREJEW L., SOBCZYK Z.: Obsługa przepychowych pieców walcowniczych. s. 100, zł 6.70
- Barwienie i drukowanie barwnikami lodowymi. Opracowali: TURSKI J. S., DEMEL, C., GIERLACH J., MAJZNER J., TARCHALSKI B. s. 182, zł 33.50 (w oparwie)
- BIELAWSKI S.: Napęd elektryczny. s. 315, zł 14.60. Zatwierdzono do użytku szkolnego przez CUSZ
- BLUMKE F.: Autopompy i motopompy pożarnicze. s. 172, zł 11.80
- BŁAZEWSKI S.: Pomiary twardości metali. s. 168, zł 15.50 (w oparwie)
- BUJOK A.: Lutowanie twarde. s. 124, zł 8.20
- Chemiczna obróbka włókien. Tom. III — Wykończalnictwo. Praca zbiorowa. s. 208, zł 24.50 (w oparwie)
- CHMIELEWSKI H.: Logarytmiczny suwak rachunkowy. Wyd. 3 rozszerzone. s. 48, zł 3.60
- CHUDZYNSKI S.: Regenerat kauczuku. s. 88, zł 5.80
- CIAC W.: Jakość stali obrabianej cieplnie. s. 76, zł 5.—
- CZACHOWSKI W.: Ładowarki chodnikowe do kamienia. s. 79, zł 5.30
- CZYRSKI W.: Spawanie stali stopowych. s. 223, zł 26. — (w oparwie)
- DOWGIRD R.: Konstrukcje staloceramiczne prefabrykowane. s. 171, zł 15.60
- DUDEK J.: Kardoks w kopalni węgla. s. 44, zł 3.—
- GOSZTOWTT L.: Rurociągi i armatura. s. 224, zł 19.50 (w oparwie)
- HENNEL S., ROZPEDEK S.: Wysokowydajne toczenie nożem Kolesowa. s. 56, zł 4.50
- HOFFMAN M.: Przemysł rolny i spożywczy w Polsce Ludowej. s. 129, zł 6.20
- Kalendarzyk elektrotechniczny 1954—1955. Praca zbiorowa pod red. naczelną KONAŃSKIEGO, Stowarzyszenie Elektryków Polskich. Wyd. 9 — przedruk z klisz wydania 8; s. 947, zł 60.— (w oparwie)
- Katalog aparatury naukowej i pomiarowej produkowanej przez ZSRR i Kraje Demokracji Ludowej. Część 2, Polska Izba Handlu Zagranicznego. s. 337, zł 30.—
- KIELCEW W. W., TESNER P. A.: Sadza. Własności, produkcja i zastosowanie. Tłum. z ros. J. Bruss. 1953. s. 176, zł 13.80
- Klasyfikacja dziesiętna. Wydanie skrócone. Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej. s. 164, zł 38.50 (w oparwie)
- KONCZEWSKA A.: Zamrażanie owoców, warzyw i grzybów. s. 89, zł 6.50
- KOSTECKI T.: Zasady automatyzacji i kontroli procesów produkcyjnych. s. 280, zł 22.50
- KOWALSKI Z.: Uszkodzenia i wady skór gotowych. Przyczyny powstawania i sposoby zapobiegania. s. 183, zł 12.80
- LEWICKI T.: Części maszyn w zarysie. Wyd. 2 niezmiennione. s. 126, zł 10.50
- ŁOSIEW S. M.: Turbiny parowe i urządzenia kondensacyjne. Teoria, konstrukcja i eksploatacja. Tłum. z ros. K. Smolaga i H. Weberman. s. 228, zł 47 (w oparwie)
- MADEJ R.: Oszczędna gospodarka parą w przemyśle. s. 151, zł 15.80
- MALINOWSKA J.: Stanisław Zawadzki 1743—1806. „Mistrzowie Architektury Polskiej”. Instytut Urbanistyki i Architektury. s. 114, zł 9.30
- MAZANEK E., HOFFMANN W.: Spiekalnia rudy i jej obsługa. s. 91, zł 6.—
- MAZANEK T.: Murowanie i naprawa pieców martenowskich. s. 96, zł 7.—
- MAZUR M.: Nagrzewanie promiennikowe. s. 176, zł 14.70 (w oparwie)
- MIKUCKI A.: Ożywanie złoża ropnego przez zaważanie i nagazowanie. s. 80, zł 5.30
- MIROSZNICZENKO N. S.: Wytapianie stali w piecu martenowskim. Tłum. z ros. S. Chodkowski. s. 276, zł 26.— (w oparwie)
- NAZAREWSKI J.: Ruch racjonalizatorski w przemyśle maszyn elektrycznych. s. 163, zł 10.50
- OSTROWSKI W.: Lokalizacja i planowanie terenów przemysłowych. s. 468, zł 40.70 (w oparwie)
- PIOTROWSKA B., PIOTROWSKI W.: Tłuszcze zwierzęce jadalne. s. 50, zł 3.—
- Przepisy bezpieczeństwa pracy w eksploatacji urządzeń elektroenergetycznych sieci miejskich i wiejskich. Wyd. II. s. 106, zł 10.—
- RIESS H.: Zużycie wielkopieczowe w technice budowlanej. s. 167, zł 12.20
- RZECKI M.: Użytkowanie butli z gazami w przemyśle. s. 116, zł 8.80
- SADOWSKI A.: Wygladzanie powierzchni metali luźnymi materiałami ściernymi. s. 110, zł 8.—
- STANKIEWICZ M.: Wytapianie stali w elektrycznych piecach łukowych. s. 104, zł 7.—
- SZUBA J.: Obsługa urządzeń do produkcji naftalenu i antracenu. s. 76, zł 5.—
- SZUYSKA S.: Laboratorium Chemiczne przy odlewni żeliwa. s. 64, zł 6.—
- Technologia sody amoniakalnej. Praca zbiorowa. s. 231, zł 16.30
- Wybrane zagadnienia inżynierii chemicznej. Praca zbiorowa. s. 559, zł 59.— (w oparwie)
- ZYDANOWICZ J.: Obliczanie elektryczne sieci elektrycznych. s. 334, zł 15.50

Zatwierdzono do użytku szkolnego przez CUSZ

**Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki
i u kolporterów zakładowych**