

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK X (33)

NR 3

MARZEC 1954

TRESC:

	Str.		Str.
J. Dankiewicz, J. Kopczyński i W. Stelmachowski — Termiczny rozkład siarczanu żelazowego w fazie fluidalnej	121	W. Czerwiński i J. Pohoska — Metody identyfikacji kauczuków w gumach	143
Spalanie markazytu metodą fluidyzacji (komunikat)	125	R. Mierzecki — Zastosowanie widm ramanowskich w chemii	146
T. Lityński, H. Jurkowska i E. Gorlach — O wartości nawozowej krajowego termofosfatu magnezowego	126	P. Rościszewski — Silikony — tworzywa przyszłości	153
M. Górski i H. Stupnicka — Amoniakowanie superfosfatu granulowanego	129	E. Szmidtgal — O syntetycznych środkach piorących na bazie węglowodorowej	157
A. Krause i M. Kranz — O stabilizacji pigmentów żółcieni kadmowej	132	T. Z. — Fachowe biblioteki zakładowe	161
S. Bretsznajder i W. Augustyn — Absorpcja dwutlenku siarki w roztworach zasadowego siarczanu glinowego. I. Izoterma absorpcji	135	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
T. Bogucki — Oczyszczanie 2-metylnaftalenu za pomocą krystalizacji ciągłej	137	W. Świętosławski, R. Szczepanik i T. Gruberski — Z badań nad frakcją acenaftenową	163
H. Sikora — Nitrowanie metanu	138	ZE SWIATA	166
I. Czajkowski i A. Kotelko — Otrzymywanie kwasu sulfo-salicylowego	142	KRONIKA	167
		Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ	168
		LIŚTY DO REDAKCJI	172
		PRZEGŁĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	Стр.
Г. Данкевич, Я. Копчинский и В. Стельмаховский — Термический распад сульфата закиси железа в кипящем слое	121
Сжигание марказита в кипящем слое (краткое сообщение)	125
Т. Литынский, Х. Юрковская и Э. Горлях — Ценность нового местного магниевого термофосфата как удобрения	126
М. Гурский и Х. Ступницкая — Аммонизация гранулированного суперфосфата	129
А. Краузе и М. Кранц — Стабилизация пигментов сернистого кадмия	132
С. Бретшнайдер и В. Аугустин — Абсорбция двуокиси серы в растворах основного сернокислого алюминия. I. Изотерма абсорбции	135
Т. Богущий — Очищение 2-метилнафталина путем непрерывной кристаллизации	137
Г. Сикора — Нитрование метана	138
И. Чайковский и А. Котелко — Получение сульфосалициловой кислоты	142
В. Червинский и Я. Похоская — Методы идентификации каучуков в резинах	143
Р. Межецкий — Применение спектров Рамана в химии	146
П. Росцишевский — Силиконы — материалы будущего	153
Э. Шмидталь — Синтетические моющие средства на базе углеводов	157
Т. З. — Профессиональные библиотеки в промышленных предприятиях	161

БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ
ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В. Свентославский, Р. Щепаник и Т. Груберский — Исследования аценафтенной фракции	163
ЗА РУБЕЖОМ	166
ХРОНИКА	167
ИЗ НОВЫХ КНИГ	168
ПОЧТОВЫЙ ЯЩИК	172

БИБЛИОГРАФИЯ

	Str.
Thermal Decomposition of Ferrous Sulphate in Fluidized Bed — by J. Dankiewicz, J. Kopczyński and W. Stelmachowski	121
Burning of Marcasite by Fluidization (short notice)	125
Fertilizer Value of a New Polish Magnesium Thermophosphate — by T. Lityński, H. Jurkowska and E. Górlach	126
Ammonification of Granulated Superphosphate — by M. Górski and H. Stupnicka	129
Stabilization of Yellow Pigments of Calcium Sulphide — by A. Krause and M. Kranz	132
Absorption of Sulphur Dioxide in Solutions of Basic Aluminium Sulphate. I Isotherm of Absorption — by S. Bretsznajder and W. Augustyn	135
Purification of 2-Methylnaphthalene by Continuous Crystallization — by T. Bogucki	137
Nitration of Methane — by H. Sikora	138
Manufacture of Sulphosalicylic Acid — by I. Czajkowski and A. Kotelko	142
Methods of Identification of Rubber in Rubber-Goods — by W. Czerwiński and J. Pohoska	143
Use of Raman Spectra in Chemistry — by R. Mierzecki	146
Silicones-Plastics of the Future — by P. Rościszewski	153
Different Washing Agents on the Hydrocarbons Basis — by E. Szmidtgal	157
Professional Industrial Libraries — by T. Z.	161

BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY
OF CHEMICAL INDUSTRY

From the Investigation of Acenaphthene Fraction — by W. Świętosławski, R. Szczepanik and T. Gruberski	163
FROM THE WORLD	166
CHRONICLE	167
BOOK REVIEW	168
LETTERS TO THE EDITOR	172

БИБЛИОГРАФИЯ

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

Cena numeru 9— zł.

Zamówienia na prenumeratę oraz wpłaty przyjmują wszystkie urzędy pocztowe i listonosze

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

Na okresy miesięczne — co miesiąc.

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

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

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

Dotyczy to przyjmowania prenumeraty przez urzędy pocztowe i listonoszy.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

KOMITET REDAKCYJNY: mgr Akerman Karol, inż. Axt Marian, prof. Bretsznajder Stanisław, prof. Świętosławski Wojciech, prof. Urbański Tadeusz, inż. Zieliński Wacław, inż. Głowacka Maria, inż. B. Szatański

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, 1/2 strony 900.— zł, 1/4 strony 600.—, 1/8 strony 300.— zł

Nakład 3.050 egz. Obj. ark. druk. 4,25. Papier druk. sat. kl. V, 60 g, 86×122.

Odd. do skład. 26.I.54. Podp. do druku 27.III.54. Druk ukoń. 31.III.54.

Druk. im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 100c/54. — 5-B-12778

Termiczny rozkład siarczanu żelazawego w fazie fluidalnej

661.872:532-12:66.08

J. Dankiewicz, J. Kopczyński i W. Stelmachowski

Podano wyniki badań nad rozkładem termicznym metodą fluidyzacji siarczanu żelazawego uzyskanego z odpadkowych roztworów potrawiennych. Zbadano wpływ temperatury, wielkości ładunku, szybkości powietrza oraz uziarnienia surowca na proces rozkładu. Uzyskano wysokie stężenia SO_2 w gazie dochodzące do 43% obj. oraz tlenek żelazowy o minimalnej zawartości siarczanu nadający się do produkcji wysokogatunkowego pigmentu żelazowego.

Изложены результаты исследований термического распада сульфата закиси железа, полученного из растворов после декапировки стали. Исследовано влияние температуры, величины всада, скорости воздуха и диаметра зерна на ход распада. Получена большая концентрация SO_2 в газе, достигающая 43% (объемных) и окись железа (с минимальным количеством сульфата), пригодная для продукции высококачественного железистоокисного пигмента.

The results of investigating thermal decomposition of ferrous sulphate obtained from spent etching solutions in fluidized bed have been outlined. The influence of temperature, charge, air velocity, and of granulation of the raw material on the decomposition process has been observed. Gases of high concentrations of SO_2 (up to 43 vol. p.c.), and ferric oxide (containing minimum quantities of sulphate), which can be used to produce ferric pigments of high quality, have been obtained.

Przemysł metalurgiczny zużywa znaczne ilości kwasu siarkowego do wytrawiania stali. Otrzymane w wyniku tego procesu roztwory potrawienne o zawartości 200 — 400 g FeSO_4/l i ok. 60 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ nie są w kraju poza niewielkimi ilościami wykorzystywane wzg. regenerowane (1,2,3). Ilość siarki, którą na tej drodze traci nasz przemysł stanowi kilka procent produkcji kwasu siarkowego. W związku z potężnym rozwojem przemysłu hutniczego zapobieżenie stratom cennego surowca, jakim jest siarka nabiera szczególnego znaczenia.

Stosowane niekiedy spuszczenie roztworów odpadkowych po wytrawieniu stali do rzek powoduje konieczność neutralizacji, co związane jest ze znacznymi kosztami. Unieszkodliwianie odprowadzonych do wód roztworów jest konieczne ze względu na ich własności korodujące oraz zatrucie biologiczne rzek (1).

Zadaniem naszym jest opracowanie metody technologicznej regeneracji kwasu siarkowego z roztworów potrawiennych na drodze rozkładu termicznego siarczanu żelazawego z równoczesnym otrzymaniem wysokoprocentowej czerwieni żelazowej jako produktu ubocznego. Uzyskanie czerwieni żelazowej pozwoli na obniżenie kosztów procesu regeneracji oraz pokryje zapotrzebowanie rynku krajowego na ten dotychczas importowany artykuł.

Dla przeprowadzenia rozkładu FeSO_4 wybrano metodę fluidyzacji, kierując się jej prostotą pod względem aparaturowym i biorąc pod uwagę wielorakie korzyści, jakie przedstawia ta metoda dla reakcji w układzie: ciało stałe — gaz (4—11).

Badania rozkładu zostały poprzedzone pomiarami wstępnymi, w których określono niektóre wielkości charakterystyczne dla układu fluidalnego złożonego z rozdrobnionego siarczanu żelazawego i powietrza.

Badania procesu rozkładu

Materiałem wyjściowym był siarczan żelazawo-żelazowy o przeciętnym składzie:

FeO — 17,43%
 Fe_2O_3 — 30,96%
 SO_3 — 48,03%

otrzymany przez wysuszenie technicznego $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Odwodniony siarczan przesiano przez sito (Prüfsieb DIN 1171) i wyznaczono minimalną szybkość przepływu powietrza (U_{min}) konieczną dla sfluidyzowania poszczególnych frakcji. Wartości te przedstawione są w tabeli 1.

Tabela 1.

Średnica zastępcza L_n w mm.	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,67
U_{min} w cm/sek	2,0	7,5	14,7	24,0	34,3	44,0

Aparatura i przebieg pracy

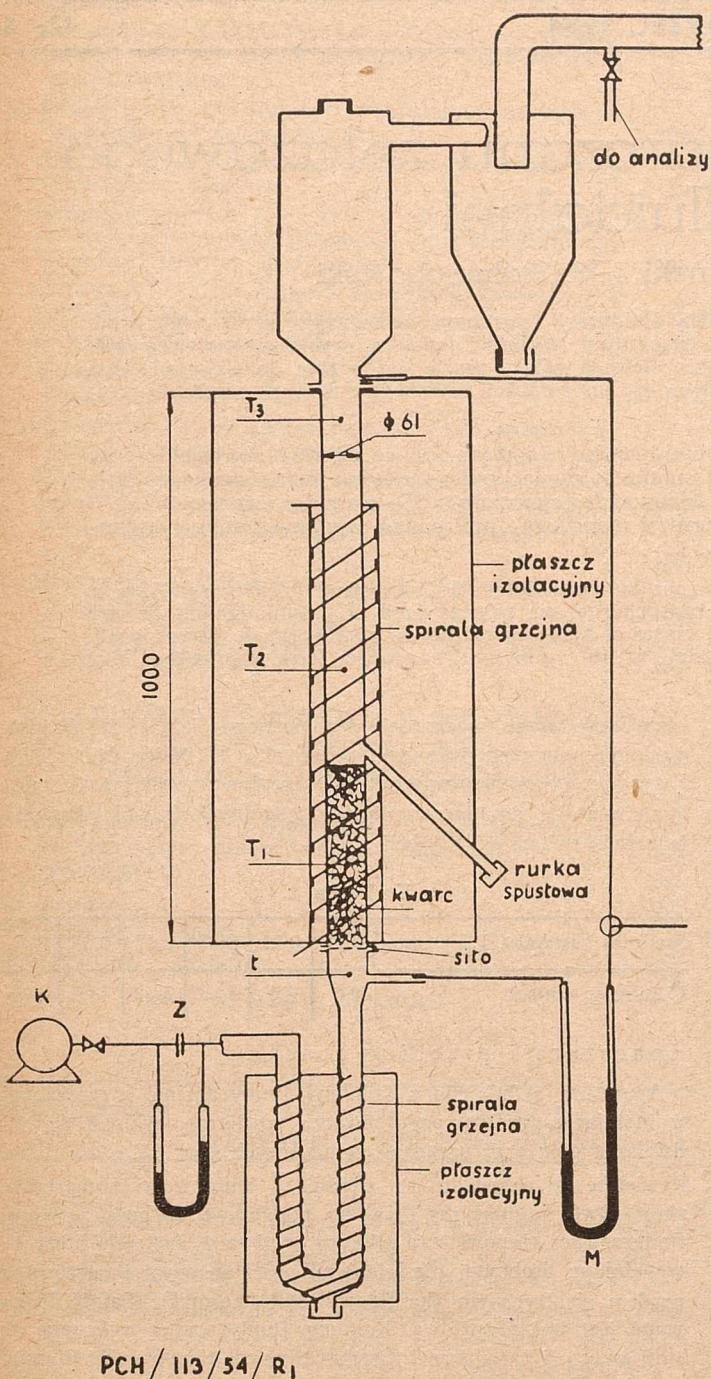
Aparatura składa się z kolumny fluidyzacyjnej wyposażonej w instalację grzejną, podgrzewacza powietrza, cyklonu do oddzielania pyłu oraz urządzeń pomiarowych (rys. 1).

Powietrze przechodziło ze zbiornika buforowego kompresora przez zawór regulacyjny i zwężkę pomiarową do podgrzewacza. Podgrzewacz stanowi rura stalowa wygięta w kształcie litery U, wypełniona drobnymi pierścieniami porcelanowymi i ogrzewana prądem elektrycznym (kantalowy drut oporowy). Całość izolowana jest wełną żużlową. Kolumnę fluidyzacyjną wykonano ze stali kwaso- i żaroodpornej. Średnica wewnętrzna wynosi 61 mm, wysok. 1000 mm. U spodu kolumny między kołnierzami zamocowana jest płytka ze stali żaroodpornej z otworkami o $\varnothing$ 1 mm. Na dnie sitowym spoczywa do wysokości 30 cm warstwa ziarn kwarcu o granulacji 1,5 — 2 mm. Zadaniem tej warstwy jest zapewnienie równomiernego przepływu i rozdziału powietrza oraz podniesienie ładunku badanego materiału do poziomu o bardziej wyrównanej i wyższej temperaturze. Do usunięcia materiału po zakończeniu doświadczenia służy rurka spustowa przyspawana nad złożem kwarcu i nachylona względem osi kolumny pod kątem 45°. Gaz po przejściu przez kolumnę dostaje się do komory, gdzie na skutek zmniejszenia liniowej szybkości przepływu część porwanego pyłu opada z powrotem do złoża. Dalej oczyszczanie gazu zachodzi w cyklonie.

Kolumna fluidyzacyjna jest ogrzewana na wysokości 75 cm od sita prądem elektrycznym (kantal) i na całej długości oto-



czona izolacją z wełny żuźlowej. Druk oporowy został wlepiiony w okładzinę szmatową otaczającą kolumnę. Instalacja grzejna pracowała przez długi czas bez zarzutu i pozwalała osiągnąć temperaturę do 1100°C.



PCH/113/54/R1

Rys. 1. Aparatura fluidyzacyjna ćwierćtechniczna

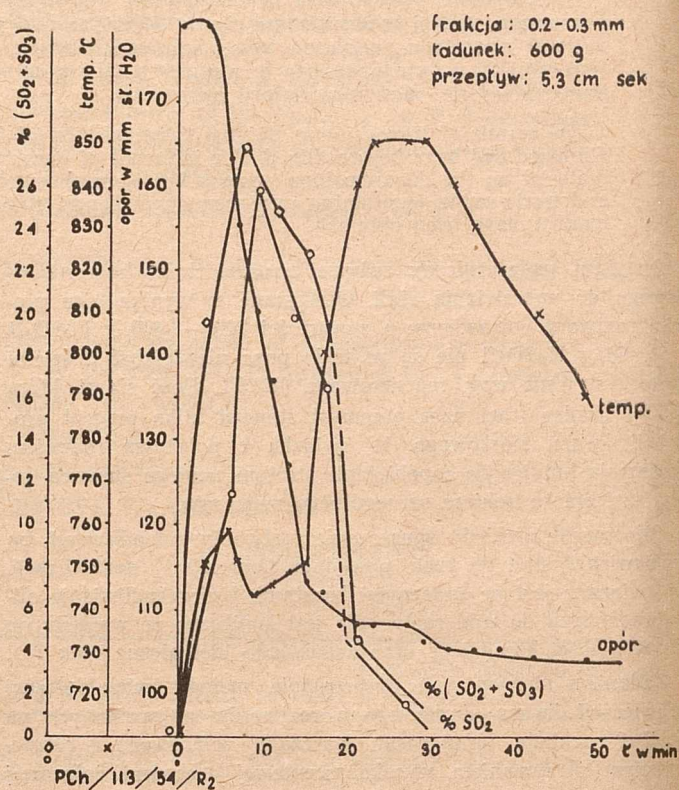
T_{1/2/3} — termopary Ni—NiCr
t — termometr rtęciowy
M — manometr różnicowy
Z — zwężka pomiarowa
K — kompresor

FeSO₄ wsypywano do kolumny po uprzednim jej nagraniu do temperatury o około 200°C wyższej od żądanej temperatury rozkładu. Właściwa temperatura ustalała się przeciętnie w przeciągu trzech minut i była utrzymywana z dokładnością $\pm 10^\circ\text{C}$ (w niektórych doświadczeniach $\pm 5^\circ\text{C}$). Czas rozkładu zależał od parametrów doświadczenia i zmieniał się od kilku minut do kilku godzin. Podczas rozkładu odczytywano na manometrze różnicowym spadek ciśnienia oraz ciśnienie na dno kolumny (w mm słupa H₂O). Przepływ powietrza mierzono za pomocą

kryzy blaszanej. Z przepływu objętościowego obliczano szybkość liniową (w cm/sek) powietrza zimnego w odniesieniu do pustej kolumny.

Temperaturę powietrza wchodzącego do kolumny mierzono termometrem rtęciowym, umieszczonym między podgrzewaczem a dnem sitowym. W kolumnie mierzono temperatury: w złożu kwarcowym T₁, w złożu fluidalnym T₂ i temperaturę gazu przy ujściu z kolumny T₃; dokładność odczytu wynosiła $\pm 5^\circ\text{C}$.

Część gazu kierowano za cyklonem do płuczek i oznaczano na przemian jodometrycznie zawartość SO₂ oraz alkalimetrycznie SO₂ + SO₃. Pomiarów i odczytów dokonywano w odstępach 3 i 5 minut. Kontrola wyżej podanych wielkości pozwalała na obserwowanie przebiegu procesu rozkładu i uchwycenie momentu jego zakończenia, który zaznaczał się nie tylko spadkiem zawartości SO₂ i SO₃ w gazie, lecz również w wypadkach intensywnego rozkładu raptownym podniesieniem się temperatury złoża i zahamowaniem spadku oporów. Zmiany spadku ciśnienia i temperatury złoża są czulszymi wskaźnikami końca reakcji niż, przesunięte nieco w czasie, zmiany stężenia tlenków siarki.



Rys. 2. Parametry rozkładu FeSO₄

W podanym na rysunku 2 przykładzie czas trwania procesu rozkładu został określony na 16 min. W produkcie rozkładu oznaczano zawartość FeO, Fe₂O₃ i SO₃.

Omówienie wyników

W przeprowadzonych doświadczeniach zbadano wpływ temperatury, szybkości przepływu powietrza, granulacji materiału oraz wielkości ładunku na proces rozkładu. Intensywność procesu określano przez obliczenie ilości siarki (w kg) uzyskanej w ciągu 1 godz. w odniesieniu do jednostki powierzchni przekroju kolumny wg wzoru:

$$\frac{\text{kg S}}{\text{h} \cdot \text{m}^2} = \frac{(S' - S'') \cdot 60}{t \cdot P}$$

gdzie S' — ilość kg siarki w ładunku FeSO₄

S'' — ilość kg siarki w produkcie rozkładu

t — czas rozkładu w min.

P — powierzchnia przekroju poprzecznego wyrażona w mm².

Stopień rozkładu wyrażono w procentach wg wzoru:

$$\frac{(S' - S'') \cdot 100}{S'}$$

Duże trudności nasunęło dokładne ustalenie natężenia SO_2 i SO_3 w gazie w wypadku szybko przebiegającego procesu rozkładu (np. w jednym z doświadczeń rozkład trwał zaledwie 13 min). Dlatego też dla porównania składu gazu poszczególnych doświadczeń oparto się na wartościach stężenia obliczonych z ilości uzyskanej siarki (przeliczonej na objętość SO_2) i odniesionej do objętości powietrza dostarczonego w czasie rozkładu. Wartość ta podana jest jako procent SO_2 obliczony. Wyniki analizy gazu posłużą do scharakteryzowania zmian stężenia zachodzących w czasie rozkładu.

Przeprowadzone w odstępach 3–5-minutowych analizy wskazywały, że w stosowanych warunkach pracy procent SO_3 w gazie jest nieznaczny i wynosi w większości doświadczeń poniżej 1%.

Wpływ temperatury na proces rozkładu

Rozkład prowadzono w temperaturach od 605 — 750°C. W próbach przeprowadzonych w temperaturach wyższych (ze względu na bardzo szybki przebieg procesu) nie udało się ustalić dokładnie czasu rozkładu oraz składu fazy gazowej. Doświadczenia przeprowadzono w następujących warunkach: ładunek 600 g (jedynie w doświadczeniu w temperaturze 710° ładunek wynosił 530 g), frakcja 0,3 do 0,2 mm, przepływ powietrza zimnego 5,3 cm/sek (liczone na pustą kolumnę). W tabeli 2 podano czas trwania rozkładu mierzony od chwili wyspania materiału do kolumny aż do momentu gwałtownego wzrostu temperatury i ustalenia się oporów. Poza tym podano średnie stężenie SO_2 w gazie (procent SO_2 obliczony), zawartość Fe_2O_3 i SO_3 w produkcie, wielkość kg S/h m² przedstawiającą przy niezmiennym ładunku szybkość procesu rozkładu. Dla poszczególnych doświadczeń obliczono na podstawie zmian zawartości siarczanów w substracie i produkcie stopień rozkładu, wyrażony w procentach.

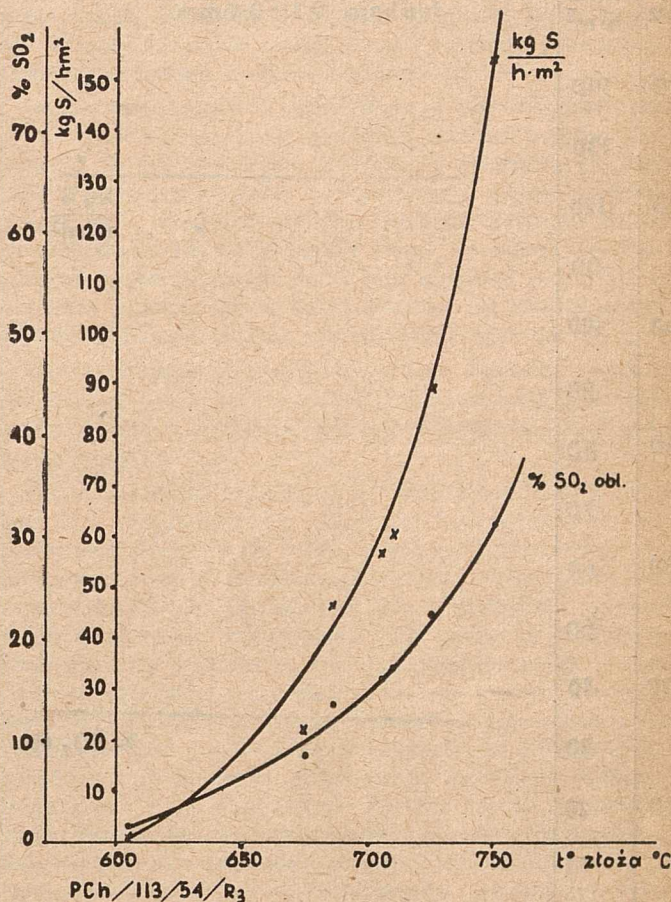
T a b e l a 2

Temp. rozkładu °C	Czas rozkładu min.	% SO_2 obl.	Procentowa zawartość w produkcie		Stopień rozkładu %	kg S/h.m ²
			Fe_2O_3	SO_3		
605	nie ukoń.	1,9	67,37	31,84	54,1	0,5
675	108	7,4	58,79	0,17	99,8	22,8
685	50	13,5	95,08	2,00	97,8	46,6
705	43	16,0	98,86	0,86	99,2	57,2
710	36	16,7	99,54	0,30	99,7	60,6
725	28	22,0	99,8	0,52	99,5	89,4
750	16	31,3	98,47	0,18	99,8	154,1

Przebieg procesu rozkładu był we wszystkich doświadczeniach podobny do przedstawionego na rysunku 2. W temperaturach niższych wzrost temperatury przy końcu rozkładu był nieznaczny wzgl. nawet nieuchwytny, w temperaturach wyższych — znaczny (np. w doświadczeniu w temperaturze 750°C wyniósł ok. 100°C). Zrozumiałe to jest, gdy weźmie się pod uwagę, że zachwianie równowagi cieplnej na skutek zakończenia reakcji endotermicznej jest w wypadku intensywnego przebiegu rozkładu gwałtowniejsze. W temp. 605°C rozkład był bardzo powolny i z tego powodu nie został doprowadzony do końca. W pierwszych dwóch doświadczeniach zaobserwowano wyraźny i stopniowy spadek stężenia SO_2 (wzgl. $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$) w gazie, a ponieważ procent SO_2 jest miarą szybkości reakcji rozkładu (masa i przepływ = const.), świadczy to, że w miarę postępowania rozkładu szybkość procesu zmniejsza się. Zjawiska tego nie udało się zaobserwować w temperaturach wyższych na skutek

krótszego czasu trwania rozkładu, a w związku z tym niewielkiej ilości przeprowadzonych analiz.

Intensywność procesu rozkładu, a więc również procent SO_2 w gazie, silnie rośnie ze wzrostem temperatury. Krzywe ilustrujące zależność kg S/h.m² oraz procent SO_2 od temperatury mają



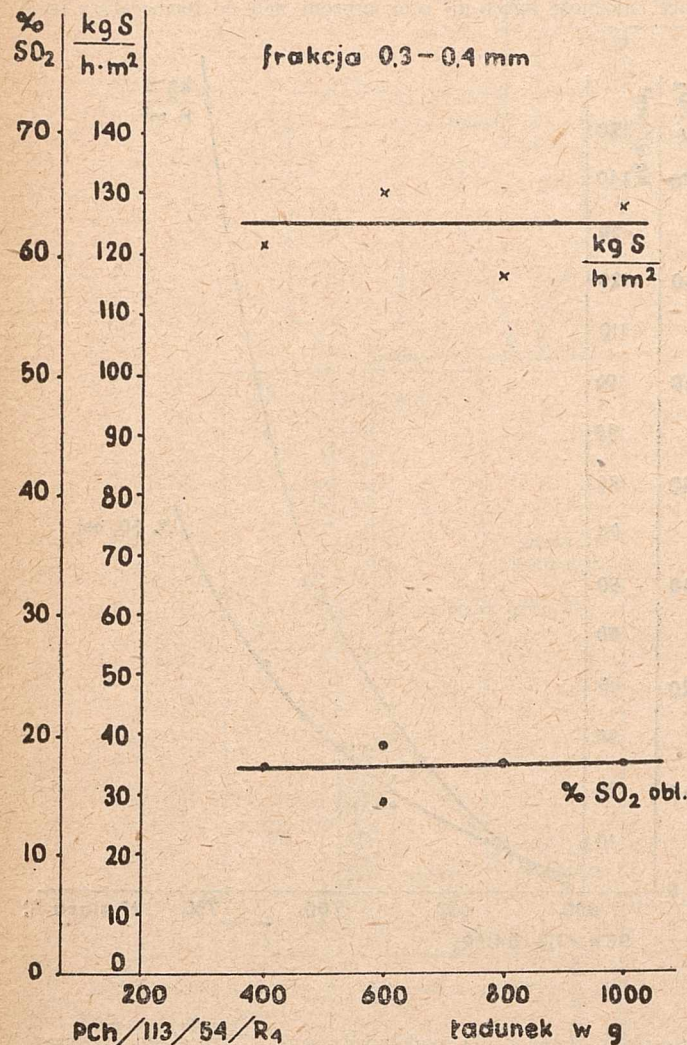
Rys. 3. Wpływ temperatury na proces rozkładu FeSO_4

charakter typowy dla podobnych reakcji dysocjacji termicznej (rys. 3). Zależność logarytmu szybkości reakcji od odwrotności temperatury ma charakter funkcji liniowej. W temperaturze ok. 700°C szybkość procesu rozkładu jest już znaczna. Zawartość SO_2 w gazie wynosiła w 750°C średnio 31%. Na skład produktu stałego temperatura nie wywiera widocznego wpływu. W zasadzie we wszystkich doświadczeniach (z wyjątkiem pierwszego) osiągnęto wysoki stopień rozkładu wahający się w granicach od 99,2 — 99,8%. Stosunkowo znaczna zawartość siarki oraz niska Fe_2O_3 w produkcie, uzyskanym w doświadczeniu w temperaturze 685°C, spowodowana została przypadkowymi zanieczyszczeniami. Barwa produktu zależała od temperatury rozkładu i zmieniła się w miarę jej wzrostu od żywo czerwonej do czerwonej z lekkim odcieniem stalowym. Zarówno w tej serii jak i w następnych doświadczeniach nie stwierdzono w produkcie obecności FeO .

Wpływ masy (wielkości ładunku) na proces rozkładu

Badania przeprowadzono zmieniając ładunek materiału od 400 — 1000 g przy zachowaniu następujących stałych parametrów: temperatura $700 \pm 50^\circ\text{C}$ (w ostatnim doświadczeniu tej serii 680°C), szybkość przepływu powietrza zimnego 10 cm/sek, frakcja 0,3 — 0,4 mm. Uzyskane wyniki (tabela 3 i rys. 4) nie potwierdziły naszych przypuszczeń, że szybkość procesu rozkładu nie będzie zależała od wielkości ładunku tj., że czas rozkładu

du w poszczególnych doświadczeniach będzie jednakowy, a % SO_2 w gazie będzie wzrastał proporcjonalnie do masy. W rzeczywistości stwierdzono proporcjonalny wzrost czasu rozkładu w miarę powiększania ładunku, natomiast zawartość SO_2 w gazie



Rys. 4. Wpływ ilości ładunku na proces rozkładu FeSO_4

praktycznie nie ulegała zmianie i wynosiła przeciętnie 18%. Stałość wielkości $\text{kg S/h} \cdot \text{m}^2$ świadczy o tym, że w warunkach doświadczeń pracowano przy optymalnej wydajności aparatury.

Tabela 3

Masa g	Czas rozkładu min.	% SO_2 obl.	Procentowa zawartość w produkcie		Stopień rozkładu %	$\text{kg S/h} \cdot \text{m}^2$
			Fe_2O_3	SO_3		
400	13	17,1	99,87	0,39	99,6	121,6
600	18	19,1	100,10	0,76	99,2	130,2
800	27	17,6	100,60	0,38	99,6	116,4
1000	31	17,5	99,47	0,00	100,0	128,0

wynoszącej ok. 125 kg S z 1 m^2 przekroju kolumny w ciągu jednej godz. Stopień rozkładu FeSO_4 jest we wszystkich doświadczeniach wysoki (99,2 — 100%) a otrzymany tlenek żelazowy wykazuje jednakowy odcień czerwonożółty.

Wpływ szybkości przepływu powietrza na proces rozkładu

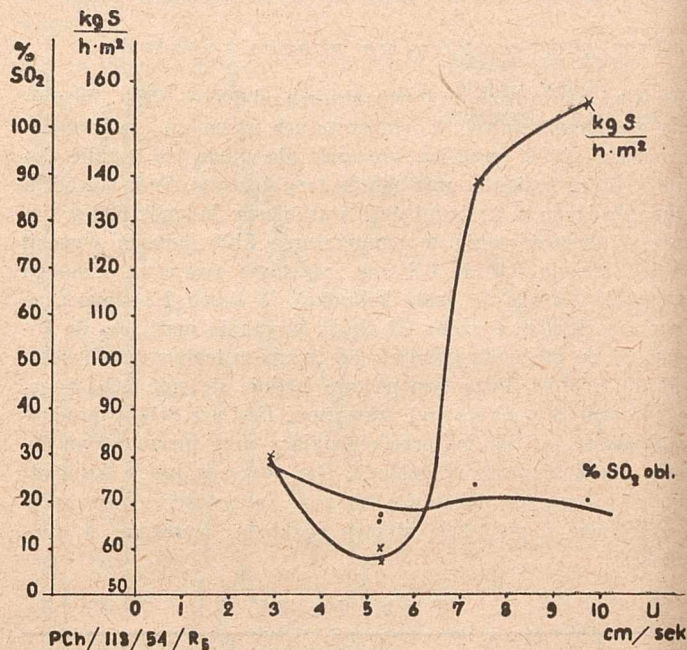
Dla zbadania wpływu tego parametru zmieniano szybkość liniową U w granicach od 2,93—9,7 cm/sec . Do doświadczeń użyto każdorazowo 600 g materiału o przeciętnym wymiarze

ziarna $L_n = 0,25 \text{ mm}$. Rozkład prowadzono w temperaturze $705 \pm 5^\circ\text{C}$. Najniższa ze stosowanych szybkości była w temperaturze panującej w kolumnie bliska wartości krytycznej U_{min} . Wyniki zestawione są w tabeli 4.

Tabela 4

Szybkość przepływu cm/sec .	Czas rozkładu min.	% SO_2 obl.	Procentowa zawartość w produkcie		Stopień rozkładu %	$\text{kg S/h} \cdot \text{m}^2$
			Fe_2O_3	SO_3		
2,93	30	29,7	100,70	0,00	100,0	79,4
5,3	43	16,0	98,86	0,86	99,2	57,2
7,3	17	24,1	99,59	0,29	99,7	139,0
9,7	15	21,2	97,45	1,76	98,1	154,8

Krzywa przedstawiająca zależność intensywności rozkładu od przepływu (rys. 5) wykazuje minimum dla szybkości wynoszą-



Rys. 5. Wpływ szybkości przepływu na proces rozkładu FeSO_4

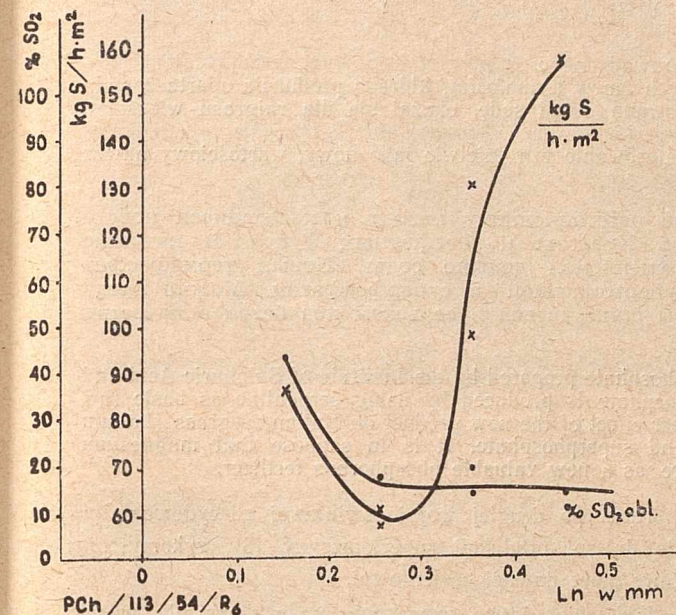
cej ok. 5,5 cm/sec . Dla wartości ok. 7,5 cm/sec krzywa posiada przecięcie i począwszy od tego punktu wzrost szybkości powietrza wpływa w mniejszym stopniu na przebieg procesu. Wzrost intensywności rozkładu przy niższych szybkościach powietrza dotyczy prawdopodobnie jedynie obszaru krytycznego, natomiast poniżej U_{min} szybkość procesu ponownie maleje. Wskazują na to wyniki doświadczenia, w którym dla frakcji 0,2—0,1 mm stosowano przepływ ok. 0,2 cm/sec . U_{min} dla tej frakcji wynosi 2,0 cm/sec . Ładunek wynosił 600 g, temperatura 705°C . W tych warunkach rozkład przebiegał z bardzo niską intensywnością 5,8 $\text{kg S/h} \cdot \text{m}^2$, natomiast zawartość SO_2 w gazie była wysoka i dochodziła do 52% (przeciętnie 40%).

Szybkość powietrza wpływa nieznacznie na zawartość SO_2 w gazie; przy mniejszych przepływach jest ona nieco wyższa, a następnie utrzymuje się mniej więcej na jednakowym poziomie (ok. 20%). Jest to zupełnie zrozumiałe, jeśli weźmie się pod uwagę, że rozcieńczeniu gazu na skutek zwiększonego przepływu powietrza przeciwstawia się wzrost szybkości procesu i w rezultacie wpływ obydwu czynników równoważy się.

Wpływ wymiarów ziarna na proces rozkładu

Wyniki tej serii badań przedstawione są w tabeli 5 i na rys. 6. Doświadczenia przeprowadzono w stałej temperaturze $705 \pm 5^\circ\text{C}$.

ładunek wynosił 600 g. Do badań użyto frakcję ziarna od 0,2—0,1 do 0,5—0,4 mm (L_n od 0,15—0,45 mm). Ze względu na niemożność uzyskania jednakowych warunków fluidyzacji przy niezmiennym przepływie dla wszystkich rodzajów ziarna, szybkość przepływu dostosowano do szybkości minimalnej poszczegól-



Rys. 6. Wpływ wymiarów ziarna na proces rozkładu FeSO_4

Tabela 5

L_n mm	Szybkość przepl. cm/sek.	Czas rozkładu min.	% SO_2 obl.	Procentowa zawartość w produkcie		Stopień rozkładu %	kg. S/h.m ²
				Fe_2O_3	SO_3		
0,15	1,43	27	43,3	96,35	2,78	97,0	85,9
0,25	5,3	43	16,0	98,86	0,86	99,2	57,2
0,35	9,5	18	19,1	100,10	0,76	99,2	130,2
0,45	17,0	15	14,1	100,89	0,00	100,0	157,5

gólnej frakcji. Wynosiła ona ok. 70% wartości $U_{\min}$. Tak więc w zasadzie ulegały zmianie dwa parametry: wymiary ziarna i liniowa szybkość przepływu, a otrzymane wyniki wskazują na podobny przebieg procesu rozkładu jak w doświadczeniach ze zmienną szybkością powietrza. Również w tej serii doświadczeń krzywa obrazująca zależność kg S/h.m^2 od L_n posiada charakterystyczne minimum odpowiadające ziarnu o $L_n = 0,25$ mm, natomiast % SO_2 w gazie podobnie jak w poprzednich doświadczeniach nie ulega większym zmianom z wyjątkiem doświadczenia z frakcją 0,2—0,1 mm, gdzie jest bardzo wysoki i wynosi ok. 43%. Produkt posiada we wszystkich doświadczeniach barwę czerwoną o odcieniu zależnym od rozdrobnienia.

Wnioski

Przeprowadzone badania wskazują, że decydujący wpływ na proces rozkładu siarczanu żelazowego wywiera temperatura oraz szybkość przepływu powietrza. Zarówno ze wzrostem temperatury jak i szybkości przepływu powietrza rośnie intensywność procesu. Już w temperaturach ok. 700°C reakcja dysocjacji przebiega z dużą szybkością, a stężenie dwutlenku siarki w gazie jest znaczne. Szybkość reakcji wzrasta w miarę podwyższania temperatury zgodnie z równaniem Arheniusa.

Intensywność rozkładu rośnie wraz z powiększeniem przepływu powietrza do pewnej granicznej wartości, powyżej której zmienia się już nieznacznie. Zwiększenie przepływu nie powoduje w badanym obszarze poważniejszego spadku zawartości SO_2 w gazie na skutek szybszego rozkładu. Zależność przebiegu reakcji rozkładu od wymiarów ziarna, na skutek stosowania różnych proporcjonalnych do $U_{\min}$ szybkości powietrza, ma charakter podobny jak w doświadczeniach ze zmiennym przepływem. Wysokość ładunku nie odgrywała większej roli.

Barwa otrzymanego tlenku żelazowego zależała jedynie od temperatury (rozdrobnienie nie jest brane pod uwagę), a zawartość siarczanu w produkcie przy optymalnych warunkach pracy jest nieznaczna.

Otrzymane wyniki uzasadniają celowość wyboru metody fluidyzacji dla przeprowadzenia reakcji rozkładu termicznego siarczanu żelazowego. Wadą wielu dotychczas stosowanych wzgl. opracowanych metod termicznego rozkładu FeSO_4 jest stosunkowo niska procentowa zawartość SO_2 w gazie (12), na skutek czego bezpośrednie wykorzystanie tych gazów do przerobu na kwas siarkowy napotyka na duże trudności lub nawet jest niemożliwe. Zasadnicze cechy przedstawionego procesu, a więc zarówno wysokie stężenie SO_2 jak i możliwość jego zmian w szerokich granicach (od 2—43%) w zależności od wybranych warunków pracy, pozwalają przypuszczać, że metoda fluidyzacji może oddać tutaj duże usługi. Również jakość otrzymanego tlenku żelazowego nie zawierającego w niektórych wypadkach zupełnie siarczanu kwalifikuje go jako źródło do otrzymania tak bardzo na naszym rynku poszukiwanego wysokogatunkowego pigmentu żelazowego.

Otrzymano 9.XII.53 r.

Literatura

1. J. Ingiot, Przem. Chem., (31)8, 454, (1952)
2. M. Smiałowski, J. Ruzs, Prace GIMO, 1, 189, (1949)
3. O. Vogel, Handbuch der Metallbeizerei, Berlin, 1943
4. J. Ciborowski, Przegl. Chem., 6, 164, (1948)
5. J. Ciborowski, Przegl. Chem., 7, 1, (1949)
6. J. Ciborowski, Przem. Chem., (28)5, 28, (1949)
7. F. Schaub, Chem. Ing. Technik, 24, 98, (1952)
8. A.P. 2459414 (1949)
9. A.P. 2498710 (1950)
10. R. Kite, J. Roberts, Chem. Eng. 54, X11, 112, (1947)
11. E. Michelson, Ind. Eng. Chem., 40, 2033, (1948)
12. W. Holtorp, Pigmenty z tlenków żelaza, Warszawa, 1952

Spalanie markazytu metodą fluidyzacji

549.324.61:66.08

Komunikat

W Instytucie Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych zostały przeprowadzone półtechniczne próby spalania markazytu metodą fluidyzacji. Próby te zostały wykonane w oparciu o wyniki prac doświadczalnych prowadzonych w Instytucie Chemii Ogólnej w Warszawie. Do spalania zastosowano markazyt flotowany o stosunkowo niskiej zawartości siarki wynoszącej 33%. Około 75% stosowanego surowca posiadało ziarno o ϕ poniżej 0,5 mm.

W optymalnych warunkach pracy uzyskano obciążenie pieca

wynoszące ok. 7000 kg markazytu/24 godz. na jeden m^2 przekroju lub 2300 $\text{kg}/24$ godz. w odniesieniu do 1 m^3 objętości pieca. Zawartość siarki w wypalkach i pyłe zebrany w cyklonie wynosiła poniżej 1%, stężenie SO_2 w gazie w zależności od stosowanych parametrów wahało się od 6—14% oraz odpowiednio stężenie O_2 od 14%—3%. Mimo stosowania stosunkowo uboższego w siarkę surowca ciepło wywiązujące się w reakcji spalania wystarczało do utrzymania temperatury na wymaganej wysokości (do 800°C).

○ wartości nawozowej nowego krajowego termofosfatu magnezowego

T. Lityński, H. Jurkowska i E. Gorlach

Katedra Chemii Rolnej WSR w Krakowie

661.632.722:631.815.2

Przedstawiono wyniki doświadczenia wazonowego przeprowadzonego z nowym krajowym termofosfatem, produkcji Instytutu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych. Nowy termofosfat, którego produkcja oparta została na serpentynie jako surowcu zasadowym, zastępującym stosowaną dotąd sodę, okazał się dla rajgrasu włoskiego (*Lolium multiflorum*) nawozem fosforowym równorzędnym supertomasynie i superfosfatowi. Pozwala to przypuszczać że termofosfat magnezowy znajdzie z powodzeniem zastosowanie w rolnictwie jako nowy, wartościowy nawóz fosforowy.

В работе представлены результаты, полученные по вегетационному методу и касающиеся нового местного термofосфата продукции Института Серной Кислоты и Фосфорных Туков. В качестве основного сырья употреблялся серпентин вместо применяемой доныне соды. Новый термofосфат оказался для *Lolium multiflorum* равноценным с „супертomasиной” и суперфосфатом. Можно предполагать, что магниевый термofосфат будет с успехом применяться в сельском хозяйстве в качестве ценного фосфорного удобрения.

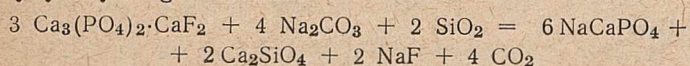
The results of pot experiments with new Polish thermophosphate prepared by the Institute of Sulphuric Acid and Phosphorous Fertilizers have been given. The new thermophosphate is produced by using serpentine as basic raw material, which eliminates soda from the process. The fertilizer effect of the new product on Italian ryegrass (*Lolium multiflorum*) is equivalent to those of calcinated phosphate and superphosphate. It is to suppose that magnesium thermophosphate will be successfully applied in agriculture as a new valuable phosphorous fertilizer.

Wstęp

Historia termofosfatów sięga roku 1896, kiedy to J. G. W i l b o r g h (18), profesor Akademii Górniczej w Sztokholmie podaje sposób otrzymywania trzeciego z rzędu, poza superfosfatem i tomasyną, nawozu fosforowego przez wyprażanie mączki apatytowej z sodą w temp. ok. 1000°. Nowy ten nawóz, zawierający podobnie do tomasyny kwas fosforowy w formie rozpuszczalnej w 2% kwasie cytrynowym, w doświadczeniach wegetacyjnych przeprowadzonych w Szwecji okazał się równorzędnym z żużlami Thomasa.

Próby spiekania fosforytów z sodą w skali laboratoryjnej na nawóz fosforowy rozpuszczalny w 2% kwasie cytrynowym były przeprowadzane również i w pracowni profesora D. N. P r i a n i s z n i k o w a (11) w Moskwie w roku 1908, jednakże dopiero Niemcy w czasie pierwszej wojny światowej wobec poważnych braków w produkcji kwasu siarkowego próbowali zastąpić superfosfat jakimś innym nawozem fosforowym i przystąpili do zrealizowania metody termicznej na skalę techniczną i wypuszczenia na rynek pierwszego nawozu fosforowego typu termofosfatu pod nazwą Rhenania-Phosphat. Był on otrzymywany z apatytu na drodze spiekania z sodą i piaskiem w temp. 1200—1250°.

Chemizm tego procesu nie jest zdaje się dokładnie znany. Prawdopodobnie polega on w zasadzie na usunięciu w podwyższonej temperaturze części zawartego w fosforanie trójwapiowym apatytu wapnia przez sól i związanie go z piaskiem na krzemian wapniowy. W rezultacie powstaje fosforan sodowo-wapniowy $2 \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (5) rozpuszczalny w 2% kwasie cytrynowym wg równania:



Produkcję termofosfatu (typu Rhenania) rozpoczęto w Polsce w roku 1933. Wykorzystując chorzowskie elektryczne piece karbidowe spiekano w nich mączkę fosforytową z sodą i piaskiem i otrzymano w ten sposób nawóz fosforowy rozpuszczalny w 2% kwasie cytrynowym, tzw. supertomasynę. Liczne doświadczenia wegetacyjne (7, 8, 9, 13, 15, 16, 17) przeprowadzone u nas w kraju, w latach 1933—1939 wykazały jej dużą wartość nawozową.

Toteż po drugiej wojnie światowej zdecydowano przystąpić do dalszej produkcji supertomasyny (3) wykorzystując obrotowe piece dawnej cementowni.

Jakkolwiek nowa supertomasyna wykazywała wysoką wartość nawozową (10) i stanowiła cenny i powszechnie stosowany nawóz fosforowy typu zasadowego, produkcja jej oparta na zastosowaniu sody budziła pewne zastrzeżenia w związku ze wzrastającym zapotrzebowaniem tego artykułu w innych gałęziach przemysłu. Toteż w 1952 r. rozpoczęte zostały przez Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych pod kierunkiem K. A k e r m a n a (1) prace nad wyprodukowaniem podobnego z własności do supertomasyny termofosfatu, opierając się na serpentynie jako surowcu zasadowym zastępującym stosowaną dotąd sodę.

W literaturze można spotkać wzmianki na temat możliwości użycia do produkcji termofosfatów zamiast sody pewnych surowców magnezowych (4, 6), nie wszystkie jednak pomysły zostały urzeczywistnione z powodu trudności natury technicznej (1).

Duże znaczenie tego rodzaju nawozów fosforowych podkreśla A. W. S o k o ł o w (12).

Termofosfat magnezowy produkcji polskiej (1) otrzymuje się w postaci szklistych twardych granulek barwy czarnej i zawiera kwas fosforowy w formie rozpuszczalnej w 2% kwasie cytrynowym.

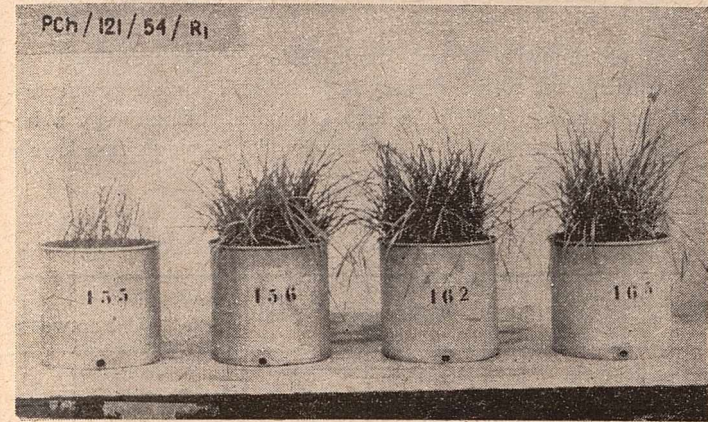
Wprowadzenie nowego produktu do rolnictwa poprzedzić musi oczywiście doświadczenia wegetacyjne z wypróbowaniem jego działania jako nawozu fosforowego.

Doświadczenia tego rodzaju z inicjatywy Instytutu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych zostały przeprowadzone przy Katedrze Chemii Rolnej WSR w Krakowie, a praca niniejsza przedstawia wyniki pierwszych badań.

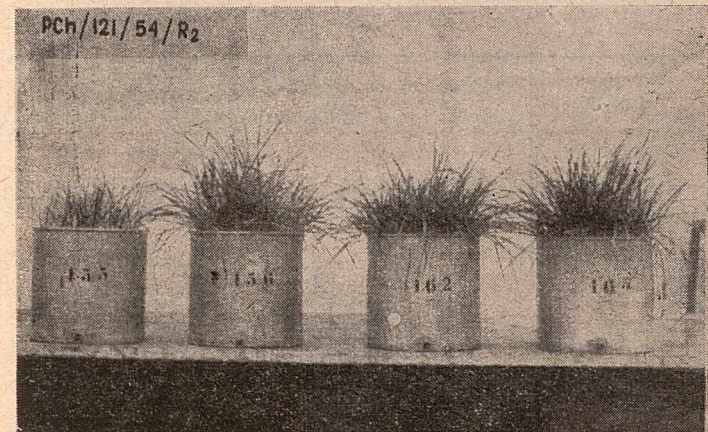
Część doświadczalna

Omawiane doświadczenie miało na celu porównanie wartości nawozowej termofosfatu magnezowego z supertomasyną oraz superfosfatem. Przeprowadzono je w warunkach kultur wazonowych z rajgrasem włoskim (*Lolium multiflorum*).

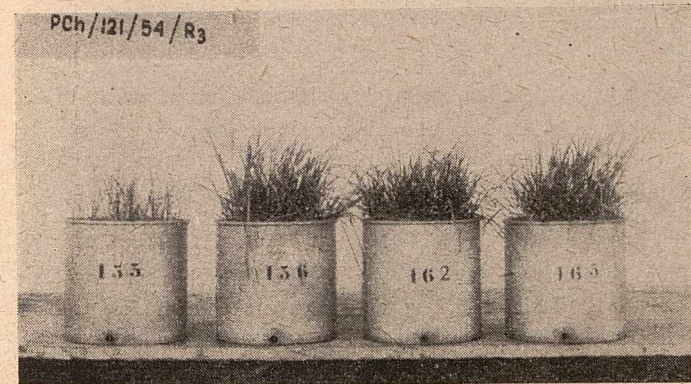
Do badań użyto kwaśnej gleby piaszczysto gliniastej. Była ona uboga w składniki pokarmowe, fosforu zawierała nieznacz-
ną ilość — poniżej 1 mg P₂O₅ w 100 g (wg metody E g n e r a).
Jej maksymalna pojemność wodna wynosiła 36%.



Fot. 1



Fot. 2



Fot. 3

Wazon nr 155 — bez fosforu
" " 156 — supertomasyna
" " 162 — superfosfat
" " 165 — termofosfat magnezowy

Doświadczenie obejmowało następujące kombinacje nawo-
ze (każda kombinacja powtórzona czterokrotnie):

- Seria I bez fosforu
- " II supertomasyna
- " III superfosfat
- " IV termofosfat magnezowy

Użyty superfosfat zawierał 19·01% P₂O₅ całkowitego, z czego 17,48% rozpuszczalnego w wodzie. Przy obliczeniu dawki fosforu na wazon brano pod uwagę ilość fosforu rozpuszczalnego w wo-
dzie. Stosowana supertomasyna zawierała 29·33% P₂O₅ ogólnego, przy czym 27·22% rozp. w 2% kw. cytrynowym. Produkt w 80% przechodził przez sito o 4900 oczkach na cm². Termo-
fosfat magnezowy zawierał 16·40% P₂O₅ ogólnego, z czego 15,71% rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym. Produkt w 80% przechodził przez sito o 4900 oczkach na 1 cm². Dawki supertomasyny oraz termofosfatu obliczono wg zawartości fo-
sforu rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym.

Glebę wysuszoną na powietrzu i przesianą w ilości po 7·5 kg mieszano na tacach blaszanych z wodą destylowaną i nawoza-
mi. Nawozy stosowano w następujących dawkach: 1·0 g N (0·8 g przed wysiewem nasion i 0·2 g po zbiorze drugiego poko-
su) w formie NH₄NO₃, 0·6 g K₂O w formie KCl, 0·1 g MgO w formie MgSO₄·7H₂O, 16·5 mg Na₂B₄O₇·10H₂O, 6,75 mg MnCl₂·4H₂O, 4·41 mg CuSO₄·5H₂O oraz 6·12 g CaO na wazon. Serie nawożone fosforem otrzymały ten składnik w ilości 0·4 g P₂O₅ na wazon. Następnie napelniono glebę wazon y i pozo-
stawiono na 3 dni. Po upływie tego czasu pobrano próbki gle-
by z wazonu kontrolnego i oznaczono w nich odczyn. pH gleby w KCl wynosiło około 5·5. W tym czasie wysiano nasiona raj-
grasu (4 lipca).

Po wzejściu roślin przzerwano je, pozostawiając w każdym wa-
zonie po 30 sztuk. W czasie wegetacji celem zapewnienia roślinom jednakowych warunków świetlnych wazon y przesuwano według ustalonego schematu krążenia. Rośliny podlewano wodą destylowaną, utrzymując 40% maksymalnej pojemności wodnej gleby.

Po 3 tygodniach wegetacji zaznaczyły się wyraźne różnice między serią I, pozbawioną fosforu, a seriami II, III i IV — zaopatrzonymi w fosfor. Różnic między seriami nawożonymi fo-
sforem niezależnie od rodzaju nawozu fosforowego nie zauwa-
żono. Stan ten utrzymywał się do końca wegetacji, jak to wi-
dać ze zdjęć fotograficznych, nr 1, 2 i 3, wykonywanych na parę dni przed każdym zbiorem.

Pierwszy pokos miał miejsce 29 sierpnia, drugi — 30 wrześ-
nia, 5 listopada dokonano trzeciego pokosu, po czym zebrano resztki poźniwne.

Plony bezpośrednio po zbiorach ważono dla oznaczenia świe-
żej masy roślin, następnie suszono celem oznaczenia powietrz-
no-suchej masy. Wyniki oznaczeń (średnie z 4 powtórzeń) po-
dają tabele I, II i III.

T a b e l a I

Nawożenie fosforowe	I pokos		II pokos		III pokos	
	św. masa g	nad- wyżki	św. masa g	nad- wyżki	św. masa g	nad- wyżki
bez fosforu	5,75	—	5,54	—	4,06	—
supertomasyna	39,53	33,78	42,51	36,97	24,31	20,25
superfosfat	41,80	36,05	40,60	35,06	25,22	21,16
termofosfat magnezowy	39,93	34,18	44,14	38,60	28,02	23,96
przedział ufności (5%)	3,70		2,94		1,66	

Jak to wynika z powyższych danych reakcja roślin na nawo-
żenie fosforowe była bardzo silna, plony roślin pozbawionych fosforu były bowiem prawie 7-krotnie niższe od plonów roślin, które otrzymały ten składnik pokarmowy. Natomiast plony u-
ży-

skane z wazonów nawiezionych supertomasyną, superfosfatem oraz termofosfatem magnezowym nie wykazały większych różnic. W pokosie pierwszym brak istotnych różnic między poszczególnymi nawozami. W pokosie drugim i trzecim zaznacza

T a b e l a II

Nawożenie fosforowe	I pokos		II pokos		III pokos	
	s. mas g	nadwyżki	s. mas g	nadwyżki	s. mas g	nadwyżki
bez fosforu	1,08	—	0,88	—	0,69	—
supertomasyna	6,38	5,30	6,01	5,13	3,45	2,76
superfosfat	6,76	5,68	6,34	5,46	3,74	3,05
termofosfat magnezowy	6,74	5,66	6,75	5,87	4,03	3,34
przedział ufności (5%)	0,81		0,62		0,32	

T a b e l a III

Nawożenie fosforowe	części nadziemne				resztki poźniwne	
	całkowity plon św, masy w g	nadwyżki	całkowity plon s. masy w g	nadwyżki	s. mas g	nadwyżki
bez fosforu	15,35	—	2,65	—	2,10	—
supertomasyna	106,35	91,00	15,84	13,19	8,50	6,40
superfosfat	107,62	92,27	16,84	14,19	10,26	8,16
termofosfat magnezowy	112,09	96,74	17,52	14,87	9,35	7,25

T a b e l a IV

Nawożenie fosforowe	I pokos		II pokos		III pokos			
	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)
bez fosforu	0,25	2,70	0,28	2,46	0,41	2,83	0,20	4,20
supertomasyna	0,38	24,24	0,41	24,64	0,70	24,15	0,24	20,40
superfosfat	0,40	27,04	0,38	24,09	0,60	22,44	0,22	22,57
termofosfat magnezowy	0,33	22,24	0,38	25,65	0,69	27,81	0,26	24,31

- 1) — % P_2O_5 części nadziemne 5) — % P_2O_5 części nadziemne
 2) — mg P_2O_5 części nadziemne 6) — mg P_2O_5 części nadziemne
 3) — % P_2O_5 części nadziemne 7) — % P_2O_5 resztki poźniwne
 4) — mg P_2O_5 części nadziemne 8) — mg P_2O_5 resztki poźniwne

się niewielka różnica między supertomasyną a termofosfatem magnezowym na korzyść tego ostatniego, między zaś superfosfatem a termofosfatem magnezowym nie ma istotnej różnicy.

Wysuszone rośliny zmielono i oznaczono w nich zawartość fosforu metodą Lorenza po uprzednim spaleniu substancji według Neumanna. Wyniki analiz podaje tabela IV.

Jak widać z powyższego zestawienia procentowa zawartość fosforu w serii nienawożonej jest najniższa. W seriach nawiezionych fosforem większych różnic w procentowej zawartości fosforu nie ma. W pierwszym pokosie procent fosforu w roślinach wyrosłych na termofosfacie magnezowym jest nieco niższy od procentu w roślinach na supertomasynie i superfosfacie, w pokosie drugim — dorównuje superfosfatowi, będąc niższy od supertomasyny w trzecim — dorównuje supertomasynie przewyższając superfosfat. Ponieważ w suchej masie plonów w seriach zaopatrzonych w fosfor również większych różnic nie było, nie zaznaczyły się też i poważniejsze różnice w ilości miligramów fosforu pobranego przez rośliny. W serii z supertomasyną ilość ta jest jednakowa we wszystkich trzech pokosach, w serii z su-

perfosfatem zaznacza się tendencja zniżkowa w serii z termofosfatem magnezowym — zwyżkowa.

Tabela V przedstawia całkowite ilości fosforu pobrane przez rośliny podczas całej ich wegetacji oraz procentowe wykorzystanie fosforu z użytych w doświadczeniu nawozów fosforowych.

W procentowym wykorzystaniu fosforu z poszczególnych nawozów nie ma różnic większych, jakkolwiek istnieje pewna tendencja lepszego pobierania tego składnika pokarmowego z termofosfatu magnezowego w porównaniu do drugiego zasadowego nawozu fosforowego, tj. supertomasyny.

T a b e l a V

Nawożenie fosforowe	Ilość P_2O_5 pobrana przez rośliny w mg	Nadwyżki	Procentowe wykorzystanie P_2O_5 z nawozów
bez fosforu	12,19	—	—
supertomasyna	93,43	81,24	20,31
superfosfat	96,14	83,95	20,98
termofosfat magnezowy	100,01	87,82	21,95

T a b e l a VI

Nawożenie fosforowe	Ilość wody w ml pobrana przez rośliny z 1 wazonu	Ilość wody w ml zużyta na wyprodukowanie 1 g s. m (współczynnik transpiracji)
bez fosforu	6 878	1 447
supertomasyna	11 028	454
superfosfat	11 515	425
termofosfat magnezowy	10 981	409

T a b e l a VII

Nawożenie fosforowe	pH w KCl
bez fosforu	5,46
supertomasyna	6,06
superfosfat	5,53
termofosfat magnezowy	6,04

Gospodarka wodna roślin przedstawiona jest w tabeli VI.

Jak wynika z tabeli VI rośliny zaopatrzone w fosfor oszczędniej gospodarowały wodą, aniżeli rośliny cierpiące na niedostatek tego składnika pokarmowego. Ilość wody zużyta przez te ostatnie na wyprodukowanie jednostki suchej masy była prawie czterokrotnie wyższa aniżeli u roślin zaopatrzonych w fosfor. Jeśli zaś chodzi o wpływ poszczególnych nawozów fosforowych, najlepiej pod tym względem przedstawiał się termofosfat magnezowy. Widocznie zapewniał on roślinom korzystniejsze warunki rozwoju, aniżeli superfosfat, a zwłaszcza supertomasyna. Być może wpłynęła na to obecność w nowym nawozie pewnych składników korzystnie działających na rozwój roślin, np. magnezu. Ścisły związek pomiędzy ekonomicznym zużyciem wody przez rośliny a odpowiednim zaopatrzeniem ich w pewien składnik pokarmowy, np. fosfor, podkreśla zarówno B. Świętochowski (14), jak i A. Arland (2).

Po zebraniu roślin pobrano z wazonów próbki gleby dla oznaczenia ich odczynu. Wyniki analiz podano w tabeli VII.

Jak należało oczekiwać termofosfat magnezowy podobnie do supertomasyny przesunął odczyn podłoża w kierunku zasadowym.

Streszczenie wyników

- 1) Termofosfat magnezowy dał plon świeżej oraz suchej masy rajgrasu równorzędnym plonom uzyskanym na superfosfacie, wyższy zaś nieco od plonu otrzymanego na supertomasynie.
- 2) Ilość fosforu pobranego przez rośliny wyrosłe na termofosfacie magnezowym jest zbliżona do ilości tego składnika pobranych przez rośliny na supertomasynie i superfosfacie. Wynika to z zbliżonych wartości plonów suchej masy oraz podobnej zawartości procentowej fosforu w roślinach zaopatrzonych w ten składnik, niezależnie od formy, w jakiej go zastosowano. Innymi słowy procentowe wykorzystanie fosforu z wszystkich trzech nawozów fosforowych było mniej więcej jednakie z pewną tendencją zwykłą na korzyść termofosfatu magnezowego.
- 3) Rośliny na termofosfacie magnezowym najoszczędniej gospodarowały wodą zużywając najmniejszą jej ilość na wyprodukowanie jednostki suchej masy.
- 4) Termofosfat magnezowy przesunął odczyn gleby w kierunku zasadowym, podobnie jak supertomasyna.

Wnioski

Na podstawie wyników niniejszego doświadczenia można stwierdzić, że termofosfat magnezowy jest nawozem fosforowym równoważnym supertomasynie oraz superfosfatowi w warunkach w jakich prowadzono badania. Wobec tego należy oczekiwać, że znajdzie on zastosowanie w praktyce rolniczej jako cenny nawóz fosforowy, szczególnie na glebach kwaśnych. Za

wprowadzeniem go do rolnictwa przemawiają również względy natury technicznej, produkcja jego bowiem oparta jest na ser-pentyne, który zastępuje sodę w procesie spiekania.

Otrzymano 2.1.54

Literatura

1. K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz, E. Gryglik, Z. Pletti, K. Przylecka, Przem. Chem. (32) 9, 495, (1953)
2. A. Arland, Abhandl. sächs. Akad. Wiss., Leipzig, Math.-nat. Klasse B.44, H.2, (1952)
3. W. Bobrownicki, Przem. Chem., (31) 8, 165, (1952)
4. P. L. Bridger, D. R. Boylan, Ind. Engng. Chem., 45, 646, (1953)
5. A. M. Dubowicki, A. I. Szereszewski, Technologia mineralnych udobnień, Moskwa 1947.
6. S. Kasugai, T. Hosoda, M. Nakawaga, J. Sci. Soil. Man. Japan, 22, 127, (1951)
7. M. Górski, P. Strebeyko, Naw. sztucz., 5, 260, (1933)
8. M. Górski, F. Terlikowski, Upr. roślin i nawoż., 6, 111, (1934)
9. S. Jarzębowski, Naw. sztucz., 5, 239, (1933)
10. T. Lityński, Przem. Chem., (32) 9, 113, (1953)
11. D. N. Prianisznikow, Izbrannyje soczinenija, t. I, Moskwa 1952.
12. A. W. Sokołow, Agrochimia fosfora, Moskwa 1950
13. P. Strebeyko, Naw. sztucz., 5, 140, 160, (1933)
14. B. Świętochowski, Ogól. upr. roślin, (1949), 45
15. F. Terlikowski, A. Byczkowski, Naw. sztucz., 5, 107, (1933)
16. F. Terlikowski, A. Byczkowski, Roczn. Nauk Roln., 38, 103, (1936)
17. F. Terlikowski, L. Zemła, Roczn. Nauk Roln. i Leśn., 48, 91, (1939)
18. J. G. Wilborgh, Brit. Pat. 2 78/1896.

Amoniakowanie superfosfatu granulowanego

661.632:631.893.12

M. Górski i H. Stupnicka

Na podstawie własnych doświadczeń i danych z literatury stwierdzono ujemny wpływ kwaśnej reakcji superfosfatu na siłę i energię kiełkowania materiału siewnego wysiewanego razem z superfosfatem granulowanym. Zaproponowano stosowanie amoniakowania dla zmniejszenia tej kwasowości. W wypadku granulowanego superfosfatu przeznaczonego do wspólnego wysiewu amoniakowanie można doprowadzić tylko do mniej więcej 1% azotu. Dalsze amoniakowanie powoduje zmniejszenie ilości fosforanów rozpuszczalnych w wodzie.

На основании собственных исследований и данных из литературы констатируется отрицательное влияние кислой реакции суперфосфата на степень и энергию прорастания материала высеваемого вместе с гранулированным суперфосфатом. Предложено применение аммонизации для понижения этой кислотности. В случае применения для совместного высевания гранулированного суперфосфата можно аммонизацию вести приблизительно только до 1% азота. Дальнейшая аммонизация понижает растворимость фосфатов в воде.

On the basis of experiments of the authors and of the literature data, the unfavourable influence of acidity of superphosphate on the process of germinating seed material sown together with granulated superphosphate has been established. To lower the acidity ammonification of superphosphate has been suggested. Granulated superphosphate designed for joint seed can be ammoniated up to ca 1% of nitrogen. Further ammonification lowers the quantity of phosphates soluble in water.

Dodatnie działanie superfosfatu granulowanego wysiewanego rzędowo w porównaniu do superfosfatu wysiewanego sposobem rzutowym zostało stwierdzone przez więcej niż sto doświadczeń polowych, wykonanych w Polsce. Okazało się, że działanie superfosfatu granulowanego wysiewanego rzędowo wraz z ziarnem prowadzi do tego, że prawie czterokrotnie niższa dawka (8 kg P₂O₅/ha) powoduje takie same zwyki plonu jak dawka 30 kg P₂O₅/ha, stosowana rzutowo (4) (5).

Poniżej podajemy zestawienie zwykłych plonów uzyskanych w 96 doświadczeniach ze zbożami jarymi, pszenicą i żytem.

Poniższe zestawienie wykazuje, że efekt wysiewu rzędowego wyrażony w zwykłych plonach i produktywności 1 kg P₂O₅ można uważać za pewny i dlatego rzędowe stosowanie superfosfatu granulowanego w praktyce rolniczej należy uznać za uzasadnione.

Wysiewanie superfosfatu granulowanego wraz z ziarnem i ewentualne przetrzymywanie ziarna siewnego w kontakcie

T a b l i c a 1
Zwykły plonów zbóż pod wpływem superfosfatu zwykłego i granulowanego przy siewie rzutowym i rzędowym.

	Zboża jare		Pszenica		Żyto	
	Zwykły plonu q/ha	Wartość produkcyjna 1 kg P ₂ O ₅	Zwykły plonu q/ha	Wartość produkcyjna na 1 kg P ₂ O ₅	Zwykły plonu q/ha	Wartość produkcyjna 1 kg P ₂ O ₅
30 kg P ₂ O ₅ superf. zwykły wys. rzutowy	1,3	4,3	1,1	3,7	1,4	4,7
30 kg P ₂ O ₅ superf. granul. wys. rzut.	1,4	4,8	2,1	7,0	2,0	6,7
8 kg P ₂ O ₅ superf. granul. wys. rzędowy	1,2	14,6	2,1	26,9	1,8	22,5
Plon bez fosforu	21,6		23,1		21,1	
Ilość doświadczeń	50		30		16	

z granulami może stwarzać pewne niebezpieczeństwo dla siły i energii kiełkowania roślin, a to z tego powodu, że w każdym superfosfacie znajduje się pewna ilość wolnego kwasu fosforowego. Ilość ta waha się od 3 do 6%, a niekiedy dochodzi nawet do 8% (7) (12) (14). Obecność takiej ilości wolnego kwasu wpływa oczywiście na pH superfosfatu.

Gdyby w superfosfacie nie było wolnego kwasu fosforowego, to jego pH wynosiłoby około 4,0, a tymczasem pH superfosfatu wynosi 2,5 do 3,0.

Obecność wolnego kwasu fosforowego w superfosfacie granulowanym wysiewanym wraz z ziarnem może w znacznym stopniu wpływać ujemnie na kiełkowanie ziarna siewnego.

Studia nad kwasowością superfosfatu granulowanego i wpływem tej kwasowości na siłę i energię kiełkowania roślin prowadził Baranow i Szczepietelnikowa (1). Pozostawiali oni ziarno pszenicy, koniczyny i tymotki przez dwie godziny, względnie 24 godziny, razem z superfosfatem granulowanym i następnie wysiewali nasiona w celu stwierdzenia, czy kontaktowanie ziarna z superfosfatem wpływa na siłę i energię kiełkowania.

Stwierdzili oni, że dla nasion koniczyny i tymotki wystarczy kontaktowanie nasion przez dwie godziny, aby nastąpił spadek siły kiełkowania; dla pszenicy spadek siły kiełkowania zaznaczył się dopiero po 24-godzinny przetrzymywaniu ziarna z granulami.

Podobne badania nad wpływem kwasowości granulowanego superfosfatu na siłę kiełkowania ziarna siewnego przeprowadzono w Zakładzie Chemii Rolniczej SGGW. Badania te prowadził W. Baran, używając superfosfatu o zawartości 5,9% wolnego kwasu fosforowego i o wartości pH = 2,5. W tym celu mieszał próbki granulowanego superfosfatu z ziarnem badanych zbóż w stosunku wagowym 1:1,5 i przechowywał w eksykatorze; na dno eksykatora nalewał wodę, w celu uzyskania w nim atmosfery nasyconej wilgocią. Po określonym czasie nasiona wysiewał w piasku utrzymując wilgotność na wysokości 65% całkowitej pojemności wodnej. Po 7 dniach obliczał ilość skielkowanych roślin. Wyniki badań dla żyta i pszenicy zestawiono w tablicy 2.

T a b l i c a 2

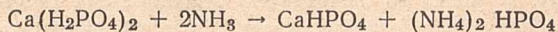
Ilość skielkowanych roślin w %, kombinacja kontrolna — 100

Rodzaj ziarna	Czas trwania kontaktu ziarna z superfosfatem granulow.	% skielkowanych ziarn
Żyto	2 godziny	100
„	24 „	90
„	4 dni	31
„	8 „	5
Pszenica	2 godziny	99
„	24 „	98
„	4 dni	13

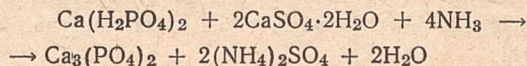
Uważamy, że fakt szkodliwego działania kwaśnego superfosfatu na siłę i energię kiełkowania roślin jest dostatecznie ustalony i że na skutek tego należy dążyć do usunięcia tej wady, która może się dać poważnie we znaki przy wysiewie i przechowywaniu superfosfatu razem z ziarnem siewnym. Baranow i Szczepietelnikowa (1) proponują zmniejszenie tej kwasowości tylko na powierzchni granul przez traktowanie utworzonych już granul kredą mieloną. Otrzymane przez nich wyniki doświadczeń wykazują, że takie obtaczanie granul rzeczywiście usuwa w znacznym stopniu szkodliwy wpływ kwasowości na kiełkowanie. Takie jednak obtaczanie, a nawet pudrowanie, jest dość trudne do wykonania w skali fabrycznej.

My ze swej strony wysuwamy koncepcję usuwania zbyt wielkiej kwasowości superfosfatu przez zobojętnienie wolnego kwasu fosforowego amoniakiem, czyli przez tzw. amoniakowanie superfosfatu. W ten sposób zmniejszamy kwasowość superfosfatu i jednocześnie wiążemy cenny składnik, jakim jest azot w postaci amoniaku.

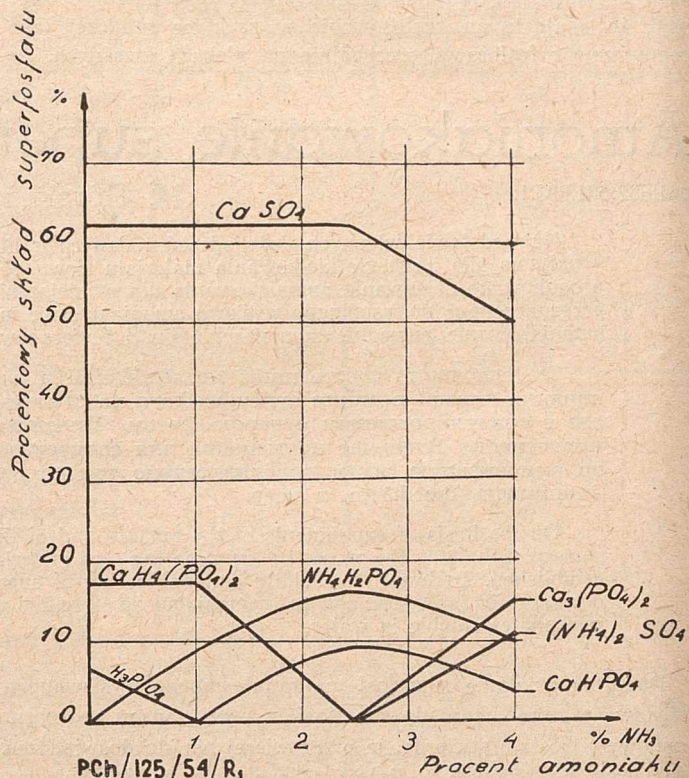
W procesie amoniakowania superfosfatu najpierw zobojętniany jest wolny kwas fosforowy. Po jego zobojętnieniu amoniak reaguje z fosforanem jednowapniowym w ten sposób, że wytwarza się fosforan dwuamonowy i fosforan dwuwapniowy (3) (7) (9) (8):



Przy dalszym dostarczaniu amoniaku następują dalsze i głębsze przemiany, a mianowicie znajdujący się w superfosfacie siarczan wapnia przechodzi w siarczan amonu, a wapń wiąże. Istotnym czynnikiem powodującym powstawanie fosforanu trójwapniowego w myśl równania:



Istotnym czynnikiem powodującym powstawanie fosforanu trójwapniowego jest ilość doprowadzonego amoniaku.



Rys. 1. Zmiany zachodzące w superfosfacie pod wpływem amoniakowania

Zmiany, jakie zachodzą w superfosfacie podczas amoniakowania, ilustruje rys. 1, gdzie podano w formie wykresu zmiany składu w superfosfacie w zależności od ilości wprowadzonego amoniaku.

Zaznaczyć należy, że fosforan trójwapniowy powstający w czasie amoniakowania superfosfatu posiada odmienne własności niż fosforan trójwapniowy naturalny występujący w fosforach. Jest on całkowicie rozpuszczalny w dwuprocentowym kwasie cytrynowym, natomiast w cytrynianie amonu o pH = 5 rozpuszczalność jego wynosi 75%. Również w doświadczeniach wazonowych i polowych wykazano, że fosforany dwuwapniowy

i świeżo strącony fosforan trójwapniowy posiadają wartość nawozową zbliżoną do wartości nawozowej superfosfatu (5) (6) (10) (11).

Pomimo to, przy produkcji superfosfatu granulowanego przeznaczonego do rzędowego wysiewu, zmniejszenie rozpuszczalności w wodzie posiada ujemne znaczenie. Baranow stwierdził, że fosfor migruje z granul do gleby dzięki swojej rozpuszczalności w wodzie.

Po upływie kilku dni prawie cały fosfor znajdujący się w granulach przechodzi do gleby; w granulach pozostaje zaledwie parę procent fosforu. Oczywiście warunkiem takiego przenikania fosforu do gleby jest jego rozpuszczalność w wodzie. Wytworzenie w wysoko amoniakowanym superfosfacie trudno rozpuszczalnych w wodzie fosforanów dwu i trójwapniowych będzie zmniejszało ilość fosforu przenikającego do gleby. Należy więc ograniczyć amoniakowanie superfosfatu do mniej więcej 1% azotu, tj. do takiej ilości, która w przybliżeniu jest potrzebna do zobojętnienia znajdujących się w superfosfacie wolnych kwasów. Dla poparcia tych wywodów przeprowadzono badania nad migracją kwasu fosforowego do gleby z superfosfatów o różnej zawartości azotu.

W tym celu odważono po 50 g gleby ubogiej w fosfor, umieszczono ją w małych szalkach Petriego i nasycono wodą prawie do całkowitej jej pojemności wodnej. Z każdego superfosfatu wybrano granule o ciężarze 0,08 g każda. Granulki następnie zagłębiany w glebę każdą w osobnej szalce w ten sposób, że nie wystawały ponad powierzchnię. Po trzech dniach granulki wyjęto, a glebę z szalek ilościowo przeniesiono do kolb miarowych i w wyciągu wodnym oznaczono fosfor metodą kolorymetryczną. Wyniki podaje tablica 3.

T a b l i c a 3

Ilości P_2O_5 znalezione w glebie po usunięciu z niej granulki

Nr komb.	Rodzaj superfosfatu	% P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie	P_2O_5 znalezione w glebie w mg	Migracja P_2O_5 superfosfatu kwasnego-100
1	bez fosforu	—	ślady	—
2	superfosfat kwaśny	19,45	4,7	100
3	superfosfat amoniakowany 1% N	16,62	3,7	78
4	superfos. amoniak. 2% N	11,63	2,4	52
5	superfos. amoniak. 3% N	10,48	1,8	30
6	superfos. amoniak. 4% N	8,30	0,76	16

Jak wynika z powyższego zestawienia stopień migracji fosforu z granulki do gleby jest zależny od stopnia rozpuszczalności P_2O_5 w wodzie. W ciągu trzech dni pozostawiania granulki w glebie z superfosfatu nieamoniakowanego przeszło do gleby 4,7 mg P_2O_5 , co stanowi około 30% P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie. Wprowadzenie do superfosfatu 1% azotu obniżyło rozpuszczalność P_2O_5 w wodzie z 19 na 16% i przenikanie fosforu z granulki z 4,7 mg na 3,7 mg P_2O_5 . Jeśli przyjmiemy stopień migracji na superfosfacie nieamoniakowanym za 100, to migracja na superfosfacie zawierającym 1% azotu wynosi 78%.

Zwiększanie zawartości azotu w superfosfacie obniża rozpuszczalność P_2O_5 w wodzie, co powoduje coraz słabsze przenikanie fosforu z granulki do gleby.

Wobec tak znacznych różnic w przenikaniu fosforu z granul do gleby w zależności od stopnia amoniakowania superfosfatu przeprowadzono doświadczenia krótkoterminowe metodą Neubauera w celu stwierdzenia zależności między rozpuszczalnością związków fosforowych w wodzie i w kwasie cytrynowym a przyswajalnością ich przez rośliny. Doświadczenie założono

w wazonikach na piasku wydmyowym. Jako nawożenie podstawowe przyjęto pożywkę wg Helriegella, z tym że fosfor dano w postaci różnych superfosfatów w ilości 60 mg P_2O_5 na wazonik (500 g piasku) biorąc za podstawę fosfor ogólny. Superfosfaty różniły się między sobą ilością wprowadzonego do nich amoniaku i różnym stopniem rozpuszczalności P_2O_5 w wodzie.

Schemat doświadczenia:

1 komb.	bez fosforu
2 komb.	superfosfat kwaśny 0 % azotu
3 komb.	superfosfat amoniakowany 1% azotu
4 komb.	„ „ 2% „
5 komb.	„ „ 3% „
6 komb.	„ „ 4% „

Wobec różnej rozpuszczalności w wodzie związków fosforowych każda z kombinacji otrzymała inną dawkę P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie, a mianowicie:

2 komb.	58 mg	P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie
3 komb.	50 mg	„ „ „
4 komb.	36 mg	„ „ „
5 komb.	31 mg	„ „ „
6 komb.	25 mg	„ „ „

Azot wyrównano biorąc pod uwagę ilości azotu zawarte w superfosfatach. Doświadczenie założono w 3 powtórzeniach. Wazoniki obsiano owsem po 100 ziaren w każdym. Po 17 dniach doświadczenie zakończono, rośliny zebrano i oznaczono w nich ogólną ilość pobranego fosforu. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy 4.

T a b l i c a 4

Średni plon powietrznie suchej masy roślin oraz ilość pobranej P_2O_5 przez rośliny

Nr komb.	Rodzaj superfosfatu	% zawartość P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie	Plon roślin w g	Plon P_2O_5 w mg	P_2O_5 pobrane z nawozu w mg
1.	bez fosforu	—	2,7	27	—
2.	superfosfat kwaśny	19,45	2,6	50	23
3.	superfosfat amoniakowany 1% N	16,62	2,6	50	23
4.	superfosfat amoniakowany 2% N	11,63	2,5	41	14
5.	superfosfat amoniakowany 3% N	10,86	2,5	41	14
6.	superfosfat amoniakowany 4% N	8,30	2,6	39	12

Jak widzimy plon roślin we wszystkich kombinacjach jest jednakowy, natomiast ilości pobranego przez rośliny fosforu różnią się między sobą dość znacznie. Już w kombinacji 4 na superfosfacie zawierającym 2% azotu ilość pobranego fosforu spada bardzo wyraźnie. Mimo dość wysokiej dawki fosforu (60 mg P_2O_5) zastosowanej pod rośliny, różnice w ilościach pobranego fosforu zaznaczyły się całkiem wyraźnie. Otrzymane wyniki wskazują, że pobieranie fosforu przez rośliny w dużym stopniu jest zależne od ilości fosforu rozpuszczalnego w wodzie, a ponieważ superfosfat granulowany wysiewany rzędowo wraz z ziarnem działa dlatego lepiej, że umożliwia roślinie pobranie dużej ilości fosforu w pierwszym okresie rozwoju, nie należy więc zmniejszać wodnej rozpuszczalności superfosfatu. Przeprowadzone próby nad wpływem amoniakowania superfosfatu na rozpuszczalność fosforu w wodzie i pobieranie go przez rośliny wykazały, że nie należy posuwać amoniakowania superfosfatu dalej niż do 1% azotu. Przez wprowadzenie 1% azotu amonowego do superfosfatu zmniejszamy jego kwaso-

wość z pH 2,5 do pH 4,3. Aby się przekonać, czy ta zmniejszona kwasowość jest wystarczająca dla usunięcia ujemnego jej wpływu na siłę i energię kiełkowania roślin, należało przeprowadzić badania przechowując ziarno siewne wraz z granulami przez określony czas i następnie zbadać jego siłę i energię kiełkowania. W tym celu przetrzymywano ziarno siewne żyta i pszenicy razem z granulami superfosfatu kwaśnego i amoniakowanego (1% azotu). Aby wytworzyć atmosferę nasyconą wilgocią, naczynka, w których przechowywano zmieszane ziarno z granulami, umieszczono w zamkniętym eksykatorze, na dnie którego znajdowała się woda. Po określonym czasie ziarno wysiewano do piasku, utrzymując jego wilgotność na wysokości 65% całkowitej pojemności wodnej. Po 7 dniach obliczano ilość skielkowanych roślin. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy 5.

Tablica 5

Wpływ przechowywania ziarna siewnego żyta i pszenicy z superfosfatem amoniakowanym i kwaśnym, na siłę i energię kiełkowania. Ilość skielkowanych roślin w %. Kombinacja kontrolna — 100.

Rodzaj ziarna	Czas przetrzymywania ziarna z superfosfatem	Superfosfat amoniakowany pH = 4,3	Superfosfat kwaśny pH = 2,5
Zyto	2 godziny	100	100
„	24 „	93	90
„	4 dni	89	31
„	8 „	78	5
Pszenica	2 godziny	100	99
„	24 „	100	98
„	4 dni	80	13
„	8 „	13	0

Badania te wykazały, że wprowadzenie 1% azotu amonowego do superfosfatu wpływa już korzystnie na usunięcie szkodliwego działania kwasowości na siłę i energię kiełkowania roślin.

Z kolei porównywano siłę i energię kiełkowania ziarna pszenicy, które przetrzymywano przez 4 dni, metodą wyżej opisaną z superfosfatem amoniakowanym i superfosfatem pudrowym.

wanym węglanem wapnia (strącony CaCO_3) oraz z superfosfatem pudrowym mączką fosforytową. Dla porównania wprowadzono kombinację z superfosfatem kwaśnym. Wynik zestawiono w tablicy 6.

Tablica 6

Wpływ superfosfatu amoniakowanego i pudrowanego na siłę i energię kiełkowania ziarna pszenicy w porównaniu do wpływu superfosfatu kwaśnego. Siła kiełkowania w %. Kombinacja kontrolna — 100.

Rodzaj superfosfatu	Siła kiełkowania w %
Superfosfat kwaśny	17
„ amoniakowy 1% N	99
„ pudrowany CaCO_3	100
„ „ mączką fosforytową	20

Jak widzimy przetrzymywanie ziarna pszenicy przez 4 dni z superfosfatem amoniakowanym i superfosfatem pudrowym węglanem wapnia nie wpłynęło szkodliwie na siłę i energię kiełkowania; należy zatem uznać obydwa zabiegi za jednakowo skuteczne. Używanie mączki fosforytowej do pudrowania superfosfatu okazało się mało skuteczne.

Otrzymano 9.1.54

Literatura

1. Baranow P. A., Dokl. W. Siel. Choz. Ak. 15, 3, (1950)
2. Brioux C., Comp. rend. Acad. Agr. France, 4, 632, 1918
3. Gerlach, Z. angew. Chem. 29, pt. I 13-14, 18-20, (1916)
4. Górski M., Wyszynska K. Nowe Rolnictwo 2, 49, (1923)
5. Górski M. Nowe Rolnictwo 60, (1952)
6. Hill W. L., Ross W. H., Rader L. F., Ind. Engng. Chem. 22, 1385 (1930)
7. Hofman I., Zilberman J., Ostrowskij I. — Technologie superfosfata. Leningrad, 1937.
8. Jacob K. D., Ross W. H. J. Amer. Soc. Agr. 23, 771, (1931)
9. Kecnan, Frank G., J. Ind. and Engng. Chem. 22, 1378, (1930)
10. Matigon C., Chim. Ind., 10, 216 (1923)
11. Martin W. E., Vlamis J., Quick J., Soil Sci. 75, 41 (1953)
12. Parrish P., Ogilvie A., Calcium superphosphate and compound fertilisers. London, 1946.
13. Ross W. H., Jacob K. D., J. Assoc. Off. Agr. Chem. 14, 182 (1931)
14. Sokolow A. W., Agrochimia fosfora, Moskwa — Leningrad, 1950.

○ stabilizacji pigmentów żółcieni kadmowej

A. Krause i M. Kranz

667.622.1:661.848.511.4:66.097.8

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego

Pigmenty żółcieni kadmowej (CdS) utleniają się łatwo pod wpływem H_2O_2 w 20°. Reakcja ta ma przebieg autokatalityczny. Jony Fe^{+++} , a przede wszystkim PO_4^{+++} i AsO_4^{+++} działają stabilizująco i chronią CdS przed utlenieniem. Wspomniane jony należy pojmować jako stabilizatory sieci przestrzennej CdS, w wyniku czego powstają na jego powierzchni (w miejscach aktywnych) trwałe związki kompleksowe w ilościach śladowych o działaniu blokującym. Dla utrwalenia pigmentów CdS powietrznie suchych, należy je zaprawić roztworem fosforanu sodowego w stosunku wagowym CdS : PO_4^{+++} = 100 : 1.

Пигменты сернистого кадмия (CdS) легко окисляются действием H_2O_2 при 20° C. Реакция эта является автокаталитической реакцией. Ионы Fe^{+++} и прежде всего ионы PO_4^{+++} и AsO_4^{+++} действуют стабилизирующим образом и препятствуют окислению CdS. Вышеупомянутые ионы можно принять как стабилизаторы пространственной решетки CdS, вследствие чего на его поверхности появляются (в активных центрах) следовые количества комплексных стойких соединений, действующие блокирующим образом. Для стабилизации воздушно-сухих пигментов CdS надо их протравить раствором фосфата натрия в весовом отношении CdS : PO_4^{+++} = 100 : 1.

Yellow pigments of cadmium sulphide can readily be oxidised by the use of H_2O_2 at 20°C. The reaction is autocatalytic. Fe^{+++} ions and in the first line PO_4^{+++} and AsO_4^{+++} ions have stabilizing properties and protect CdS against oxidation. These ions should be looked upon as stabilizers of the spacial lattice of CdS which results in forming trace quantities of stable complex compounds (which exert blocking effect) in active points on the surface of CdS. To stabilize air dried CdS pigments the solution of sodium phosphate is added in weight relation CdS : PO_4^{+++} = 100 : 1.

Zagadnienie pigmentów kadmowych jest w Polsce szczególnie aktualne ze względu na bogate złoża rud cynkowych zawierających około 0,1% kadmu. Żółcienie kadmowe (CdS) należą wprawdzie do droższych pigmentów nieorganicznych i są

stosowane do specjalnych zadań technicznych, jednak stosunkowo wysoka ich cena jest wyrównywana przez liczne zalety tych związków, jak piękne żywe zabarwienie, duży wybór kolorów (od jasnożółtych do ciemnopomarańczowych) oraz ich

trwałość. Ostatecznie bowiem o przydatności technicznej środków barwiących decyduje ich odporność, a pod tym względem żółcienie kadmowe przewyższają większość nieorganicznych związków barwnych. Jako siarczki metalu są one jednak mniej lub więcej wrażliwe na utleniające działanie czynników atmosferycznych, na co zwrócił uprzednio uwagę jeden z nas¹⁾. W wilgotnym powietrzu tworzą się pod wpływem promieni słonecznych ślady wody utlenionej wystarczające do powolnego utlenienia siarczku kadmu na rozpuszczalny siarczan, co uwiadcza się wybieleniem, a następnie zupełnym rozplynięciem się pigmentu w wilgoci atmosfery. Jakkolwiek CdS należy do związków stosunkowo trudnych utlenialnych²⁾, to jednak poszczególne preparaty zachowują się dość indywidualnie. I tak Baubigny³⁾ stwierdził, że siarczek kadmu, strącony na zimno ze słabo kwaśnego roztworu, utlenia się dość łatwo przy 350°, podczas gdy krystaliczny siarczek nawet w 450 — 480° prawie się nie zmienia. Dopiero w 550 — 600° zaczyna się przekształcanie w siarczan. Z drugiej strony znany jest fakt wyjaśniania pomalowanego żółcienia kadmową papieru rysunkowego, jeżeli wystawić go na działanie słońca w wilgotnym powietrzu⁴⁾. Również i tutaj następuje utlenienie CdS do CdSO₄. Podobnie działa ozon na CdS⁵⁾, a także tropikalne światło słoneczne⁶⁾. Na ogół jaśniejsze odmiany są podatniejsze na rozjaśnienie niż ciemniejsze rodzaje CdS^{7,8)}. Może to być zależne, jak to wykazali Bieleniński i Ryskin⁹⁾, od warunków wytwarzania żółcienia kadmowej. Otrzymywanie czystego pigmentu CdS należy bowiem do trudnych zadań, ponieważ strącony osad ma na ogół dużą powierzchnię aktywną zdolną do adsorpcji różnych substancji, m. in. siarki powstałej w rozkładzie H₂S lub Na₂S użytych do wytrącania. Zaadsorbowana siarka działa wybitnie szkodliwie, gdyż utlenia się na powietrzu po części do H₂SO₄, który rozkłada pigment.

Powyższe fakty skłoniły nas do zbadania procesu utlenienia CdS w roztworze rozcieńczonym wody utlenionej, w związku z czym wyłoniło się zagadnienie stabilizacji siareczków kadmowych wobec czynników oksydacyjnych. Do badań naszych użyliśmy początkowo 12 różnych siareczków kadmu stosowanych w poprzedniej naszej pracy¹⁰⁾. Były to żółcienie otrzymywane w różnych warunkach, zarówno na drodze mokrej jak i pirogenetycznej, preparowane bezpośrednio z soli kadmowych, np. z siarczanu lub chlorku, a także wytwarzane drogą pośrednią w reakcji topochemicznej poprzez szczawian względnie węglan kadmu. Zabiegi te odbywały się w zmiennych warunkach temperatury, stężenia i czasu.

Preparaty powietrzne suche w ilości 0,1 g umieszczaliśmy w roztworze wody utlenionej (150 ml o stęż. 0,3% wzgl. 0,1%) w termostacie o stałej temp. 20°C. Wszystkie badane siarczki ulegały zupełnemu utlenieniu na siarczany w czasie od 72 do 96 godz. Przebieg utlenienia w czasie można dogodnie śledzić wzrokowo przez zmianę barwy, rozjaśnianie preparatu, a zwłaszcza zmniejszanie jego ilości aż do zupełnego zaniku osadu. Ilości nierozłożonego CdS oznaczono wagowo w tyglu piankowym 1 G4, względnie drogą analizy ilościowej znajdujących się w przesączu anionów SO₄¹¹⁾ (tabela 1).

Oczywiście wybrane przez nas warunki (wysokie stężenie roztworu H₂O₂ i duża jego ilość) przewyższały wielokrotnie mogące zaistnieć warunki naturalne. Chodziło nam jednak o przyspieszenie doświadczeń, nadto o stworzenie drastycznych wymogów, które gwarantowałyby — w razie udanego zahamowania utlenienia CdS w warunkach doświadczalnych — znacznie skuteczniejsze wyniki w praktyce.

W tych wstępnych badaniach wybraliśmy ostatecznie spośród 12 użytych żółcieni kadmowych dwie jako najodporniejsze na utlenienie. Oznaczaliśmy je numerami 1 i 2, stosując obydwie preparaty do dalszych doświadczeń. Trwalszym okazał się preparat nr 2.

Tabela 1

Trwałość CdS niestabilizowanego (0,1 g prep. nr 2) w roztw. H₂O₂ (150 ml 0,3%) w 20°C.

Czas w min.	% powstałego CdSO ₄	% pozostałego CdS
15	5,20	95,50
30	7,85	90,40
60	10,41	87,80
120	18,38	79,20
480	49,84	55,60
1440	66,19	25,20
2880	88,47	8,00
5760	99,03	0,20

Przygotowanie preparatów było następujące:

Preparat nr 1

5 g CdSO₄ 8/3 H₂O w 75 ml destylowanej wody strącono w ciągu 1/2 godz. gazowym H₂S w temp. ok. 15°. Po przesączeniu przemycano CdS gorącą wodą.

Nr 2 wytwarzano w analogiczny sposób z tą tylko różnicą, że roztwór CdSO₄ zakwaszono 2,1020 g H₂SO₄ przed strącaniem. Użyte odczynniki były chem. cz., marki „Gliwice”.

Punktem wyjściowym do dalszych badań było spostrzeżenie nasze, że pewne jony w ilościach śladowych utrwalają wspomniane siarczki kadmowe. Dzieje się to prawdopodobnie przez stabilizację ich sieci przestrzennej w ten sposób, że tworzą na powierzchni siarczku (w pewnych tylko miejscach aktywnych) trwałe związki kompleksowe¹⁾, oczywiście w znikomych ilościach. Takim pierwiastkiem śladowym okazało się żelazo w postaci jonu Fe⁺⁺⁺ w ilości 10⁻³ g lub 10⁻⁴ g w 1 ml wody na 0,1 g CdS powietrznie suchego. Wspomnianą stabilizację przeprowadza się praktycznie w ten sposób, że osadza się odnośną ilość jonu (roztwór wodny odnośnej soli) na badanym preparacie, siarczku kadmowym, (0,1 g) i po 15 min nalewa 150 ml H₂O₂ o odpowiednim stężeniu i temperaturze, umieszczając całość w termostacie (tabela 2).

Tabela 2

Trwałość CdS (0,1 g prep. nr 2) w 150 ml H₂O₂ (0,3%) w 20°C w obecności jonów Fe⁺⁺⁺ (po 10⁻³ g wzgl. 10⁻⁴ g w 1 ml) Ilość powstałego CdSO₄ podana jest w %.

Czas w min.	CdS bez jonu	CdS + Fe ⁺⁺⁺		
		5 · 10 ⁻³ g	10 ⁻³ g	10 ⁻⁴ g
15	5,2	4,20	4,71	4,69
30	7,85	6,43	7,41	6,26
60	10,41	9,80	10,08	9,68
120	18,38	14,65	16,17	16,82
480	49,84	37,01	45,00	46,60
1440	66,19	46,98	63,57	69,20
2880	88,47	65,10	73,10	85,02
5760	99,03	81,02	92,48	95,82

Z wyników tych widać, że już dodatek 10⁻⁴ g lub 10⁻³ g Fe⁺⁺⁺ hamuje utlenienie CdS, choć użycie jonów Fe⁺⁺⁺ jako stabilizatora nie bardzo jest korzystne. Mianowicie dodana sól żelazowa (Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O) przekształca się (hydrolizuje) w środowisku wody utlenionej na wodorotlenek żelazowy. Wytwarzająca się brunatna obwódka Fe(OH)₃ przyciemnia kolor osadu i myli wzrokową obserwację procesu utlenienia. Z tego względu szukaliśmy wśród kationów i anionów nieorganicznych lepszych stabilizatorów.

Zbadaliśmy następujące jony: Hg⁺⁺, Mg⁺⁺, Ba⁺⁺, Zn⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Mn⁺⁺, NH₄⁺, CN⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, C₄O₆H₄⁴⁻, CH₃COO⁻, PO₄³⁻ i AsO₄³⁻

Jedynie dwa ostatnie, fosforan i arsenian, wybitnie zabezpieczają siarczki kadmowe przed utlenieniem. Wspomniane jony stosowaliśmy w postaci odpowiednich soli, częściowo odczynników p. a. Mercka. Fosforany były p. a. f-y Mallinrodt, arseniany zaś ch. cz. marki „Gliwice“. Użyte sole to $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Zstąpienie tego ostatniego związków NaH_2PO_4 lub $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$ dawało podobne wyniki. To samo odnosi się do arsenianu (tabela 3 i 4).

Tabela 3

Trwałość CdS (0,1 g prep. nr 2) w 150 ml H_2O_2 (0,3%) w 20°C w obecności jonów PO_4^{3-} (po 10^{-3} g wzgl. 10^{-4} g w 1 ml).

a = % powstałego CdSO_4

b = % pozostałego CdS

Czas w min.	CdS bez jonu		CdS + PO_4^{3-}					
			$5 \cdot 10^{-3}$ g		10^{-3} g		10^{-4} g	
	a	b	a	b	a	b	a	b
15	5,20	95,50	0,40	99,60	1,00	98,80	1,20	98,80
30	7,85	90,40	3,00	97,90	4,95	96,00	5,09	93,90
60	10,41	87,80	5,06	96,30	6,77	94,70	7,80	91,40
120	18,38	79,20	8,27	92,40	11,14	85,90	16,09	82,60
480	49,84	55,60	24,64	81,00	32,24	68,00	33,67	65,60
1440	66,19	25,20	43,56	51,40	57,19	40,70	61,80	31,70
2880	88,47	8,00	58,00	33,00	66,24	20,20	84,10	14,00
5760	99,03	0,20	78,49	22,23	88,35	9,40	92,67	4,35

Tabela 4

Trwałość CdS (0,1 g prep. nr 2) w 150 ml H_2O_2 (0,3%) w 20°C w obecności jonów AsO_4^{3-} (po 10^{-3} g wzgl. 10^{-4} g w 1 ml).

a = % powstałego CdSO_4

b = % pozostałego CdS

Czas w min.	CdS bez jonu		CdS + AsO_4^{3-}					
			$5 \cdot 10^{-3}$ g		10^{-3} g		10^{-4} g	
	a	b	a	b	a	b	a	b
15	5,20	95,50	0,00	100,00	1,80	98,20	1,79	98,23
30	7,85	90,40	1,40	98,60	3,21	96,60	5,51	94,75
60	10,41	87,80	2,60	97,50	5,49	94,61	6,30	93,60
120	18,38	79,20	4,04	96,04	7,16	92,82	8,29	91,80
480	49,84	55,60	14,50	86,50	30,10	70,40	32,00	68,19
1440	66,19	25,20	32,20	69,10	46,80	52,40	54,22	45,02
2880	88,47	8,00	52,20	46,78	73,27	25,03	80,06	17,40
5760	99,03	0,20	68,00	31,40	89,01	10,60	94,11	5,60

Natomiast obniżenie stężenia H_2O_2 z 0,3% na 0,1% znacznie zmniejszyło szybkość reakcji, choć zasadniczo nie zmieniło ogólnego obrazu badanego zjawiska. Toteż dla przyspieszenia p.zebiegu doświadczeń stosowaliśmy z reguły wyższe stężenie, tj. 0,3% H_2O_2 . Uwidoczniają to wyniki badane w tabeli 5.

Podane w tabeli 5 liczby wskazują na stosunkowo większą odporność preparatu nr 2, co też zadecydowało, że w doświadczeniach naszych stosowaliśmy raczej preparat 2 niż 1.

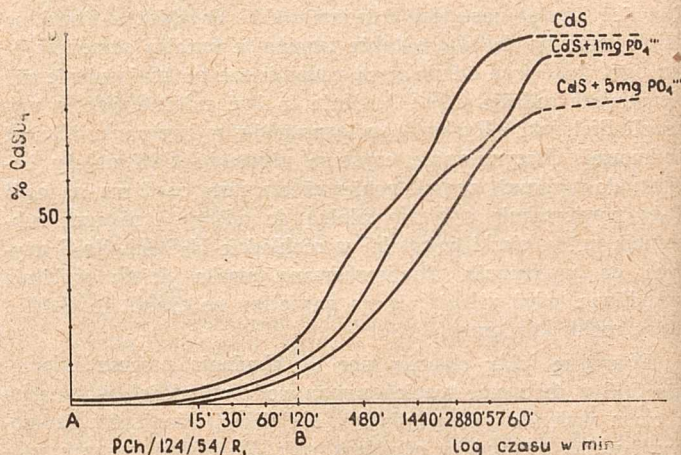
Tabela 5

Trwałość CdS (0,1 g prep. nr 1 lub nr 2) w 150 ml H_2O_2 (0,1%) w 20°C w obecności jonów PO_4^{3-} (po 10^{-4} g w 1 ml).

Ilość powstałego CdSO_4 podana jest w %.

Czas w min.	nr 1	nr 1 + PO_4^{3-}	nr 2 + PO_4^{3-}
60	6,49	6,49	5,76
120	7,06	6,80	6,29
240	12,03	11,88	9,10
480	16,71	15,60	14,17
1440	33,56	30,40	28,29
2880	54,60	44,38	43,87
5760	66,38	62,09	61,72

Przedstawione wyniki dowodzą, że dodatek 1 ml jonu PO_4^{3-} lub AsO_4^{3-} o stężeniu 10^{-3} g w 1 ml wystarcza, by trwale ustabilizować 0,1 g CdS i nie dopuścić do jego utlenienia. Praktycznie bowiem rozkład CdS zachodzi w ciągu pierwszych 8 godzin, po czym następuje wybitne zwolnienie tempa oksydacji, tak że reakcja kończy się w ciągu ok. 72 godz. Mniej więcej po 3 dniach znika zupełnie (utlenia się w zupełności) osad CdS niestabilizowany, gdy tymczasem ten sam CdS zadany 1 ml jonów PO_4^{3-} , względnie AsO_4^{3-} o stężeniu 10^{-3} g, (jak to stwierdziliśmy w oddzielnych próbach) nawet po 140 dniach zawiera jeszcze ok. 5% nierozłożonego CdS. Stąd wniosek, że siarczki kadmu utrwalone wspomnianymi jonami praktycznie nie ulegną nigdy kompletnemu utlenieniu. Trzeba również zwrócić uwagę na niewspółmierność warunków doświadczalnych i naturalnych, co także przemawia na korzyść omawianej metody. Najlepiej zresztą przebieg utleniania obrazuje umieszczony wykres, w którym na osi pionowej podano procentowe ilości wytworzonego CdSO_4 (z utlenienia CdS), na osi poziomej zaś logarytmy czasu w minutach od 15' do 5760'.



Wykres 1

Z przebiegu krzywych wynika, że są to reakcje autokatalityczne. Fakt ten pokrywa się z wyrażonymi już dawniej przez jednego z nas poglądami¹⁾ w sprawie działania stabilizującego jonów potrzebnych w nieproporcjonalnie małej ilości w stosunku do substancji stabilizowanej. Z tego należy wnioskować, że na powierzchni tej ostatniej znajdują się nieliczne tylko miejsca (miejsca aktywne) jako „punkty słabe, zaczepne“, atakowane przez czynniki utleniające w początkowym stadium reakcji utleniania CdS. Trzeba przede wszystkim w tym okresie (inkubacyjnym wyrażonym poziomym biegiem krzywej A — B na wykresie 1), zapobiec ewentualnym zmianom CdS. Należy więc pigment bezpośrednio po wytworzeniu i wysuszeniu zaprawić anionem PO_4^{3-} (roztworem fosforanu sodowego) w stosunku wagowym 1 : 0,01, gdyż późniejsza stabilizacja pigmentów zastarzałych byłaby już mniej korzystna. Metoda powyższa ze względu na łatwość wykonania może znaleźć zastosowanie techniczne.

Otrzymano 7. XII. 53.

Literatura

1. A. Krause, Przem. Chem. (32)9, 3 (1953)
2. Polacci, Monit. Scient. (4) 22, 373 (1908).
3. H. Baubigny, Compt. rend. 142, 577 (1906).
4. A. Richardson, Chem. News 54, 297 (1886)
5. A. Mailfert, Compt. rend. 94, 860, 1186 (1882).
6. N. R. Dhar, Z. anorg. allg. Chem. 122, 151 (1922).
7. H. Wagner, Die Körperfarben, Stuttgart 1928.
8. A. Renc, Farby malarskie, Warszawa 1938.
9. E. F. Bieleński i I. W. Ryskin, Chímia i technologia pigmentów, Moskwa 1949.
10. A. Krause i Mm. Kranz, Przem. Chem. (33)10, 19, (1954)

Absorpcja dwutlenku siarki w roztworach zasadowego siarczanu glinowego

I. IZOTERMA ABSORPCJI

S. Bretsznajder i W. Augustyn

66.074.378.1:546.623.226-81.09

Oznaczono metodą dynamiczną ilości dwutlenku siarki, absorbowanego w roztworach zasadowego siarczanu glinowego w zależności od stężeń dwutlenku siarki w fazie gazowej, od temperatury i od stopnia zasadowości roztworów absorbujących.

Определены количества двуокиси серы, абсорбированной в растворах основного сернокислого алюминия динамическим методом в зависимости от концентрации двуокиси серы в газовой фазе, температуры и степени основности адсорбирующих растворов.

Quantity of sulphur dioxide absorbed in solutions of basic aluminium sulphate has been determined by dynamic method in dependence on the concentration of sulphur dioxide in gaseous phase, on the temperature and the degree of alkalinity of absorbing solutions.

W wielu procesach przemysłowych uzyskuje się gazy odlotowe, zawierające 0,5 — 3% dwutlenku siarki. Gazy takie stanowią uciążliwy produkt odpadowy, są bowiem zbyt stężone, by można je było odprowadzać do komina bez szkody dla otoczenia, a stężenie dwutlenku siarki jest w nich zbyt niskie, aby w sposób opłacalny można je było wykorzystać i przerobić np. na kwas siarkowy. Zagadnienie wykorzystania dwutlenku siarki zawartego w gazach odlotowych stało się dziś jednym z najaktualniejszych problemów przemysłu chemicznego¹⁾.

Jednym ze stosowanych obecnie sposobów jest absorbowanie dwutlenku siarki z gazów za pomocą roztworów mających zdolność pochłaniania znacznych ilości SO_2 . Wśród różnych cieczy absorbujących stosowanych w tym celu używa się m. in. w metodzie opracowanej przez Imperial Chemical Industries Ltd roztwór zasadowego siarczanu glinowego, który w temperaturze pokojowej pochłania znaczne ilości dwutlenku siarki i łatwo wydziela ten gaz po ogrzaniu. Mimo istnienia dość obszernej literatury patentowej, dotyczącej stosowania roztworów zasadowego siarczanu glinowego do absorpcji dwutlenku siarki, własności tego absorbenta nie były jeszcze dotychczas dokładnie opisane^{2,3,4)}.

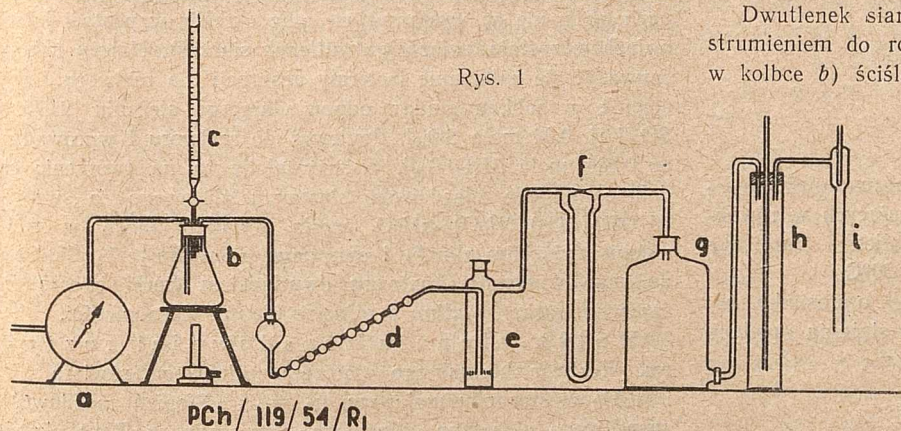
W niniejszej notatce zostały zestawione wyniki pomiarów, które miały na celu ustalenie zależności między stężeniami dwutlenku siarki w fazie gazowej nad roztworem i zawartością dwutlenku siarki zaabsorbowanego w roztworze.

w wodzie. Następnie odmierzone dokładnie 1/6 całej ilości roztworu, strącono z niej amoniakiem wodorotlenek glinowy i osad dokładnie przemyto wodą. Otrzymany wodorotlenek rozpuszczono w pozostałej ilości roztworu siarczanu glinowego i otrzymany roztwór zasadowego siarczanu dopełniono wodą do objętości 1 l. Roztwór II został przygotowany w sposób analogiczny, z tą jednak różnicą, że do strącenia wodorotlenku glinowego użyto nie 1/6, lecz 1/3 całej ilości roztworu.

Wykonanie pomiarów. Doświadczenia wykonano metodą przepływową (dynamiczną): pomiary polegały na przepuszczeniu przez roztwór absorbujący zasadowego siarczanu glinowego gazu o określonym stężeniu SO_2 aż do ustalenia się równowagi między roztworem i fazą gazową, a następnie na oznaczeniu równowagowego stężenia SO_2 w wyssanej cieczy (rys. 1). Do wykonania pomiarów stosowano aparaturę składającą się z gazomierza *a*, urządzenia do wywiązywania dwutlenku siarki *b*, *c*, pochłaniacza zawierającego roztwór zasadowego siarczanu glinowego *d*, płuczki z mianowanym roztworem 0,1 n jodu *e*, przepływomierza pozwalającego oznaczyć szybkość przepływu gazu przez aparaturę *f*, zbiornika do wyrównania wahań ciśnienia *g* oraz monostatu w końcu układu *h*, regulującego podciśnienie wytwarzane za pomocą pompy wodnej *i*. Dzięki ssącemu działaniu pompy przez aparaturę przepływał strumień powietrza, którego ilość mierzono gazomierzem *a*.

Dwutlenek siarki wywiązywano wkraplając jednostajnym strumieniem do roztworu 80% H_2SO_4 (lekko podgrzewanego w kolbie *b*) ściśle odmierzoną ilość roztworu kwaśnego siarczynu sodowego o znanym stężeniu. Stężenie dwutlenku siarki w mieszaninie gazowej kontrolowano, gdy pochłaniacz *d* nie był jeszcze napełniony, mierząc czas odbarwienia się odmierzonej ilości mianowanego roztworu jodu w płuczce *e*.

Przed pomiarem do pochłaniacza *d* nalewano 75 ml roztworu zasadowego siarczanu glinowego, po czym pochłaniacz zanurzano w termostacie i przepuszczano przez aparaturę jednostajny strumień mieszaniny dwutlenku siarki z powietrzem o określonym stężeniu SO_2 . (W niektórych doświadczeniach wprowadzono mieszaninę dwutlenku siarki nie z powietrzem, lecz z dwutlenkiem węgla). Po nasyceniu się roztworu zasadowego siarczanu glinowego dwutlenkiem siarki i osiągnięciu stanu równowagi między fazą gazową i roztworem, zawartość pochłaniacza *d* analizowano, oznaczając za pomocą jodometrycznego miareczkowania stężenie dwutlenku siarki w roztworze.



Roztwory do absorpcji. Do pomiarów użyto dwa roztwory o jednakowym stężeniu soli glinowej, wynoszącym 102 g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$, różniące się natomiast stopniem zasadowości: w roztworze I stosunek molowy $n_I = \text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ był równy 2,5, w roztworze II stosunek ten wynosił $n_{II} = 2,0$ (roztwór II był zatem bardziej zasadowy).

Roztwór I przygotowywano w ten sposób, że rozpuszczono 670 g normalnego osiemnastowodnego siarczanu glinowego

W opisany sposób oznaczono zależności ilości absorbowanego dwutlenku siarki od stężenia SO_2 w gazie od temperatury i od stopnia zasadowości roztworu pochłaniającego.

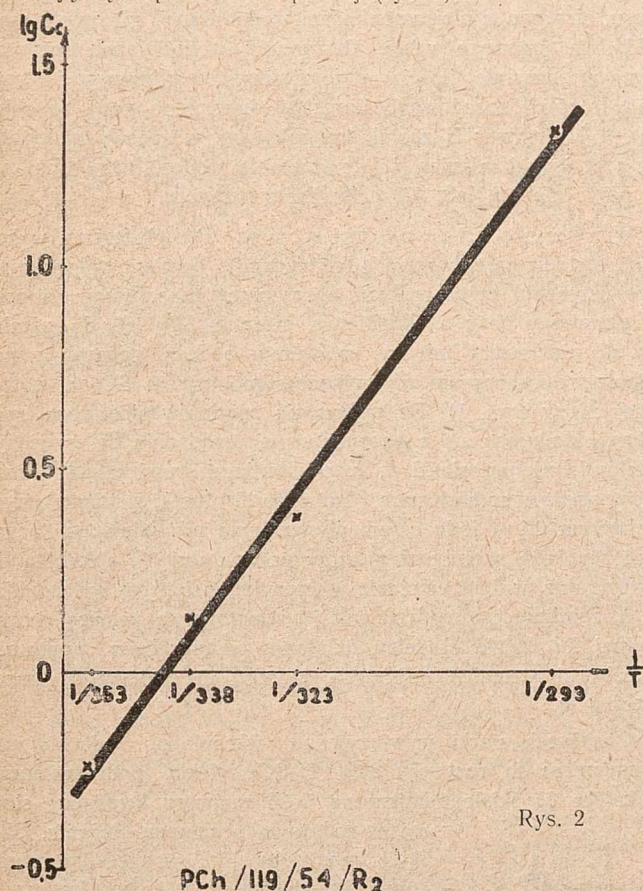
Wpływ temperatury. Oznaczono stężenia dwutlenku siarki w roztworze I pozostającym w równowadze z gazem zawierającym 1,90% SO_2 w temperaturach 20, 50, 65 i 80°C. Wyniki pomiarów są zestawione w tablicy I.

Tablica I

Temperatura °C	20°	50°	65°	80°
Stężenie SO_2 w roztworze I C_c (g/l)	21,75	2,405	1,345	0,572

Jak widać, w miarę wzrastania temperatury zdolność absorpcyjna roztworu zasadowego siarczanu glinowego bardzo znacznie maleje.

Jeżeli na wykresie odmierzać na osi odciętych wartości odwrotności temperatur bezwzględnych $1/T$, a na osi rzędnych logarytmy stężeń $\lg C_c$, wyznaczone doświadczalnie punkty układają się w pobliżu linii prostej (rys. 2).



Rys. 2

Izotermy absorpcji. Oznaczono stężenia C_c dwutlenku siarki w roztworach I i II pozostających w równowadze z gazami o różnych stężeniach dwutlenku siarki C_g . Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze 20°C.

Dla roztworu I zawierającego 102 g Al_2O_3 /l, o stosunku molowym $n_I = \text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$ znaleziono stężenia podane w tablicy II.

Tablica II

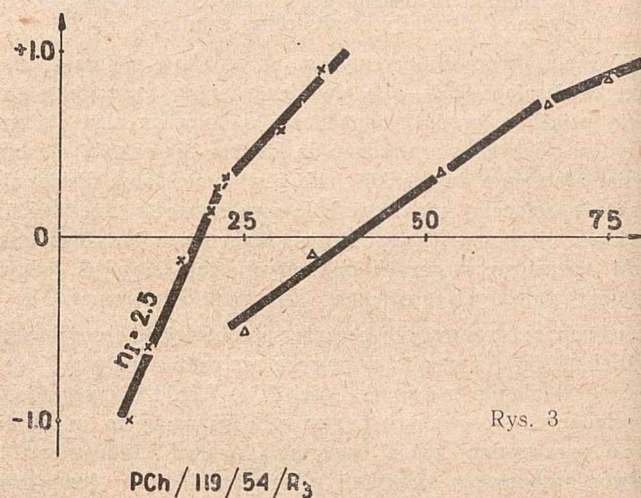
Stężenie SO_2 w gazie C_g % obj.	0,1	0,25	0,75	1,40	1,90	2,10	3,80	8,10
Stężenie SO_2 w roztworze C_c g/l	9,15	12,30	16,60	20,60	21,75	23,46	30,05	35,75
C_c/C_g	91,5	49,2	22,1	14,7	11,5	11,2	8,05	4,42

Roztwór II zawierający podobnie jak roztwór I 102 g Al_2O_3 /l, ale bardziej zasadowy (stosunek molowy $n_{II} = 2,0$) pochłania znacznie lepiej dwutlenek siarki niż roztwór I (tablica III).

Tablica III

Stężenie SO_2 w gazie C_g % obj.	0,30	0,80	2,30	5,30	7,50
Stężenie SO_2 w roztworze, C_c g/l	25,45	34,87	52,35	66,10	74,40
C_c/C_g	85,0	43,6	22,8	12,5	9,9

Wyniki pomiarów zestawione w tablicach II i III posłużyły do wykreślenia izoterm absorpcji: w tym celu na osi rzędnych odmierzano wartości logarytmów stężeń dwutlenku siarki w fazie gazowej (% obj.) w zależności od odmierzanych na osi odciętych stężeń dwutlenku siarki w roztworze. W tak dobranym układzie współrzędnych znalezione wartości układają się w pobliżu linii prostych: izotermy wykazują pewne załamanie przy najwyższych stężeniach dwutlenku siarki w fazie gazowej (rys. 3).



Rys. 3

Wartości stosunków stężeń w fazie ciekłej i gazowej C_c/C_g nie są stałe, lecz zależą od wartości tych stężeń; proces absorpcji dwutlenku siarki w roztworach zasadowego siarczanu glinowego nawet w przybliżeniu nie stosuje się do prawa Henry'ego, skąd można sądzić, że absorpcji tej towarzyszy reakcja chemiczna wiązania dwutlenku siarki przez zasadowy siarczan glinowy.

Występowanie załamań na wykresach izoterm mogłoby wskazywać na wysycenie zasadowego siarczanu glinowego dwutlenkiem siarki. Nasze wiadomości o zasadowych siarcznanach glinu nie są wystarczające, aby określić w postaci jakich związków zostaje związany dwutlenek siarki⁵⁾. Należy jedynie zauważyć, że załamanie izotermy absorpcji dla roztworu I występuje w pobliżu punktu odpowiadającego stężeniu 21,75 g SO_2 /l tj. 0,34 mola SO_2 /l. Ponieważ do roztworu I wprowadzono 0,334 mola $\text{Al}(\text{OH})_3$ /l, wskazywałoby to na tworzenie się dobrze znanego zasadowego siarczynu glinowego o wzorze $\text{Al}(\text{OH})(\text{SO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ często wyodrębnianego w technologii związków glinu⁶⁾ i opisanego przez Barta⁷⁾. Podczas dalszego wysycania roztworu dwutlenkiem siarki tworzą się zapewne siarczyny glinu o niższym stopniu zasadowości.

Wpływ stopnia zasadowości roztworu. Roztwór normalnego siarczanu glinowego zawiera SO_3 i Al_2O_3 w stosunku molowym, $n_0 = 3$. Stopień zasadowości zasadowego siarczanu glinowego (wyrażony w. %) określa

się w sposób umowny jako wartość stosunku $\frac{n_0 - n}{n_0} \cdot 100$.

Stopień zasadowości:

roztworu I	$\frac{3,0-2,5}{3,0} \cdot 100 = 16,66\%$
roztworu II	$\frac{3,0-2,0}{3,0} \cdot 100 = 33,33\%$

W celu porównania zdolności absorpcyjnej roztworów I i II zostały interpolowane z krzywych wykresu 3 wartości stężeń dwutlenku siarki w roztworach, pozostających w równowadze z gazami zawierającymi 0,5, 1, 2, 3 i 8% SO₂. Stąd obliczono stosunki stężeń dwutlenku siarki w roztworach I i II (tablica IV).

Tablica IV

Stężenie SO ₂ w gazie, % obj.	0,5	1,0	2,0	3,0	8,0
Stężenie SO ₂ w roztworze I, C _I g/l	15,45	18,90	22,60	24,30	35,45
Stężenie SO ₂ w roztworze II, C _{II} g/l	30,1	40,3	50,6	57,2	71,55
C _{II} /C _I					

Można przyjąć, że roztwór II o dwukrotnie wyższej zasadowości od roztworu I absorbuje przy jednakowych pozostałych warunkach dwa razy więcej dwutlenku siarki, że zatem ilość pochłanianego dwutlenku siarki jest w przybliżeniu proporcjonalna do zasadowości roztworu.

Na zakończenie należy zauważyć, że wyżej zestawione wyniki pomiarów nie stanowią pełnej charakterystyki roztworów zasadowego siarczanu glinowego jako cieczy służącej do ab-

sorpcji dwutlenku siarki z gazów. Nie został wyjaśniony wpływ niektórych czynników bardzo istotnych dla własności absorpcyjnych roztworu, jak np. stężenia soli glinowej, pH roztworu i in. Należałoby również zbadać w szerszym zakresie wpływ zmian parametrów badanych w niniejszej pracy, jak temperatury, stężeń dwutlenku siarki oraz stopnia zasadowości roztworu absorbującego.

Otrzymano 9. I. 54.

Literatura

1. Bretsznajder S.: *Przem. Chem.*, (31) 8, 276, (1952)
2. Imperial Chemical Industries Ltd, Clark A. M. i in.: pat. ang. 378464 (1932); 419068 (1934); pat. St. Zj. 1908731 (1933); pat. niem. 578631 (1933); pat. franc. 736074; 796421 (1936); pat. ang. 445711 (1936); pat. austral. 24957 (1935); pat. szwajc. 96312 (1938).
3. Barwasser J., Roesner G., *Chem. Ber. Prüf. Nr 93*, 135 (1941); Barwasser, Thumm, pat. niem. 717383 (1942); pat. szwajc. 103036 (1940); *American Lurgi*: pat. St. Zj. 2311202 (1943).
4. Morris Katz, *Ind. Eng. Chem.* 42, 2258 (1950).
5. Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie* 8. wyd. Syst. Nr 35, cz. B-1, (1933).
6. Fulda W., Ginsberg H., *Tonerde und Aluminium Cz. I*, 197 (1951).
7. Bartz W. F., *J. Amer. Chem. Soc.* 62, 2240 (1940)

Oczyszczanie 2-metylnaftalenu za pomocą krystalizacji ciągłej

668.736.3:66.065.5

T. Bogucki

Otrzymano czysty 2-metylnaftalen przez krystalizację frakcji smoły węglowej po uprzednim usunięciu składników zasadowych i fenoli. Do tego celu użyto jednego ogniwa aparatu do frakcjonowanej ciągłej krystalizacji bez użycia rozpuszczalnika. Doświadczenia wykazują, że kryształy narastające na oziębianej poruszającej się powierzchni cylindra zawierają bardzo znaczną ilość roztworu macierzystego, z tego powodu roztwór macierzysty musi być oddzielany przez odwirowanie albo przez inne odpowiednie urządzenia mechaniczne. Okazuje się, że dostatecznie czysty 2-metylnaftalen może być otrzymany na aparacie złożonym z trzech lub pięciu ogniw.

Получен чистый 2-метилнафталин из фракции нейтрального масла угольной смолы, применяя одно звено кристаллизационного аппарата для непрерывной фракционированной кристаллизации без растворителя. Исследования показали, что кристаллы, нарастающие на охлажденной движущейся поверхности барабана, содержат большое количество маточного раствора. Для его отделения от кристаллов необходимо употреблять центрифугу или другой механический аппарат. Исследования показали, что этим путем можно получить достаточно чистый 2-метилнафталин на аппарате составленном из трех или пяти звеньев.

Pure 2-methylnaphthalene has been obtained by crystallization of tar fraction from which bases and phenols have been removed. One section of the apparatus for continuous fractional crystallization without any solvent has been used. Experiments prove that the crystals grown on the cooled revolving surface of cylinder contain considerable amount of mother liquor which should be separated by centrifugation or by other mechanical means. It has been shown that pure 2-methylnaphthalene can be obtained in an apparatus composed of three or five sections.

Cel pracy

Zagadnienie frakcjonowanej krystalizacji ciągłej z układów roztopionych bez użycia rozpuszczalnika, ważne z technologicznego punktu widzenia oraz z punktu widzenia kosztów produkcji, nie zostało dotąd rozwiązane na skalę przemysłową.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie czystego 2-metylnaftalenu za pomocą frakcjonowanej destylacji bez użycia rozpuszczalnika, a także sprawdzenia przydatności pojedynczego ogniwa aparatury działającej w sposób ciągły podanej przez W. Świętosławskiego^{1,2)}. Objekt badań został dobrany w ten sposób, aby prowadzić badania w temperaturze pokojowej. Zastosowano wzbogaconą w 2-metylnaftalen frakcję oleju odciekowego uprzednio odkwaszoną i odzasadowaną, zawierającą około 70% 2-metylnaftalenu o temperaturze topnienia 5,2°C. 2-metylnaftalen tworzy eutektyk z 1-metylnaftalem o bardzo korzystnym składzie dla krystalizacji. Mair i Streiff³⁾ podali stałe fizyczne 2-metylnaftalenu. Jego temperatura krzepnięcia wynosi 34,44°C. 2-metylnaftalen tworzy z 1-metylnaftalem mieszaninę eutektyczną o temperaturze krzepnięcia 44°C i zawartości 17,5% 2-metylnaftalenu.

Aparatura zastosowana do doświadczeń

Doświadczenia prowadzono na pojedynczym ogniwie wykonanym wg pomysłu W. Świętosławskiego składającym się z obracanego cylindra metalowego o ϕ 0,5 m chłodzonego od wewnątrz, częściowo zanurzonego w cieczy macierzystej. Wewnątrz cylindra znajdowała się mieszanina oziębiająca utrzymująca cylinder w temperaturze około -15°C. Cylinder obracał się z szybkością około 2 obr./min, aby umożliwić narastanie kryształów z pożądaną prędkością. Nóż dociskany przez sprężynę do powierzchni cylindra zeskrobywał warstwę utworzonych kryształów. Wstępne badania wykazały, że otrzymywano kryształy silnie przepojone cieczą macierzystą. Jednorazowa krystalizacja powodowała średnio podwyższenie temperatury zaniku kryształów zaledwie o 0,5°C. W celu usunięcia okludowanej cieczy od kryształów użyto w następnych doświadczeniach laboratoryjnej wirówki koszykowej. Wirowanie przeprowadzono w temperaturze kilku stopni poniżej 0°C. Uzyskane wyniki potwierdziły celowość stosowania wirówki dla mechanicznego oddzielenia kryształów od okludowanej cieczy.

Wyniki doświadczeń

Doświadczenia prowadzono zimą (temperatura otoczenia wynosiła kilka stopni poniżej 0°C) na pojedynczym ogniwie aparatu. Temperaturę cieczy surowej utrzymywano w punkcie krzepnięcia. Uzyskane kryształy wirowano na koszykowej laboratoryjnej wirówce o 3500 obrotach na minutę. Następnie topiono je i poddawano kolejnej krystalizacji bez rozpuszczalnika. Po trzech kolejnych krystalizacjach uzyskano produkt o temperaturze zaniku kryształów 34,0°C, czyli zawierający około 0,5% zanieczyszczeń. Niżej podano wyniki poszczególnych krystalizacji:

nr kolejny krystalizacji frakcja użyta do krystalizacji	temperatura zaniku kryształów
1	5,2°C
2	25,0°C
3	31,8°C
	34,0°C

Zestawienie wyników

1. Stwierdzono możliwość otrzymania czystego 2-metylo-naftalenu z odpowiedniej frakcji oleju odciekowego za pomocą frakcjonowanej krystalizacji ciągłej przy zastosowaniu wirówki bez użycia rozpuszczalnika.
2. Stwierdzono konieczność oddzielania utworzonych na bębnie krystalizacyjnym kryształów od okłudowanej cieczy za pomocą wirówki, lub innego urządzenia mechanicznego usuwającego ciecz macierzystą.
3. Otrzymało wskazówki dla prowadzenia dalszych badań i opracowania aparatury działającej w sposób ciągły na skalę półtechniczną.

Otrzymano 15.XII.53.

Literatura

1. W. Świętosławski, Metody rozdzielania i oczyszczania substancji, Warszawa 1950.
2. W. Świętosławski, Metody oczyszczania związków organicznych, Chemia i Technika, T. IV, Warszawa 1949.
3. Mair, Streiff, J. Res. nat. Bur. Standards, **24**, 395, (1940).
4. Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, New York, 1949.

Nitrowanie metanu

H. Sikora

Instytut Syntezy Chemicznej — Oddział w Chorzowie

547.211-232:66.095.81

Opisano doświadczenia w skali laboratoryjnej nad nitrowaniem technicznego metanu (gazu ziemnego) kwasem azotowym w fazie gazowej. W wyniku pracy otrzymano optymalne parametry reakcji pozwalające na uzyskanie wydajności około 25% nitrometanu w stosunku do zużytego kwasu azotowego.

Описаны экспериментальные работы, касающиеся нитрования в лабораторном масштабе технического метана (природного газа) азотной кислотой в газовой фазе. Как результат этой работы установлены оптимальные параметры хода реакции с выходом ок. 25% нитрометана по отношению к израсходованной азотной кислоте.

Experiments of nitrating technical methane (natural gas) on laboratory scale by using nitric acid in gaseous phase have been described. As results of investigation optimum parameters of reaction permitting the yield about 25% of nitromethane in relation to the used nitric acid have been obtained.

Wstęp

Nitrowanie węglowodorów alifatycznych kwasem azotowym jest o wiele trudniejsze do przeprowadzenia niż nitrowanie węglowodorów aromatycznych. W temperaturze zwykłej nie następuje reakcja pomiędzy parafinami i kwasem azotowym wzgl. mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego. Już w r. 1893 rosyjski chemik Konow¹⁾ wykazał, że przy działaniu odpowiednio stężonego kwasu azotowego na węglowodory alifatyczne, zawierające w cząsteczce więcej niż 5 atomów węgla, powstają w podwyższonej temperaturze nitroparafiny. Nitrowanie tych parafin odbywało się w fazie ciekłej.

Nitrowanie niższych parafin (zawierających w cząsteczce mniej niż 5 atomów węgla) w fazie gazowej przy pomocy dwutlenku azotu przeprowadzili po raz pierwszy w r. 1936 polscy badacze Urbanski i Słoń²⁾ nitrując szereg niższych węglowodorów z metanem włącznie. Niezależnie od nich w tym samym czasie Haas, Hodge i Vanderbilt³⁾ dokonali nitrowania niższych węglowodorów w fazie gazowej przy pomocy kwasu azotowego. Nitrowanie metanu kwasem azotowym opisał po raz pierwszy Landon⁴⁾ w r. 1939, po czym badali tę reakcję Boyd i Hass⁵⁾ oraz Rideout⁶⁾. Mechanizm reakcji nitrowania parafin opisali Mc Cleary i Degering⁷⁾ zaś Hass i Shechter⁸⁾ sformułowali 13 zasad dotyczących nitrowania parafin w fazie gazowej.

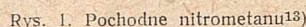
Poważny wkład w dziedzinę rozwoju badań nad nitrowaniem węglowodorów wnieśli uczeni radzieccy. Należy tu wy-

mienić Titowa⁹⁾, który ogłosił szereg prac na ten temat oraz Topczijewa¹⁰⁾. Nitrometan znany jest od roku 1872¹¹⁾ i stanowi łatwo dostępny produkt laboratoryjny. Laboratoryjna metoda¹²⁾ otrzymywania nitrometanu wychodząca z kwasu jednonochlorooctowego nie nadaje się do adaptacji na skalę techniczną ze względów ekonomicznych. O znaczeniu nitrometanu jako surowca wyjściowego do otrzymywania szeregu ważnych produktów chemicznych daje pojęcie zamieszczony na rys. 1 szereg jego pochodnych.

Nitrometan produkowany na skalę przemysłową pojawił się na rynku dopiero w r. 1940. Otrzymuje się go jako produkt uboczny przy nitrowaniu propanu. Przy nitrowaniu parafin o kilku atomach węgla w cząsteczce nie powstają bowiem produkty jednorodne lecz mieszaniny różnych nitroparafin. I tak np. przy nitrowaniu n-butanu¹⁴⁾ powstaje mieszanina zawierająca:

27% 1-nitrobutanu, 50% 2-nitrobutanu, 12% nitroetanu, 5% 1-nitropropanu i 6% nitrometanu. Stosunek poszczególnych składników w mieszaninie nitroparafin zależy jest w dużym stopniu od temperatury reakcji.

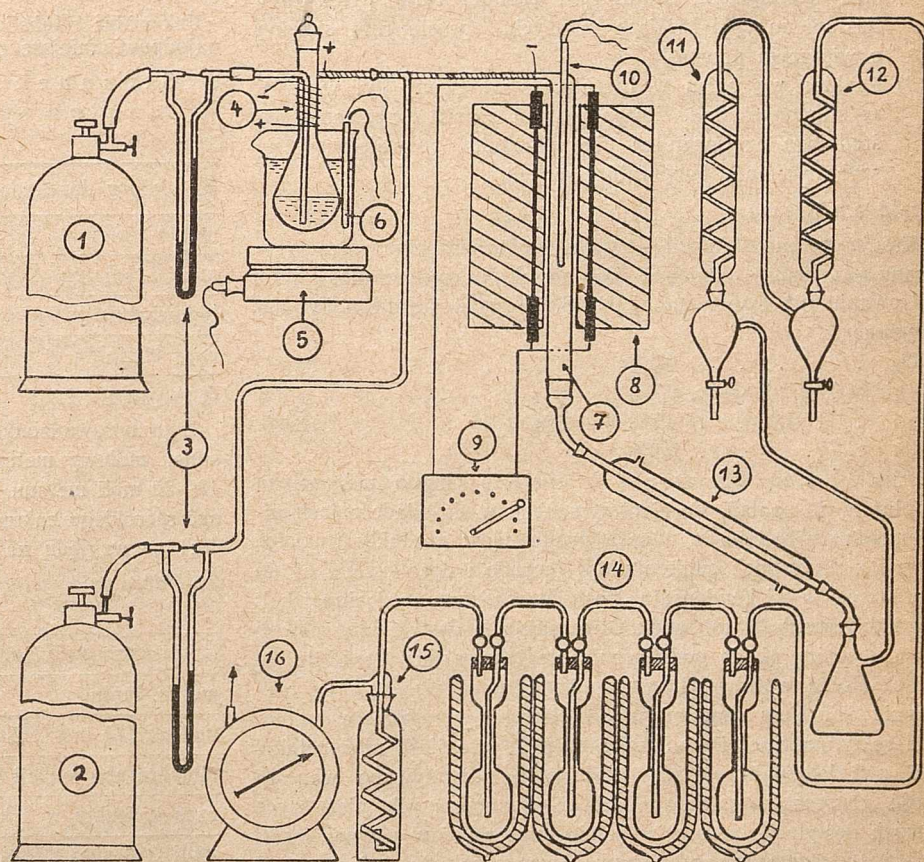
Przeprowadzone przez nas doświadczenia miały na celu sprawdzenie parametrów podanych w literaturze. Szczególnie chodziło nam o sprawdzenie wydajności reakcji w stosunku do zużytego kwasu azotowego, gdyż parametr ten decyduje o ekonomicznych możliwościach przeniesienia doświadczeń laboratoryjnych na skalę przemysłową.



ra reakcyjną umieszczoną była w stojącym piecu Marsha 8 ogrzewanym prądem elektrycznym przy pomocy prętów silnikowych. Temperaturę pieca nastawiano przy pomocy opornicy 9. Włączenie i wyłączenie pieca następowało automatycznie przy pomocy termoregulatora połączanego

Zbudowana przez nas aparatura laboratoryjna działała w sposób uwidoczniony na rys. 2.

Metan znajdował się w butli stalowej 1 pod ciśnieniem 150 at, które redukowano przy pomocy zaworu do ciśnienia zbliżonego do atmosferycznego. Metan przechodził następnie przez wycechowaną przepływomierz szklano-olejowy 3 do kolby 4 o pojemności 350 ml, w której znajdował się 68% kwas azotowy. Strumień metanu porywał z kolby określone ilości (regulowane przez temperaturę kwasu) par kwasu azotowego. Temperaturę kwasu utrzymywano przez zanurzenie kolby w zlewce z olejem. Zlewkę z olejem ogrzewano na elektrycznej płytce kuchennej 5 połączonej z automatycznym termoregulatorem 6. Pary kwasu azotowego i metanu przechodziły rurką szklaną do reaktora 7. Rurka szklana jak również szyjka kolby z kwasem azotowym ogrzewane były prądem elektrycznym do temp. około 200°C przy pomocy uzwojenia z drutu chromonikielinowego. Reaktor 7 stanowiła rurka szklana średnicy wewnętrznej 14 mm i długości 345 mm. Do wnętrza reaktora wtopiona była kieszka (rurka szklana) do umieszczenia termopary 10 służącej do mierzenia temperatury reakcji. Pojemność reaktora wynosiła 44,6 ml. Ru-



Rys. 2. Schemat aparatury laboratoryjnej do nitrowania metanu

z termoparą 10. Celem uniknięcia skoków temperatury w reaktorze, regulowano temperaturę zasadniczo przez dokładne nastawienie opornicy. Wylączenie pieca przez automat w wypadku przekroczenia określonej przez nas temperatury reakcji następowało b. rzadko. Gazy z rury reakcyjnej wchodziły do chłodnicy Liebiga 13 połączonej z kolbą Erlenmeyer, następnie do spiralnych chłodnic wodnych 11, 12 połączonych z rozdzielaczami. W chłodnicach wodnych następowało skroplenie większości produktów i nieprzereagowanego kwasu azotowego. Gazy przechodziły następnie do syfonów 14 umieszczonych w naczyniach Dewara, z których dwa pierwsze chłodzone były mieszaniną lodu i soli kuchennej, zaś dwa ostatnie mieszaniną stałego dwutlenku węgla i metanolu. W syfonach tych skraplał się prawie cały nitrometan. Po opuszczeniu syfonów gazy przechodziły przez płuczkę wodną 15 i mokry gazomierz 16 do wyciągu. Butla 2 i drugi przepływomierz 3 służyły do dodawania tlenu do mieszaniny reakcyjnej.

Cała część szklana aparatury wykonana była ze szkła „Pyrex” i połączona szlifami szklanymi.

W skład aparatury wchodziła tablica rozdzielcza (nie umieszczona na schemacie), na której zmontowane były termoregulatory, amperomierze, przekładniki rtęciowe, wyłączniki oraz bezpieczniki służące do obsługi części elektrycznych aparatury.

W stosunku do aparatury laboratoryjnej do nitrowania metanu opisaną w literaturze¹⁵⁾ poczyniono szereg istotnych zmian mających znaczenie przy ewentualnym opracowaniu produkcji nitrometanu na większą skalę, a mianowicie:

- 1) Opisany w literaturze sposób dodawania kwasu azotowego do metanu przez wtryskiwanie zastąpiono metodą nasycania metanu parami kwasu azotowego przez barbołaz umożliwiającą bardziej dokładne i równomierne dodawanie kwasu azotowego.
- 2) Opisany w literaturze reaktor stanowiła wężownica szklana, sporządzona z długiej i cienkiej rurki pyreksowej. Zastąpiono ją łatwiejszą w użyciu prostą rurą szklaną o większym przekroju.
- 3) Reaktor wg opisu w literaturze ogrzewany był w łaźni ze stopionych soli. Zastąpiono ten sposób ogrzewania pośredniego ogrzewaniem bezpośrednim, pozwalającym na szybsze zmiany temperatury reakcji.

Część analityczna

Źródło metanu stanowił w naszych doświadczeniach nieoczyszczony gaz ziemny, ponieważ nie daje on gorszych wyników przy nitrowaniu niż czysty metan¹⁵⁾. Skład gazu ziemnego był następujący:

CO ₂	0,6%	CH ₄	94,4%
węglowodory nienasyc.	0,2%	H ₂	1,6%
O ₂	0,5%	N ₂	2,4%
CO	0,2%		

Analizy gazu wykonywano w aparacie Orsata połączonym z biuretą do spalań. Ilości otrzymanego w doświadczeniach nitrometanu określano w sposób następujący: produkty i popłuczyny z wszystkich odbieralników łączono i destylowano aż do uzyskania 35 ml kondensatu. Destylat przenoszono do innej kolby i dodawano 35 ml wody. Mieszaninę tę destylowano powoli po raz wtóry aż do podniesienia się temperatury destylatu do 90°C. Dolną warstwę drugiego destylatu oddzielano i po osuszeniu chlorkiem wapniowym destylowano ją z kolei w kolumnie rektyfikacyjnej i oznaczano objętościowo ilość nitrometanu. Po uwzględnieniu ciężaru właściwego otrzymywano wagową ilość nitrometanu. Pozostałości ze wspomnianych pierwszych dwóch destylacji łączono w kolbie miarowej i w pewnej części roztworu oznaczano odzyskany kwas azotowy miareczkując mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego.

Wydajność reakcji otrzymywania nitrometanu wyliczano w stosunku do rzeczywiście zużytego kwasu azotowego (tzn. odliczono od zużycia kwas azotowy odzyskiwany w kondensatach). Dowód, że produkt otrzymywany w naszych doświadczeniach jest nitrometanem, stanowiły reakcje z kwasem siarkowym lub kwasem solnym, w wyniku których otrzymuje się siarczan wzgl. chlorowodorek hydroksylaminy.

Określony w wynikach pracy czas reakcji stanowił czas przebywania mieszaniny metanu i par kwasu azotowego w rurze reakcyjnej w określonej temperaturze.

Wyniki pracy

1) Znalezienie optymalnych parametrów reakcji

a) Temperatura reakcji

Tabela 1

Nr bieżący doświadczenia	40	32	43	36	37
metan l/min	3,32	2,5	3,32	2,5	2,5
moli CH ₄ /l mol HNO ₃	15,6	13,2	19,6	13,1	12,0
temperatura reakcji w °C	420	435	445	460	485
czas kontaktu w sek	0,32	0,41	0,31	0,41	0,40
% wydajności	7,1	17,5	16,8	16,4	13,2

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że najodpowiedniejszy zakres temperatury reakcji dla otrzymania dobrych wydajności przy nitrowaniu metanu leży pomiędzy 435–485°C.

b) Czas kontaktu

Tabela 2

Nr bieżący doświadczenia	39	38	42	44	49
metan l/min	4,17	3,32	3,32	2,5	2,5
moli CH ₄ /l mol HNO ₃	15,6	13,3	20,8	17,3	15,7
temperatura reakcji w °C	435	435	435	435	460
czas kontaktu w sek	0,25	0,31	0,31	0,41	0,40
% wydajności	4,4	17,4	21,5	18,1	16,3

Jak widać z tabeli 2 czas kontaktu 0,25 sek jest już za krótki, najodpowiedniejsze czasy kontaktu leżą powyżej 0,31 sek.

c) Stosunek molarowy metanu do kwasu azotowego

Tabela 3

Nr bieżący doświadczenia	32	34	45	42
metan l/min	2,5	2,5	2,5	3,32
moli CH ₄ /l mol HNO ₃	13,2	16,0	19,1	20,8
temperatura reakcji w °C	435	435	435	435
czas kontaktu w sek	0,41	0,41	0,41	0,31
% wydajności	17,5	17,6	17,8	21,5

Z przeprowadzonych doświadczeń (tabela 3) wynika, że stosunek molarowy metanu do kwasu azotowego powinien wynosić 13–20 moli metanu na 1 mol kwasu azotowego. Mimo tego dość szerokiego zakresu lepiej jest pracować przy stosunku około 13:1 ze względu na większą wydajność aparatury.

2) Nitrowanie metanu w obecności nadmiaru tlenu

Tabela 4

Nr bieżący doświadczenia	67	65	63	70
metan l/min	2,5	2,5	2,5	2,5
moli CH ₄ /l mol HNO ₃	19,5	16,4	16,3	20,6
temperatura reakcji w °C	450	450	435	445
czas kontaktu w sek	0,33	0,33	0,35	0,33
moli O ₂ /l mol HNO ₃	1,05	0,95	1,1	2,1
% wydajności	24,5	20,0	22,4	4,0

Jak widać z tabeli 4 pewien mały nadmiar tlenu podwyższa dość znacznie wydajność reakcji nitrowania metanu kwasem azotowym, za duży obniża ją gwałtownie.

3) Bilans kwasu azotowego

Tabela 5

Nr bieżący doświadczenia	47	48	49	50
metan l/min	2,5	2,5	2,5	2,5
moli CH ₄ /l mol HNO ₃	19,5	20,5	15,7	20,3
temperatura reakcji w °C	435	435	460	400
czas kontaktu w sek	0,41	0,41	0,40	0,43
% wydajności	15,6	17,1	16,3	8,0
% HNO ₃ w gazach wylotowych jako NO ₂	11,7	10,1	6,9	3,3
% HNO ₃ w gazach wylotowych jako NO	62,0	65,2	67,0	27,5
% HNO ₃ zużyty do nitrowania metanu	15,3	16,7	14,6	7,5
% HNO ₃ odzyskiwany w kondensatach	9,9	8,0	6,9	11,0
% HNO ₃ jako straty	1,1	0,0	4,6	50,4*)

4) Bilans metanu

Przeprowadzone orientacyjnie bilanse metanu wykazują, że średnio:

- 1,5% metanu zostaje zużyte dla otrzymania nitrometanu.
- 7,7% metanu zużywa się w reakcjach ubocznych.
- 90,8% nieprzereagowanego metanu wychodzi w gazach odlotowych.

5) Doświadczenia przeprowadzone przy użyciu reaktora ze stali kwasoodpornej (chromoniklowej)

Przeprowadzono szereg doświadczeń nad otrzymywaniem nitrometanu w reaktorze ze stali kwasoodpornej (chromoniklowej). Doświadczenia przeprowadzono w warunkach optymalnych ustalonych uprzednio w aparaturze szklanej. Pracowano pod ciśnieniem atmosferycznym i pod ciśnieniem 10 atmosfer. Wszystkie przeprowadzone doświadczenia wypadły ujemnie — nie otrzymano nawet najmniejszych ilości nitrometanu. Z przeprowadzanych prób wynika, że najprawdopodobniej niemożliwość otrzymania nitrometanu w reaktorze ze stali kwasoodpornej polega na rozkładzie użytego w doświadczeniach kwasu azotowego w kierunku NO + NO₂. Uwolniony w tej reakcji tlen zostaje zużyty do utlenienia metanu, zaś NO uchodzi w gazach wylotowych. W reaktorze ze stali kwasoodpornej nie ma więc nierozłożonego HNO₃ ani NO₂ — tak że w ogóle nie istnieją warunki do nitrowania metanu.

6) Próby oczyszczania gazu wylotowego (poreakcyjnego)

Jak wynika z tabeli 5 gazy wylotowe zawierają dość znaczne ilości NO, który przy zawracaniu gazu wylotowego do reakcji przeszkadzałby w tworzeniu się nitrometanu. Celem zbadania możliwości oczyszczania tych gazów od NO przepuszczano je po wyjściu z aparatury przez dwa skrubery wysokości około 1,5 metra i średnicy 10 cm, zraszane kwaśnym i alkalicznym roztworem nadmanganianu potasowego. W wyniku tych prób otrzymano gaz prawie wolny od tlenków azotu.

7) Wpływ azotu, tlenku azotu oraz dwutlenku azotu na tworzenie się nitrometanu¹⁵⁾

Według danych z literatury ¹⁵⁾ azot nie ma najmniejszego wpływu na proces nitrowania metanu. Dodatek NO do gazów re-

akcyjnych obniża gwałtownie wydajność reakcji, na skutek reakcji NO z kwasem azotowym i tworzenia się NO₂. Próby użycia jako czynnika nitrującego dwutlenku azotu wykazały, że daje on wydajności sześciokrotnie gorsze niż otrzymane przy użyciu kwasu azotowego.

Wnioski

W wyniku niniejszej pracy ustalono przede wszystkim parametry umożliwiające przeprowadzenie procesu nitrowania metanu kwasem azotowym, a mianowicie:

- Temperatura reakcji powinna wynosić od 435—485°C.
- Stosunek molowy użytego metanu do kwasu azotowego w mieszaninie reakcyjnej powinien leżeć w granicach 13—20 moli metanu na 1 mol użytego kwasu azotowego.
- Czas kontaktu gazów reakcyjnych powinien wynosić co najmniej 0,31 sek.
- Nadmiar tlenu w ilości około 1,1 mola tlenu na 1 mol użytego kwasu azotowego powiększa wydajność procesu.

Przy stosowaniu powyższych parametrów można uzyskać wydajność do 24,5% w stosunku do zużytego w procesie kwasu azotowego.

Najodpowiedniejszym materiałem konstrukcyjnym do budowy reaktora jest szkło „Pyrex”. Stal kwasoodporna nie nadaje się do tego celu. Reaktor może być zbudowany w kształcie węzownicy lub w postaci prostej rury. Ogrzewanie reaktora może być bezpośrednie (np. przy pomocy prądu elektrycznego lub gazu) lub za pośrednictwem łaźni ze stopionych soli. Kwas azotowy może być dodawany do metanu bezpośrednio (wtłukiwanie) lub przez nasycanie metanu parami kwasu azotowego (barboż). Źródło metanu może stanowić nieoczyszczony gaz ziemny. Jak wynika z przeprowadzonych bilansów kwasu azotowego, około 75% zużytego do doświadczeń kwasu azotowego uchodzi wraz z gazami wylotowymi jako NO lub NO₂. Ze względu na kosztowne i skomplikowane urządzenia potrzebne do usuwania tlenków azotu z gazów wylotowych (skład gazu wylotowego jest mniej więcej następujący: 0,7% NO₂, 5,7% NO, 0,6% CO₂, 0,4% O₂, 0,6% CO, 84,8% CH₄, 4,2% H₂, 3,0% N₂) przeniesienie laboratoryjnego procesu nitrowania metanu na skalę większą uważamy za trudne do realizacji. Prawdopodobnie nitrowanie wyższych węglowodorów (propanu, butanu), które jest dalszym etapem naszych doświadczeń, da większe wydajności nitroparafiny w stosunku do zużytego kwasu azotowego i tym samym bardziej ekonomiczne możliwości do przeniesienia doświadczeń laboratoryjnych na skalę przemysłową.

Otrzymano 28.X.53.

Literatura

- M. I. Konowalow, Ber., **26**, 878, (1893)
- T. Urbański, M. Słoń, Roczn. Chem., **16**, 466, (1936); **17**, 161, (1937)
- H. B. Hass, E. B. Hodge, V. M. Vanderbilt, Ind. Engng. Chem., **28**, 339, (1936)
- G. K. Landon, USP 2 164 774 (1939)
- T. Boyd, H. B. Hass, Ind. Engng. Chem., **34**, 300, (1942)
- O. W. Rideout, USP 2 291 345 (1943)
- R. F. Mc Cleary, Ed. F. Degering, Ind. Engng. Chem., **30**, 64, (1938)
- H. B. Hass, H. Shechter, Ind. Engng. Chem., **39**, 817, (1947)
- A. I. Titow, Usp. Chim., **11**, 881, (1952)
- A. W. Topczijew, Nitrowanie węglowodorów i innych organicznych sojedinenij, Moskwa 1949.
- J. Kolbe, Jur. prakt. chem., **5**, 427, (1872)
- L. Gattermann, H. Wieland, Preparatyka chemiczna organiczna, Warszawa 1951
- C. L. Gabriel, Ind. Engng. Chem., **32**, 887, (1940)
- V. D. Chem., Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Berlin 1943
- H. B. Hass, L. G. Alexander, Ind. Engng. Chem., **41**, 2266 (1949)
- H. B. Hass, H. Shechter, L. G. Alexander, D. B. Hatcher, Ind. Engng. Chem., **39**, 919, (1947).

*) w tym głównie jako skroplone N₂O₃ w kondensatach.

Otrzymywanie kwasu sulfosalicylowego

547.587.11-269.3

I. Czajkowski, A. Kotelko

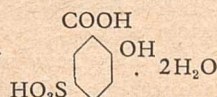
Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych Akademii Medycznej w Łodzi

Omówiono zastosowanie i metody otrzymywania kwasu sulfosalicylowego. Podano nową metodę otrzymywania kwasu w stanie czystym. Polega ona na oddzielaniu nadmiaru kwasu siarkowego po sulfonacji przez rozpuszczenie go w stężonym kwasie solnym, w którym kwas sulfosalicylowy rozpuszcza się trudno. Kwas sulfosalicylowy oczyszcza się od kwasu solnego przez kilkakrotną destylację z wodą pod zmniejszonym ciśnieniem. W stanie suchym otrzymuje się go przez odparowanie czystego roztworu wodnego pod zmniejszonym ciśnieniem.

Рассмотрены методы получения и применения сульфосалициловой кислоты. Изложен новый метод получения кислоты в чистом виде. Метод состоит в отделении избытка серной кислоты после сульфонирования раствором его в концентрированной соляной кислоте, в которой сульфосалициловая кислота трудно растворяется. Сульфосалициловая кислота очищается от соляной кислоты многократной перегонкой с водой при пониженном давлении. Сухая салициловая кислота получается испарением чистого водного раствора при пониженном давлении.

The application and the methods of obtaining sulphosalicylic acid have been discussed. A new method of obtaining pure sulphosalicylic acid has been given. Method consists in separating the excess of sulphuric acid after sulphonation by dissolving it in concentrated hydrochloric acid in which sulphosalicylic acid is sparingly soluble. Sulphosalicylic acid is freed from hydrochloric acid by repeated distillation with water in vacuum. It can be obtained as a solid by evaporation of pure water solution in vacuum.

Kwas 5-sulfosalicylowy: wzór chemiczny



jest związkiem mającym dość szerokie zastosowanie. Przede wszystkim służy jako odczynnik do wykrywania i oznaczania protein (1). W specjalnych warunkach może być używany do dzielenia zoli żelatynowych na dwie ciekłe fazy (2). Używany jest coraz częściej w analizie nieorganicznej, a mianowicie: do oznaczania konduktometrycznego żelaza (3), do kolorometrycznego oznaczania żelaza (21), do spektrofotometrycznego oznaczania uranylu (4) i miedzi (22) oraz do oznaczania sodu w serum krwi (5).

Doniesienia radzieckie z 1946 roku podają zastosowanie kwasu sulfosalicylowego w analizie przemysłowej do oznaczania żelaza w brązie, mosiądzu i stopach żelazkowych (13). Kwas sulfosalicylowy sam posiada własności lecznicze jako środek dezynfekujący przy leczeniu owrzodzeń (6). Próbowano także łączyć go z różnymi związkami posiadającymi własności leków w celu osiągnięcia połączeń bardziej aktywnych. Otrzymano związki z 8-oksychinoliną (7) oraz nikotyną (8). Łączono również kwas sulfosalicylowy z sulfamidami otrzymując pochodne rozpuszczalne w wodzie bardziej niż sulfanilamid (9,10). Powszechnie używane jest połączenie z urotropiną (11). Insulina-Ritard, która daje lepszy efekt hypoglikemiczny i ma dłuższy czas działania, jest dwuetyloaminosulfosalicylanem insuliny (12).

Otrzymywanie kwasu sulfosalicylowego jest stosunkowo proste. Można go otrzymać przez działanie na kwas salicylowy parami trójtlenku siarki (14), przez ogrzewanie kwasu salicylowego z kwasem chlorosulfonowym (15), przez działanie gorącym stężonym kwasem siarkowym na salol (16). Najprostsza metoda polega na ogrzewaniu kwasu salicylowego ze stężonym kwasem siarkowym. Stosowane są różne temperatury sulfonacji — od 100 do 160° (17, 18, 20).

Podczas prac w Zakładzie Technologii stwierdzono, że temperatura 160° jest zbyt wysoka, otrzymany roztwór kwasu sulfosalicylowego jest ciemny i trudno krystalizuje z kwasu siarkowego. Do sulfonacji stosowano temperaturę 100 — 110° w ciągu pół godziny. Trudności w otrzymywaniu kwasu sulfosalicylowego przedstawia sprawa jego wydzielenia z roztworu w stanie czystym. Najstansza metoda podana przez Mendiusa (14) polegała na oddzieleniu kwasu sulfosalicylowego od kwasu siarkowego przez przeprowadzenie obydwu kwasów w sole barowe i odsączeniu nierozpuszczalnego siarczanu baru od roz-

puszczalnego sulfosalicylanu baru. Z przesączu przez zateżenie wykrystalizowuje sulfosalicylan baru, który przekrystalizowany zostaje z wody. Następnie rozkłada się go małym nadmiarem kwasu siarkowego, poczem po odsączeniu wytrąconego siarczanu baru, nasyca się przesącz węglanem ołowiu. Wytrącony siarczan ołowiu odsącza się, a z przesączu zawierającego roztwór sulfosalicylanu baru wydziela się ołów w postaci Pb++ przy pomocy siarkowodoru. Razem z wytrącającym się siarczkiem ołowiu zostają porwane wszelkie zanieczyszczenia organiczne. Z przesączu przez odparowanie do sucha otrzymuje się kwas sulfosalicylowy bardzo czysty. Rekrystalizacja z wody nie udała się Mendiowskiemu z powodu bardzo dużej rozpuszczalności kwasu sulfosalicylowego. Następna metoda ogłoszona przez Hirscha (17) polega na wprowadzeniu odsączonego po sulfonowaniu kwasu sulfosalicylowego do nasyconego roztworu soli kuchennej. Według tej metody kwas sulfosalicylowy wysala się i można go wbrew doniesieniom Mendiusa przekrystalizować z wody. W Zakładzie Technologii stwierdzono, że wytrącający się biały krystaliczny osad nie jest kwasem sulfosalicylowym lecz jego solą sodową, która nie daje się z powrotem przeprowadzić w wolny kwas. Sulfosalicylan sodu daje się dobrze krystalizować z wody i tym należy tłumaczyć powodzenie Hirscha w krystalizacji otrzymanego przez niego związku.

Następnie ogłoszone prace Rohajna (18) i Parchomenki (19) nie różnią się zasadniczo pod względem metody oczyszczania kwasu od Mendiusa. Nie stosują oni dodatkowego strącania jonu SO₄²⁻ przy pomocy ołowiu. Oddzielenie kwasu siarkowego w tych pracach odbywa się przy pomocy soli baru.

Parchomenko prowadzi zateżenie kwasu sulfosalicylowego pod zmniejszonym ciśnieniem. Metody powyższe mają tę wadę, że trudno jest uchwycić ilość kwasu siarkowego potrzebną do wytrącenia baru. Przy niedomiarze kwasu siarkowego kwas sulfosalicylowy zawiera sól baru, przy nadmiarze — kwas siarkowy. Fabryka Mercka w patencie brytyjskim 645253 podaje metodę wydzielenia całego szeregu związków organicznych łatwo rozpuszczalnych w wodzie, między innymi także kwasu sulfosalicylowego. Metoda ta polega na destylacji roztworu danego związku z takimi organicznymi rozpuszczalnikami, jak benzen, alkohol butylowy, chlorek etylenu i inne. W azeotropowym destylacie uchodzi woda. Pozostaje suchy i czysty związek. Szczegółów dotyczących otrzymania roztworów kwasu sulfosalicylowego czystego brak.

W Zakładzie Technologii opracowano stosunkowo prostą metodę dającą produkt chemicznie czysty. Wykorzystano własność

małej rozpuszczalności kwasu sulfosalicylowego na zimno w stężonym kwasie solnym. Przez kilkakrotne rozpuszczanie na gorąco kwasu sulfosalicylowego w kwasie solnym i odsączenie wykrystalizowanego po oziębieniu kwasu sulfosalicylowego otrzymuje się związek wolny od jonu SO_4^{--} (badanie przy pomocy soli baru). Otrzymany kwas jest natomiast zanieczyszczony kwasem solnym, który usuwany przez kilkakrotną destylację z wodą destylowaną pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany roztwór kwasu zostaje odparowany do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt posiada barwę białą i odpowiada wszelkim normom na kwas sulfosalicylowy chemicznie czysty (23). Zateżanie pod zwykłym ciśnieniem dawało kwas zanieczyszczony kwasem siarkowym. Próby wykonywano w Zakładzie w aparaturze szklanej i porcelanowej. Do odparowywania kwasu do sucha używano eksykatora próżniowego.

Przy produkcji technicznej można stosować przemycanie kwasem solnym w przeciuprądzie.

Część doświadczalna

1 kg kwasu salicylowego sublimowanego wprowadza się podczas mieszania do 5 kg kwasu siarkowego 96% chemicznie czystego i ogrzewa do 110° na łaźni olejowej w ciągu pół godziny. Po ostygnięciu odsącza się na nuczki szklanej (G 3) wykrystalizowany kwas sulfosalicylowy. Po dokładnym odciesnieniu od kwasu siarkowego, rozpuszcza się kwas sulfosalicylowy w 2,5 litra stężonego kwasu solnego 40% wolnego od Fe^{++} , Fe^{+++} i SO_4^{--} przez ogrzewanie na łaźni wodnej. Po ostygnięciu wydziela się czysty kwas sulfosalicylowy. Krystalizację prowadzi się dwukrotnie, a następnie odsączony na szklanej nuczki kwas przemycwa się kwasem solnym aż do zaniku reakcji na jon SO_4^{--} (sole baru). Kwas sulfosalicylowy wolny od kwasu siarkowego rozpuszcza się w 1 litrze wody destylowanej i poddaje destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (35 mm Hg).

Destylację prowadzi się do momentu krystalizacji w kolbie kwasu sulfosalicylowego. Wtedy wprowadza się następną porcję wody (250 cm^3) i ponownie oddestylowuje. Operację tę powtarza się 5–7 razy aż do momentu, w którym roztwór kwasu sulfosalicylowego nie zawiera jonów Cl^- (próba z AgNO_3).

Otrzymany czysty roztwór kwasu sulfosalicylowego zateża się do suchości w eksykatorze próżniowym.

Wydajność 1,2 kg kwasu sulfosalicylowego z 1,0 kg kwasu salicylowego, tj. 65% wydajności teoretycznej.

Otrzymano 28. IX. 53.

Literatura

1. W. Ostwald, M. Kuhn, *Kolloid Z.* **30**, 241 (1922)
2. W. Ostwald, M. Kuhn, *Kolloid Z.* **30**, 237 (1922)
3. J. F. Curvin, H. V. Mayer, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 302 (1946)
4. R. T. Folley, R. C. Anderson, *J. Am. chem. Soc.* **71**, 909 (1949)
5. F. J. Welcher, *Organic anal. Reagents* **2**, 139 (1947)
6. M. Drewitz, *Dtsch. med. Wschrft.* **54**, 921, (1927)
7. E. Cerkownikov, V. Prelong, P. Stern, *Helv. chim. Acta* **26**, 1180 (1943)
8. Mladen Deike, Dragutic Tomic, *Kem. Vjestnik* **17**, 39, (1943)
9. A. Smith, Ch. Carpentier, *Science* **87**, 350, (1928)
10. Patent USA. 182075
11. Patent USA 1997440
12. G. Dogliotti, R. Gianni, *Minerva Med.* **453**, I (1939)
13. E. I. Fogelson, I. Kalmykova, *Zawod. Lab.*, **12**, 973 (1946) (1946)
14. L. Mendius, *Liebigs. Ann. Chem.* **103**, 45, (1897)
15. I. Pisanello, *Gaz. chim. Ital.* **18**, 351 (1893)
16. G. Cohn, *Jur. prakt. Chem.* (2) **61**, 545 (1897)
17. K. Hirsch, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **33**, 3238, (1900)
18. B. Rojahn, *Dtsch. Apoth. Ztg.* **50**, 1209, (1935)
19. W. Parchomenko, *Chem. Listy* **32**, 292, (1938)
20. I. Raman, *Lieb. Ann. Chemie* **179**, 107 (1875)
21. B. Snell, H. Snell, *Colorimetric Method. of Analysis* (1949)
22. S. E. Turner, R. C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 912 (1949)
23. PN/C — 80501 z lipca 1951 r.

Metody identyfikacji kauczków w gumach

W. Czerwiński i J. Pohoska

Zakład Analityczny — IChO

678.1:543.89

Omówiono chemiczne metody wykrywania kauczków syntetycznych i naturalnego. Podano zasadę i sposób przeprowadzenia charakterystycznych reakcji na poszczególne typy kauczków oraz schemat systematycznej ich analizy.

Рассмотрены химические методы обнаруживания синтетических и естественного каучуков. Изложен принцип исполнения характеристических реакций для отдельных типов каучуков и дана схема систематического их анализа.

Methods of detecting synthetic and natural rubber in rubber goods have been discussed. The principle and the method of carrying out characteristic reactions for individual types of rubber as well as an outline of systematic analysis have been given.

Z punktu widzenia racjonalnej gospodarki odpadkami w przemyśle gumowym zachodzi konieczność użycia tych odpadków do ponownej produkcji po uprzedniej regeneracji. Dla zastosowania właściwego procesu regeneracji potrzebna jest znajomość składu gumy.

W związku z powyższym wyniknęła potrzeba opracowania metody jakościowego i ilościowego oznaczania kauczków wchodzących w skład gumy. Opracowanie to zostało zlecone Zakładowi Chemii Analitycznej przez CZP Gumowego i obejmowało przejrzanie metod analizy gumy podanych w literaturze chemicznej, wybranie i wypróbowanie metod najprostszych i dostatecznie pewnych do identyfikacji kauczków w nieużytych wyrobach gumowych. Artykuł niniejszy opiera się na pracach związanych z jakościowym wykrywaniem kauczków w gumach.

Ze względu na złożoną budowę kauczków, brak grup funkcyjnych oraz występowanie w postaci wielkocząsteczkowej

identyfikacja kauczków jest w porównaniu z identyfikacją innych substancji organicznych sprawą trudną, wymagającą dużej wprawy. Trudności te zaznaczają się szczególnie w przypadkach analizowania mieszanin kauczków oraz gotowych wyrobów wulkanizowanych.

Podane w literaturze sposoby identyfikacji pojedynczych niewulkanizowanych kauczków opierają się na określeniu ich własności fizykochemicznych oraz badaniu produktów otrzymanych przez rozkład pirolityczny lub rozkład za pomocą odczynników chemicznych, które prowadzą do powstania określonych prostych związków.

Zasadniczymi typami kauczków spotykanymi w przemyśle są:

1. polimery izoprenu — kauczuk naturalny (smoke-sheet, pale crepe);
2. polimery chloroprenu — (neopren, sowpren, GR-M);

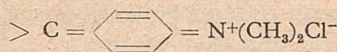
3. kauczuk polisiarczkowy (tiokol, nowoplas, GR-P, perduren);
4. kopolimery butadienu z akrylonitrylem (polisar N, buna N, butapren);
5. polimery butadienu (ker, SKA, SKB, buna 85, buna 115);
6. kopolimery butadienowo-styrenowe (polisar „S”, buna S, buna SS, buna S₃);
7. polimery izobutyleny (oppanol B, vistanex);
8. kopolimery izobutyleny z izoprenem (kauczuk butylowy, GR-I);
9. polimery winylowe (igelit, vinylite).

Metody fizykochemiczne. Z badań fizykochemicznych pozwalających na identyfikację czystych kauczków lub ich mieszanek wymienić należy oznaczanie ciężaru właściwego^{1,2,3}), badanie stopnia pęcznienia kauczuku w określonych rozpuszczalnikach³), badanie współczynnika załamania światła⁴), badanie widm w podczerwieni, w ultrafiolecie, za pomocą promieni rentgenowskich²). Metody te na ogół zawodzą w przypadkach analizy mieszanek gumowych surowych i zwulkanizowanych.

Metody chemiczne. Do szybkich metod chemicznych często podawanych w literaturze zaliczane są sposoby oparte na badaniu produktów pirolizy kauczuków^{5,6,7}). Bada się bądź skroplone produkty rozkładu lub ich pary. Analizę taką wykonuje się ogrzewając badaną próbkę w probówce zaopatrzonej w rurkę odprowadzającą pary lub w przypadku badania par ogrzewając przez dotknięcie próbki rozżarzonym prętem metalowym.

Określenie pH produktów pirolizy na podstawie zmian barwy odczynników zawierających odpowiednie wskaźniki lub przeprowadzenie innych charakterystycznych reakcji barwnych pozwala w przypadkach pojedynczych kauczków na szybkie dogodne do seryjnej kontroli zidentyfikowanie próbki. Metoda ta¹²) podana jest w literaturze w postaci ścisłego przepisu, obejmującego skład odczynników, sposób przeprowadzania pirolizy i badania jej produktów oraz tablice z wykazem charakterystycznych barw występujących w wyniku tych prób dla poszczególnych typów kauczków. Jako wskaźniki w powyższych odczynnikach stosowane są żółcień metanilowa oraz zieleń bromokrezolowa w zbuforowanym wodnym roztworze. Najbardziej charakterystyczną zmianę zabarwienia na czerwone dają one w przypadku badania produktów pirolizy kauczuku chloroprenowego^{8,9}), które zawierają chlorowódor.

Odczynnikiem charakterystycznym na styren jest roztwór p-dwumetyloaminobenzaldehydu w metanolu. W wyniku kondensacji tegoż aldehydu ze styrenem powstaje związek o barwie zielonej; z produktami kauczuku naturalnego powstaje zabarwienie niebieskie; z perbunanem — czerwone. Łatwy przebieg kondensacji spowodowany jest obecnością czynnego wodoru w cząsteczce aldehydu. Związki te mają charakter soli o wzorze



Jak stwierdzono w toku prac w Zakładzie Analitycznym IChO metoda powyższa nie spełnia zadania w przypadku, gdy próbki stanowią mieszaniny kauczków lub zawierają inne wchodzące w skład gum substancje, które mogą maskować właściwe zabarwienie. Otrzymane w tych przypadkach zabarwienia nie dają jednoznacznych wyników i często nie odpowiadają danym z tablic.

Do szybkich metod chemicznych należy zaliczyć również próbę Webera¹⁰), opracowaną początkowo tylko dla

kauczuku naturalnego, a następnie rozszerzoną i na niektóre inne elastomery. Polega ona na ogrzewaniu z fenolem i bromem próbki wyekstrahowanej acetonem; występuje charakterystyczne zabarwienie. W wyniku badań stwierdzono, że próba ta nie nadaje się do identyfikacji złożonych lub zwulkanizowanych mieszanek.

Jak wynika z powyższego identyfikacja kauczków w wulkanizatach oraz w złożonych mieszaninach musi opierać się na bardziej złożonych ale pewnych reakcjach chemicznych uwzględniających różną budowę chemiczną polimerów. Takie badanie chemiczne musi być poprzedzone czynnościami mającymi na celu usunięcie z próbki substancji zakłócających przebieg właściwej reakcji wykrywania lub zawierających inne domieszki dające te same reakcje.

Sprowadzają się one głównie do przeprowadzenia ekstrakcji próbki acetonem, często również chloroformem. W ten sposób zostają usunięte żywice, wolna siarka, zmiękczacze (jak oleje mineralne, asfalty, paki, smoły z węgla kamiennego i drzew iglastych), woski, antyutleniające rozpuszczalne w acetonie, organiczne przyspieszacze i produkty ich rozkładu, faktysy i in. Po ekstrakcji pozostają napełniacze nieorganiczne, sadza, zwulkanizowane i niezwulkanizowane kauczuki itp. Składniki te na ogół nie stanowią przeszkody w przeprowadzeniu charakterystycznych reakcji chemicznych, które sprowadzają się do następujących prób:

1. Wykrywanie obecności chloru dla kauczków chloroprenowych oraz polimerów chlorku winylu (odróżnianie tych dwóch rodzajów polimerów opiera się na przyłączeniu jodu przez chloropren, który posiada podwójne wiązania).
2. Wykrywanie azotu dla polimeru butadienowo-nitrylowego,
3. Wykrywanie siarki dla kauczków polisiarczkowych (należy przy tym uwzględnić małe ilości siarki użyte do wulkanizacji typowych kauczków); kauczuki polisiarczkowe odznaczają się bardzo charakterystycznym zapachem podczas lekkiego ogrzewania.
4. Wykrywanie kwasu octowego w destylacie po utlenieniu próbki kwasem chromowym — dla kauczuku naturalnego.
5. Wykrywanie styrenu lub jego pochodnych po pirolitycznym rozkładzie lub po rozkładzie za pomocą stężonego kwasu azotowego dla kopolimerów butadienowo-styrenowych.
6. Stwierdzenie nierozpuszczalności substancji kauczukowej w stężonym kwasie azotowym — dla kauczuku polizobutylenowego lub butylowego.
7. Stwierdzenie obecności węgla sodowego lub potasowego w popiele substancji kauczukowych — dla kauczuku butadienowego.

Powyższe reakcje charakterystyczne zostały przyjęte jako podstawa do opracowania metody identyfikacji kauczków w próbkach gotowych wyrobów gumowych. W wyniku prób ustalono podane niżej w skrócie sposoby postępowania.

Systematyczne badanie jakościowe rozpoczyna się od ekstrakcji próbki acetonem wg przyjętych w normach polskich*) przepisów na oznaczenie zawartości ekstraktu acetonowego. Konieczne jest w tym wypadku dobre rozdrobnienie próbki i przestrzeganie przepisanej czasu ekstrakcji. Następnie wykonuje się próby, pozwalające na wykrycie charakterystycznych wyżej wymienionych pierwiastków: chloru, azotu i siarki¹¹). Obecność tych pierwiastków

*) PN/C-04219

stwierdza się przeprowadzając próbę Lassaignea polegającą na rozkładzie próbki sodem metalicznym. Stop z sodem rozpuszcza się w wodzie i do prób pobiera parę ml roztworu. Obecność chlorków wykrywa się przez zakwaszenie roztworu kwasem azotowym i dodaje azotanu srebra. Obecność siarczków poznaje się po charakterystycznym zapachu lub stwierdza papierkiem ołowiowym po uprzednim zakwaszeniu kwasem solnym i ogrzaniu do wrzenia. Dla cyjanów powstałych z polimerów zawierających azot charakterystyczne jest tworzenie błękitu pruskiego.

Powstawanie kwasu octowego w próbie utleniania kauczuku naturalnego kwasem chromowym tłumaczy się przez rozkład cząsteczki kauczuku i utlenienie do grupy karboksylowej atomu węgla w łańcuchu polimeru związanym z grupą metylową.

Reakcja ta, jak podaje literatura, została dokładnie zbadana i stwierdzono, że przebiega z wydajnością 75%. Praktycznie w celach identyfikacyjnych przeprowadza się ją w następujący sposób: wyekstrahowaną próbkę w ilości około 2 g umieszcza się w okrągłodennej kolbce zaopatrzonej w rurkę z łapaczem kropli odprowadzającą parę, dodaje 25 ml mieszaniny utleniającej (skład: 20 g bezwodnika kwasu chromowego w 500 ml wody i dodatek 150 g stężonego kwasu siarkowego) i po założeniu rurki ogrzewa się na palniku w ciągu 5 minut. Następnie oddestylowuje się ostrożnie powstały kwas octowy. O jego obecności w destylacie świadczy zapach i kwaśny odczyn destylatu. Należy jednak wykonać próbę sprawdzającą z alkoholem etylowym i stężonym kwasem siarkowym¹¹⁾, w której po ogrzaniu powstaje octan etylu o charakterystycznym zapachu, lub próbę z roztworem azotanu lantanu, jodu i amoniaku¹¹⁾, w której niebieskofioletowe zabarwienie lub osad świadczy o obecności kwasu octowego.

Pirolizę próbki w celu wykrycia styrenu można przeprowadzić przez ogrzewanie w małej probówce z rurką odprowadzającą parę.

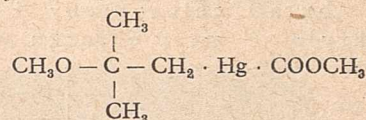
Styren lub jego niskie polimery znajdują się w ciekłych produktach rozkładu. Poddaje się je działaniu stężonego kwasu azotowego na gorąco, wskutek czego następuje znitrowanie styrenu. Po nitracji przeprowadza się w zwykły sposób redukcję cynkiem w kwasie solnym, dwuazowanie oraz sprzęgnięcie dwuazozwiązku z alkalicznym roztworem β -naftolu. Czerwone zabarwienie wskazuje na obecność styrenu w badanej próbce. Wykrywanie styrenu przeprowadza się także utleniając produkty pirolizy w alkalicznym środowisku nadmanganianem potasu¹¹⁾ i ekstrahując eterem powstały kwas benzoesowy, który w reakcji z alkoholem etylowym w obecności stężonego kwasu siarkowego daje ester o charakterystycznym zapachu. Również często wykrywa się kopolimery butadienowo-styrenowe przez bezpośrednie ogrzewanie badanej próbki kauczuku lub gumy ze stężonym kwasem azotowym pod chłodnicą zwrotną. Dalsze postępowanie z otrzymanym roztworem w kwasie azotowym polega na oddzieleniu nitrozwiązku przez ekstrakcję eterem i na przeprowadzeniu jak podano wyżej: redukcji, dwuazowania i sprzęgania z β -naftolem.

Wykrywanie kauczuku poliizobutylenowego lub butylowego przeprowadza się ogrzewając próbkę ze stężonym kwasem azotowym (1,42) w kolbce pod chłodnicą zwrotną do momentu, gdy przestaną wydzielać się pęcherzyki gazu.

Poza tymi dwoma kauczukami mogą również pozostać w próbkach gum nierozpuszczone wypełniacze mineralne oraz sadza lub grafit.

W tym przypadku części nierozpuszczalne należy oddzielić od roztworu, przemyć i wysuszyć oraz stwierdzić w nich obecność kauczuku bądź przez spalenie z wydzieleniem charakte-

rystycznego dla kauczuku zapachu, bądź przez wyodrębnienie kauczuku za pomocą rozpuszczenia w chloroformie i oddestylowania rozpuszczalnika. W próbce gumy oddzielonej przez ekstrakcję acetonem od innych składników można również wykryć kauczuk poliizobutylenowy przez rozkład termiczny, skutkiem którego powstaje gazowy izobutylen. Izobutylen ten można wprowadzać do roztworu octanu rtęciowego w metanolu, powodując wytrącenie osadu o składzie:



Jest to octan metoksyizobutylo-rtęciowy, który po przekrystalizowaniu z eteru naftowego topi się w temp. ok. 55°C.

Największe trudności zaznaczyły się przy próbach opracowania metody dla polimerów butadienowych. W literaturze brak jakichkolwiek danych dotyczących stwierdzenia obecności polimeru butadienowego. Nie znaleziono żadnych reakcji charakterystycznych.

Wynika to zapewne zarówno z budowy tych polimerów, jak ich zachowania się podczas pirolitycznego rozkładu. Rozkład ten nie daje dostatecznej ilości określonych i dających się łatwo zidentyfikować składników. W Zakładzie Analitycznym IChO przeprowadzono próby pirolizy kauczuku butadienowego w specjalnie skonstruowanym do tego celu aparacie z regulacją temperatury, w którym próbki ogrzewano w różnych warunkach w atmosferze powietrza, azotu, czy dwutlenku węgla wraz z dodatkiem substancji ułatwiających rozkład termiczny. Próby te nie dały pozytywnych rezultatów i potwierdziły niemożność uzyskania odpowiednich do badania produktów rozkładu.

W celach analizy jakościowej próbowano wyzyskać niewielką ilość sodu towarzyszącego nawet w produktach gotowych polimerom butadienowym, które są, jak wiadomo, polimeryzowane sodem lub potasem. Otrzymana po spopieleniu próbki, wyekstrahowanej alkoholem etylowym w celu usunięcia takich składników jak mydła, pozostałość zawiera węglan sodu lub potasu, którego obecność daje się łatwo stwierdzić za pomocą fenoloftaleiny. Próby praktyczne spopielenia przeprowadzone na różnych typach kauczuków i gum wykazały, że sposób ten nie zawsze jest niezawodny, ponieważ w wyrobach gumowych zawarte są często składniki dające po spopieleniu alkaliczne pozostałości, jak np. pewne emulgatory używane przy polimeryzacji, niektóre mineralne wypełniacze itd.

W oparciu o omówione wyżej reakcje charakterystyczne ułożono poniższy schemat systematycznego wykrywania kauczuku w gumach (tablica 1).

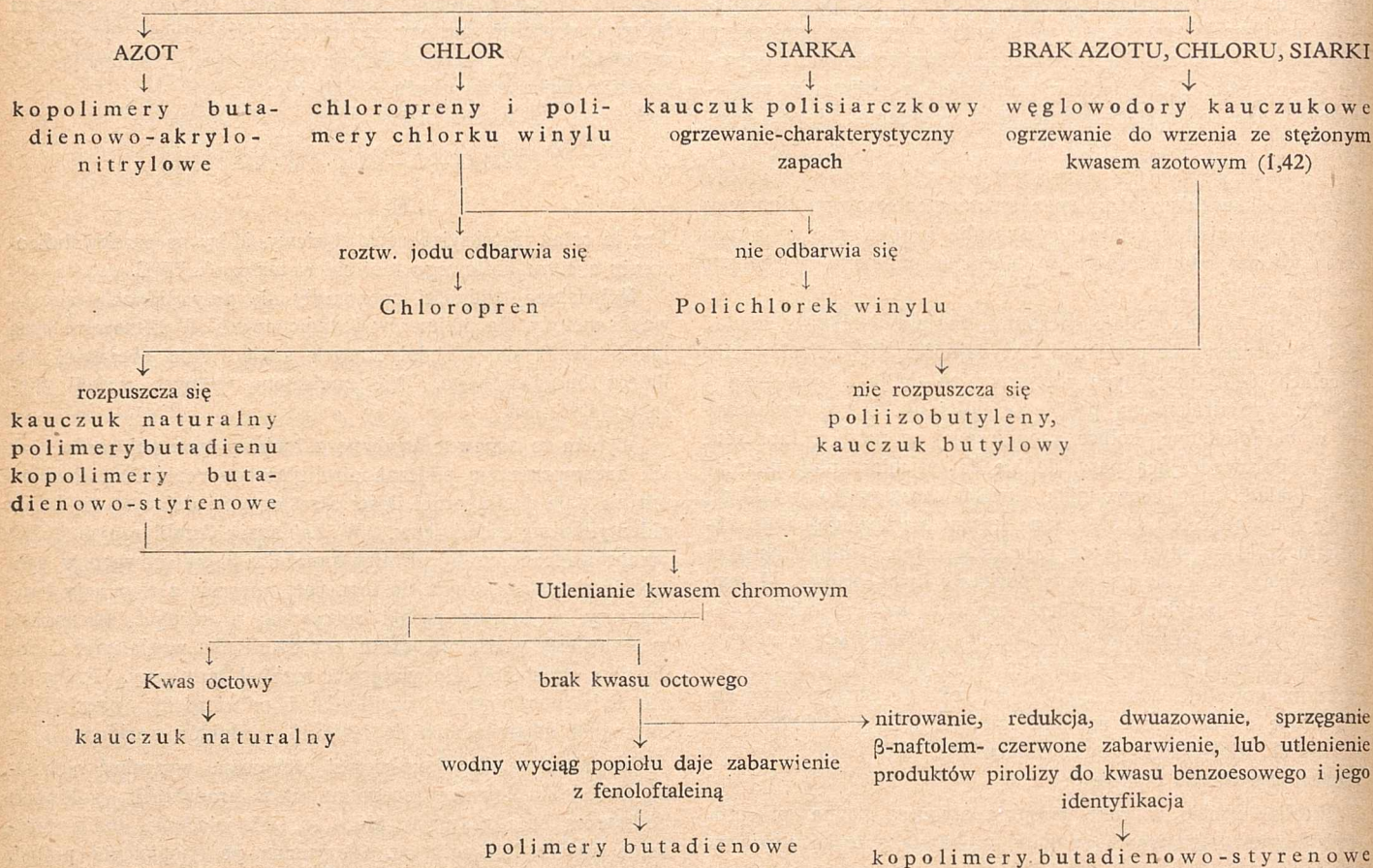
Posługując się tym schematem należy mieć na uwadze różnorodność składników gum, które często mogą wpływać na wynik prób identyfikacyjnych. Konieczne jest dobre rozdrobnienie próbki i ekstrakcja acetonem, a w wielu przypadkach również chloroformem (chloroform usuwa substancje bitumiczne mogące zawierać związki azotowe). Próby, za pomocą których wykrywa się pierwiastki charakterystyczne, powinny wypadać pewnie i nie budzić wątpliwości, ponieważ zawartość analizowanych pierwiastków jest duża. Wykrycie jedynie śladów może świadczyć o obecności domieszek, np. przyspieszaczy albo antyutleniaczy, siarki związanej itd. Również reakcje wykrywania kauczuku naturalnego, styrenowo-butadienowego i poliizobutylenowego powinny dawać zupełnie pewne wyniki. W przypadku powtarzających się wątpliwych wyników konieczne są dokładne badania ilościowe, które niejednokrotnie pozwalają uzupełnić dane jakościowe i zdecydować o składzie badanej mieszaniny. Odnosi się to szczególnie do przypadków, kiedy w próbce znajduje się kauczuk butadienowy.

Tablica 1

Schemat jakościowej analizy kauczków w gumach

Próbka dobrze rozdrobionej gumy, wyekstrahowana acetonem i wysuszona.

Wykrywanie charakterystycznego pierwiastka (przez rozkład sodem lub badanie pirolizatu)



Literatura

1. Wood L., Bekkadahl N., Roth F., Ind. Engng. Chem., 34, 1291, (1942); J. Res. nat. Bur. Standards, 29, 391, (1942)
2. Feldman J., Vanderbilt Rubber Handbook, New York 1948.
3. Brit. Min. of Supply Admiralty, Min. of Aircraft Prod., Identification and Estimation of Natural and Synthetic Rubbers, Users Memorandum, Nov. 9A (1947)
4. Marek K., Chem. Obzor, 22, 209, (1947)
5. A.S.T.M. 1950 — Rubber Products

6. A.S.T.M. 1949 — Rubber Products
7. Kulberg L. M., Alterzon G. S., Weltman R. P., Kapielnyj analiz, Moskwa 1951.
8. A.S.T.M. 1946. Standards Part III. B, Designation, D. 832-46 T. p. 969
9. Burchfield H., Ind. Engng. Chem., Anal. Ed., 17, 806, (1945); Rub. Chem. Techn. 19, 832, (1946)
10. Weber C., Ber., 33, 779, (1900)
11. Struszyński M., Analiza jakościowa, Warszawa 1939.

Zastosowanie widm ramanowskich w chemii

R. Mierzecki

535.375.5:543/545

Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniw. Warsz.

Po omówieniu metod obserwacji zjawiska Ramana i prób jego interpretacji teoretycznej podano praktyczne zastosowanie tego zjawiska do ustalenia budowy cząsteczek oraz jakościowej i ilościowej analizy chemicznej.

Изложены методы наблюдения эффекта Рамана и попытки его теоретической интерпретации. Рассмотрено практическое применение этого явления для установления строения молекул, а также в качественном и количественном химическом анализе.

The method of registering the Raman effect and its theoretical interpretation has been discussed. Practical application of the effect to establish molecular structure, qualitative and quantitative analysis have been given.

Wstęp

W roku ubiegłym minęło 25 lat od odkrycia zjawiska złożonego rozproszenia światła, które stało się jednym z tych potężnych narzędzi badawczych, jakie współczesna fizyka dała w ręce chemii. Zjawisko to odkryte zostało niezależnie przez badaczy hinduskich Ramana i Krishana (1) oraz badaczy radzieckich Mandelsztama i Landsberga (2). Aby ocenić jakie to zjawisko może oddać usługi chemii, musimy wprzód zrozumieć na

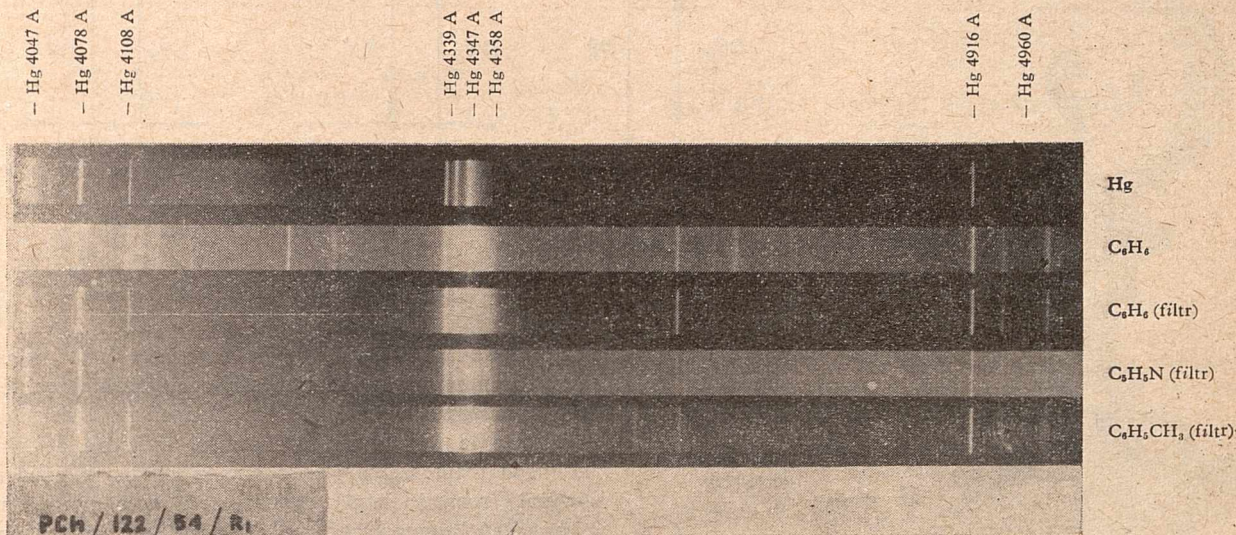
czym ono polega, jak je współczesna fizyka tłumaczy oraz zapoznać się ze sposobami jego analizy.

Jeżeli oświetlimy jakąś substancję (ciecz, gaz, kryształ) światłem o widmie liniowym, to w widmie światła rozproszonego będziemy obserwować poza liniami o niezmiennionej długości fali pochodzącymi od prostego rozproszenia (tzw. rayleighowskiego) również linie o zmienionej długości fali (tzw. ramanowskie). Na ryc. 1 widzimy widmo lampy rtęciowej oraz

widmo światła rozproszonego przez kilka cieczy organicznych oświetlonych tą lampą. W widmie światła rozproszonego łatwo rozróżnić linie ramanowskie od rayleighowskich. Linie ramanowskie pochodzą od różnych silniejszych linii rtęciowych. Przekonać się możemy o tym porównując drugą i trzecią fotografię

w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego za pomocą takiego oświetlacza z lampą kwarcową typu PRK2 o mocy 350 W w ciągu kilkunastu minut.

Z otrzymanej w ten sposób fotografii widma wyznaczamy metodami stosowanymi powszechnie w spektrografii długości



tej ryciny. Obie przedstawiają widmo benzenu, ale jedno otrzymano przez bezpośrednie naświetlenie benzenu światłem lampy rtęciowej, drugie — przez naświetlenie tego samego benzenu światłem lampy rtęciowej przepuszczonym przez nasycony roztwór azotynu sodowego, który osłabia znacznie widoczną na fotografii linię rtęciową o długości fali $\lambda = 4047 \text{ \AA}$. Na drugiej z tych fotografii widzimy mniej linii ramanowskich niż na pierwszej. Osłabione są lub znikły zupełnie linie ramanowskie pochodzące od linii rtęciowej $\lambda = 4047 \text{ \AA}$, zaś pozostałe pochodzące od linii $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ pozostały niezmienione.

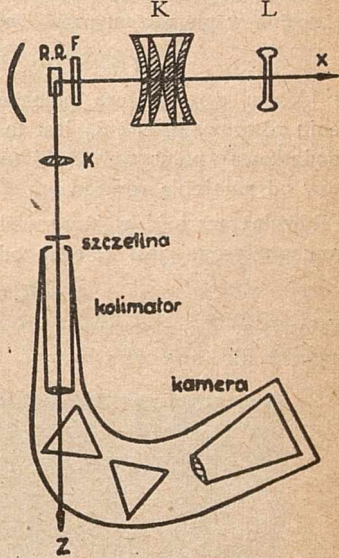
fal linii ramanowskich i stwierdzamy o ile różnią się one od pobudzających linii rtęciowych. W praktyce obliczamy jednak nie różnice długości fal linii, lecz różnice ich odwrotności tzw. liczb falowych, podających ile fal o danej λ może się zmieścić na długości 1 cm^*). Dlatego takie właśnie obieramy jednostki stanie się zrozumiałe, gdy wnikniemy w mechanizm złożonego rozproszenia światła.

Aparatura

Widmo złożonego rozproszenia światła otrzymuje się za pomocą urządzenia pokazanego schematycznie na ryc. 2. Rurkę ramanowską RR oświetla się poprzez kondensator K_1 lampą rtęciową L tak, by skupić światło lampy wewnątrz rurki ramanowskiej. Światło to można w razie potrzeby przepuścić przez filtr F pochłaniający światło o określonych długościach fali. Rurka ramanowska zakończona jest z jednej strony, zwróconej w kierunku spektrografu płytką płaskorównoległą, z drugiej — zaczernionym rogiem pochłaniającym padające doń światło. Widmo światła rozproszonego pod kątem prostym do kierunku oświetlenia rurki fotografuje się za pomocą spektrografu o dużej świetlności i możliwie dużej dyspersji. Spektrografy takie zawierają przeważnie dwa lub trzy pryzmaty (np. trójpryzmatyczny spektrograf produkcji radzieckiej ISP 51 z kamerą o ogniskowej $f = 270 \text{ mm}$ i świetlności 5,5 posiada dyspersję $28 \text{ \AA/mm}$ dla długości fali ok. $4500 \text{ \AA}$).

Poglądy teoretyczne

Zjawisko rozproszenia światła jest wynikiem współdziałania światła z materią. Jeśli promień świetlny niosący wektor elektryczny E padnie na badaną substancję, wywoła on pewne przesunięcia elektronów i powstanie chwilowego momentu dipolowego cząsteczek tej substancji. Moment ten m proporcjonalny będzie do chwilowego wektora elektrycznego E



Ze względu na małe natężenie linii ramanowskich dla celów chemicznych bardzo wygodne są specjalne oświetlacze, których fotografię widzimy na ryc. 3. Produkowane są one w ZSRR i NRD. Lampa kwarcowo-rtęciowa i rurka ramanowska umieszczone są w dwu ogniskach eliptycznego zwierciadła, które pozwala wykorzystać całe promieniowanie wysyłane w różne strony przez lampę. Fotografie przedstawione na ryc. 1 otrzymano

Ryc. 2. Schemat układu do badania widm ramanowskich

$$m = \alpha E \tag{1}$$

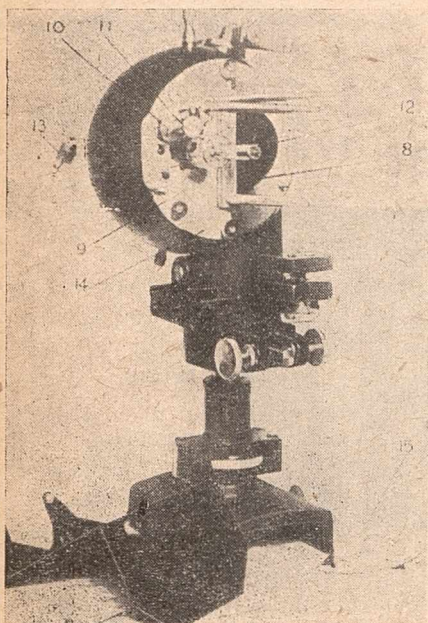
W równaniu (1) α oznacza tzw. polaryzowalność, charakterystyczną dla danej cząsteczki podatność do polaryzacji, wielkość ściśle związaną ze znaną chemikom refrakcją molową.

*) Ponieważ długość fali wyrażamy przeważnie nie w centymetrach, lecz w angstromach ($1 \text{ cm} = 10^8 \text{ angstromów}$), więc liczba falowa

$$\bar{\nu} = \frac{10^8}{\lambda}$$

Polaryzowalność zależy od odległości atomów w cząsteczce. Atomy nie są jednak względem siebie w spoczynku. Wiadomo, że drgają one wokół swoich położen równowagi z określonymi

Przedstawiony powyżej klasyczny schemat zjawisk oparty jest na dowodzie przeprowadzonym w roku 1931 przez Placzka, który z kolei rozwinął hipotezę Mandelsztama o modulacji czę-



Ryc. 3. Oświetlacz ramanowski produkcji radzieckiej

częstościami ω . W pierwszym przybliżeniu drgania te są drganiami harmonicznymi, zatem odległość Q dwu atomów w cząsteczce możemy przedstawić wzorem:

$$Q = Q_0 + q \cos 2\pi\omega t, \quad (2)$$

gdzie Q_0 jest odległością atomów w położeniu równowagi, q amplitudą drgań atomów, a ω częstością tych drgań. Polaryzowalność α będzie więc również zmienna w czasie, a zmienność tę można w pierwszym przybliżeniu opisać wzorem

$$\alpha = f(Q) = \alpha_{Q_0} + \alpha_q q \cos 2\pi\omega t, \quad (3)$$

w którym α_{Q_0} oznacza polaryzowalność odpowiadającą położeniu równowagi, zaś α_q jest to współczynnik charakteryzujący „dodatkową” polaryzowalność uwarunkowaną odchyleniem atomów od położenia równowagi.

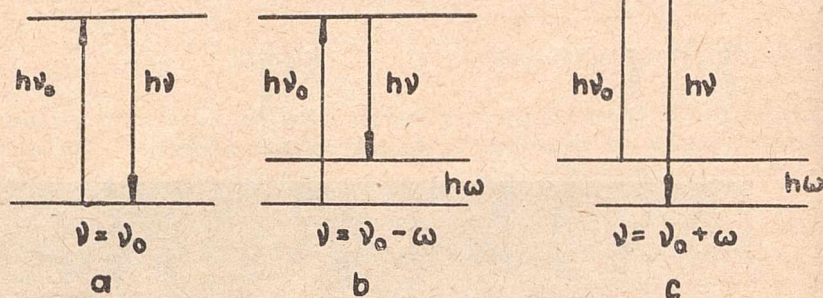
Również wartość wektora elektrycznego padającej fali elektromagnetycznej jest zależna od czasu zgodnie z wzorem

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t. \quad (4)$$

Wstawiając E i α wyrażone wzorami (3) i (4) do wzoru (1) na moment dipolowy otrzymamy

$$\begin{aligned} m &= (\alpha_{Q_0} + \alpha_q q \cos 2\pi\omega t) E_0 \cos 2\pi\nu t = \\ &= \alpha_{Q_0} E_0 \cos 2\pi\nu t + \alpha_q q E_0 \cos 2\pi\nu t \cdot \cos 2\pi\omega t = \\ &= \alpha_{Q_0} E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \alpha_q q E_0 \cos 2\pi(\nu + \omega)t + \\ &+ \frac{1}{2} \alpha_q q E_0 \cos 2\pi(\nu - \omega)t \end{aligned} \quad (5)$$

Widzimy więc, że ostatecznie w pierwszym przybliżeniu moment dipolowy cząsteczki indukowany przez padającą falę elektromagnetyczną jest wynikiem nałożenia się trzech składowych momentów drgających, przy czym częstość zmian pierwszego momentu składowego wynosi ν , drugiego $\nu + \omega$, trzeciego $\nu - \omega$. Zmiany momentu dipolowego, pojawiające się skutkiem działania zmiennego wektora elektrycznego fali elektromagnetycznej, powodują z kolei wysyłanie nowych fal elektromagnetycznych we wszystkich kierunkach, a więc również w kierunku prostopadłym do kierunku pobudzającego światła. W widmie więc tego światła wystąpią silne linie o niezmienionej częstości (rozproszenie proste), a obok nich słabsze o częstościach zmienionych (rozproszenie złożone).



Ryc. 4. Schemat przejść elektronowych

stości drgań fali świetlnej przez drgania atomów w cząsteczkach. Kwantowy schemat zjawiska oparty został na teoretycznych rozważaniach Smekala oraz Kramersa i Heisenberga. Interpretacje te wyprzedziły o kilka lat wykrycie doświadczalne złożonego rozproszenia i dały wyniki zgodne z przytoczonymi powyżej rozważaniami opartymi na mechanice klasycznej. Z rozważań kwantowych wynika, że elektron pod wpływem padającego nań kwantu świetlnego $h\nu_0$ (gdzie h — stała Plancka) zostaje pobudzony, tzn. przechodzi na wyższy poziom energetyczny. Powrotowi elektronu do stanu podstawowego towarzyszy oddanie energii pobudzenia w postaci emisji promieniowania o niezmienionej częstości ν_0 (rozproszenie proste) ryc. 4a.

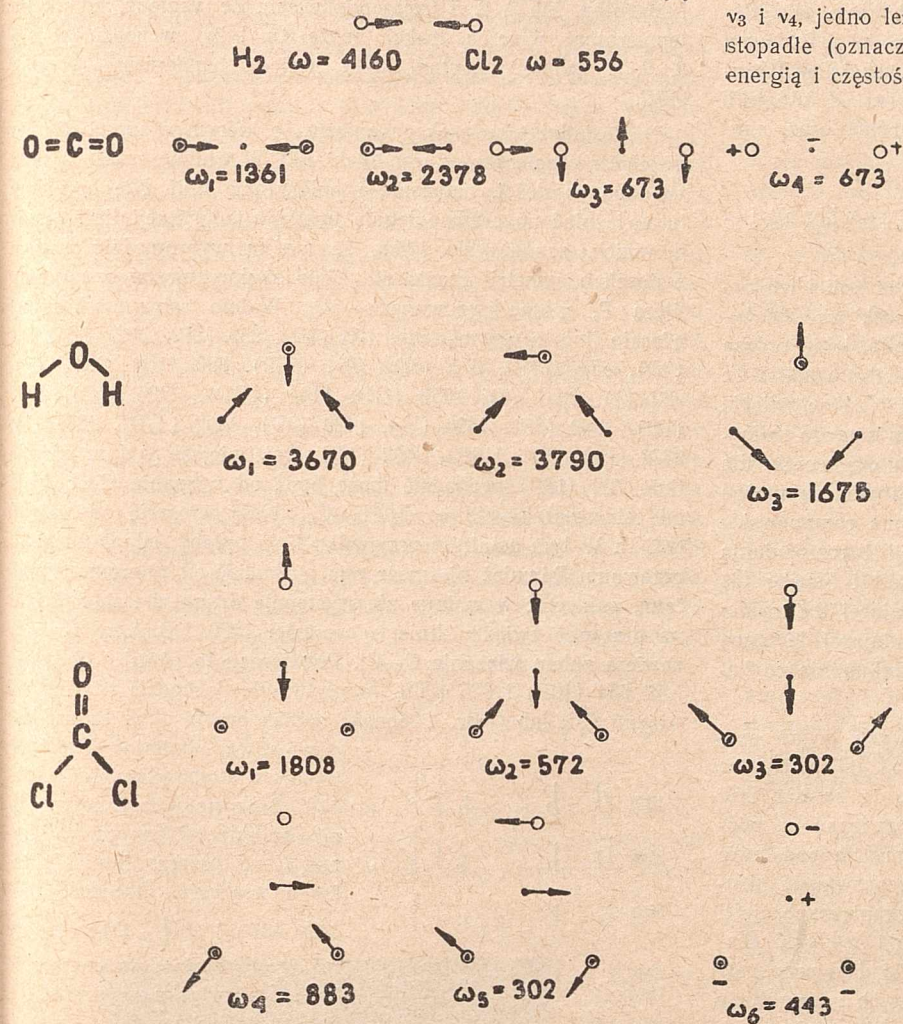
Elektron nie musi jednak oddać całej energii pobudzenia. Część jej może zostać zużyta przez cząsteczkę, do której atom należy, na powiększenie energii drgań atomów. W myśl teorii kwantów energia ta jest skwantowana, tzn. że na jej powiększenie potrzeba określonego kwantu energii $h\omega$. Reszta energii zostanie wypromieniowana w postaci kwantu $h(\nu_0 - \omega)$ o częstości $\nu_0 - \omega$ (ryc. 4b). Jeśli kwant $h\nu_0$ zostanie pochłonięty przez cząsteczkę znajdującą się już w stanie pobudzonym (pobudzone drganie o energii pobudzenia równej np. $h\omega$), to wymiadowany kwant będzie posiadał większą energię niż kwant pochłonięty i częstość $\nu_0 + \omega$ (ryc. 4c). To ostatnie zjawisko jest jednak znacznie rzadsze, linie pojawiające się skutkiem niego znacznie słabsze, nie przedstawiają więc dla chemika większego znaczenia.

Z obu wszakże interpretacji wynika, że widmo ramanowskie jest związane z drganiami atomów w cząsteczkach, jest tzw. widmem oscylacyjnym. Najcharakterystyczniejszą wielkością drgań jest ich częstość, dlatego linie ramanowskie określamy podając ich częstości. Liczby falowe, o których wspominaliśmy poprzednio, są wprost proporcjonalne do częstości (współczynnikiem proporcjonalności jest odwrotność prędkości światła). Mówiąc w dalszym ciągu o częstościach linii będziemy stale pod tym rozumieli ich liczby falowe wyrażane w cm^{-1} , oznaczać je odtąd będziemy ν . Obserwowane różnice pomiędzy częstościami linii ramanowskich i linii promieniowania pierwotnego są jednakowe dla linii ramanowskich uwarunkowanych tymi samymi drganiami atomów w cząsteczce i nie zależą od częstości promieniowania pierwotnego. Natomiast różnice długości fal odpowiednich linii byłyby różne.

Drgania atomów w cząsteczkach

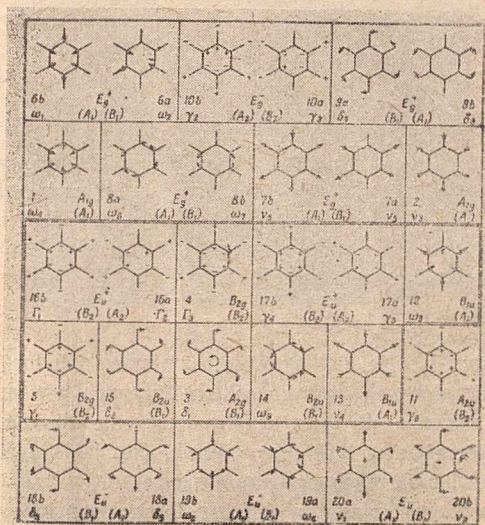
Atomy w cząsteczkach wykonywać mogą różne złożone bardzo drgania. Można je jednak rozłożyć na kilka od siebie niezależnych, zmieniających bądź odległości pomiędzy atomami (tzw.

walencyjne), bądź kąty pomiędzy wiązaniami (tzw. deformacyjne). Drgania takie nazywamy normalnymi drganiami cząsteczki, a ich ilość zależy od ilości atomów w cząsteczkach i jej



Ryc. 5. Drgania normalne prostszych cząsteczek

elementów symetrii. Na ryc. 5 widzimy kilka przykładów drgań normalnych cząsteczek oraz dane są odpowiadające im częstotliwości (w liczbach falowych). Cząsteczka dwuatomowa wykonywać



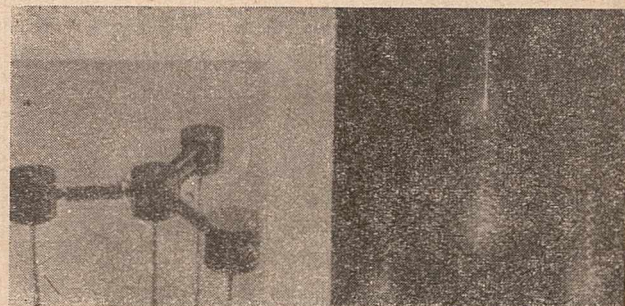
Ryc. 6. Drgania normalne benzenu

może tylko jedno drganie — wzdłuż wiązania. Wszelkie inne drgania byłyby bądź przesunięciem, bądź obrotem całej czą-

steczki. Cząsteczka o budowie takiej jak cząsteczka wody wykonywać może trzy drgania normalne a cząsteczka typu CO₂ — cztery drgania normalne. Oba jednak drgania deformacyjne ν₃ i ν₄, jedno leżące w płaszczyźnie rysunku, drugie doń prostopadłe (oznaczone znakami + i —), nie różnią się od siebie energią i częstością drgań, a więc uwarunkowane tymi drganiami linie ramanowskie mają tę samą częstość. Drgania takie nazywamy zdegenerowanymi.

Dalsze rozważania, których nie będziemy tu przytaczać, prowadzą do wniosku, że niezależnie od warunków symetrii występują w niektórych cząsteczkach takie drgania, które nie wpływają na polaryzowalność, a zatem nie będą powodowały pojawienia się linii w widmie ramanowskim. Linie te występują w widmie absorpcyjnym w podczerwieni, czego nie będziemy szerzej omawiać. W cząsteczce typu CO₂ tylko pierwsze drganie powoduje pojawienie się linii ramanowskiej. Z ryc. 5 widzimy dalej, że cząsteczka fosgenu wykonywać może 6 drgań normalnych, zaś złożona z 12 atomów cząsteczka benzenu — aż 30 drgań (ryc. 6). Z powodu jednak wysokiej symetrii cząsteczki w widmie ramanowskim benzenu obserwujemy tylko 7 prążków odpowiadających drganiom umieszczonym w dwu pierwszych rzędach ryciny. Drgania umieszczone we wspólnych ramkach są zdegenerowane. Jeśli zmniejszyć symetrię cząsteczki, znika degeneracja drgań, znika środek symetrii i w widmie pojawia się większa liczba linii. Ilustrują to fotografie c, d, e ryc. 1 przedstawiające widma ramanowskie benzenu, toluenu i pirydyny wykonane w tych samych warunkach. Widma toluenu i pirydyny są znacznie bogatsze niż widma benzenu. Jednakże linie ramanowskie związane z drganiami o wysokim stopniu symetrii wykazują większe natężenie od linii uwarunkowanych drganiami mniej symetrycznymi.

Częstość określonego drgania atomów zależy w pierwszym rzędzie od tego, pomiędzy jakimi atomami to drganie się odbywa. Wpływ sąsiednich atomów jest stosunkowo niewielki. Wynika stąd, że pewne określone grupy posiadają charakterystyczną częstość drgań, a ich obecność w cząsteczce powoduje poja-



Rys. 7. Model i drgania cząsteczki fosgenu

wienie się określonej linii ramanowskiej. Te charakterystyczne drgania zestawione są w specjalnych podręcznikach np. u Czulanowskiego, czy też w drugim tomie monografii Wolkenszteina, Eljaszewicza i Stiepanowa. Częstość tych charakterystycznych drgań ustalono przez porównanie szeregu związków posiadających te same grupy jak np. grupę C=O, —O—H, —NO₂ itd. Można również posłużyć się do tego celu mechanicznym mo-

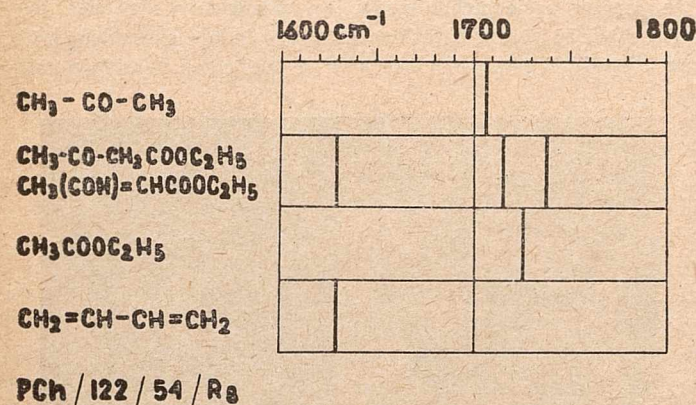
delem cząsteczki. Taki model dla cząsteczki fosgenu przedstawia ryc. 7. Masa czarnych cylindrów jest proporcjonalna do mas atomów, a siła łączących je sprężyn do siły wiązań. Cylindry zaopatrzone są w błyszczące stalowe kulki, które oświetlamy bocznym światłem. Cały ten mechaniczny model pobudzamy w określony sposób do drgań i ruchy błyszczących kulek filmujemy na przesuwającej się taśmie fotograficznej. Z fotografii takiej możemy odczytać rodzaj wywołanych drgań, oraz, znając prędkość posuwu taśmy, ich częstość.

Ustalanie budowy cząsteczki, analiza jakościowa

Z rozważań dotychczasowych wynika, że liczba linii i ich natężenie w widmie ramanowskim każdej cząsteczki zależy będzie od tego z ilu i jakich atomów się ona składa, jakie tworzą one w niej grupy i jakie występują u niej elementy symetrii. Te cechy odróżniają zupełnie jednoznacznie nie tylko różne związki chemiczne ale również różne stereoisomery tego samego związku. Zatem widma ramanowskie są dla danych cząsteczek, dla danych izomerów czymś bardzo charakterystycznym, są można by powiedzieć ich „dowodem osobistym”. Widma ramanowskie stanowią zatem doskonały środek identyfikacji i rozróżniania substancji. Dzięki nim odróżnili np. Rank, Scott i Fenske (3) 2, 2, 3 trójmetylobutan od mieszaniny zawierającej 8% cykloheksanu i 92% 2, 2 dwumetylopentanu posiadającej tę samą temperaturę wrzenia i ten sam współczynnik załamania co badany związek.

Gdybyśmy znali częstości wszelkich możliwych drgań cząsteczki, moglibyśmy się pokusić odtworzyć na tej podstawie budowę samej cząsteczki. Widzieliśmy jednak, że zawsze linii widma jest za mało, aby takie zagadnienie rozwiązać na podstawie samego widma. Niemniej jednak możemy na podstawie widma oscylacyjnego określić budowę lub przeprowadzić identyfikację nawet dość złożonych związków organicznych, jeśli znamy jeszcze jakąś inną łatwą do zmierzenia wielkość charakterystyczną badanej substancji. Podamy tutaj dwa przykłady takiej analizy jakościowej związków organicznych zaczerpnięte z monografii Wolkenszteina, Stiepanowa i Eljaszewicza pt. „Kolebania molekuł”.

1) Badamy frakcję węglowodorów nasyconych wrzącą w temperaturze 90 — 100°C. W widmie ramanowskim tej frakcji wy-



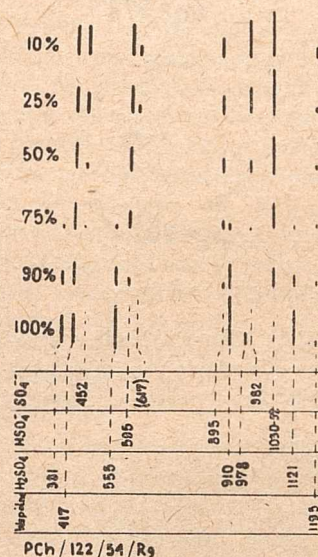
Ryc. 8. bez podpisu (Tautomeria keto-enolowa)

stępują linie o częstościach: 718 (0), 746 (10), 827 (3), 901 (3), 926 (9), 953 (2), 979 (0), 1024 (1), 1100 (3), 1113 (2), 1171 (1), 1207 (5), 1250 (6), 1285 (2), 1302 (1), 1355 (2). Liczby w nawiasach wskazują w skali umownej natężenia prążków. Występowanie linii o częstościach 1207 (5), 1250 (6), i 926 (9) wskazuje, że na skraju łańcucha istnieje węgiel trzeciorzędowy. Na drugim zaś końcu łańcucha musi być drugorzędowy atom

węgla, ponieważ w widmie występują linie o częstościach 1171 (1) i 953 (2). Badaną substancją może być zatem tylko jeden z trzech węglowodorów: 2, 2, 3 trójmetylobutan, 2, 2, 4 trójmetylopentan, lub 2, 2, 5 trójmetyloheksan. Ze względu jednak na temperaturę wrzenia frakcji może tu tylko wchodzić w grę 2, 2, 4 trójmetylopentan, który posiada temperaturę wrzenia 99°C.

2) Posiadamy związek organiczny, o którym wiadomo, że jego ciężar cząsteczkowy jest bliski 100. W widmie ramanowskim zbadano częstości, natężenia i polaryzację linii. Nie będziemy tu wyjaśniać na czym polegają pomiary polaryzacji linii ramanowskich, zaznaczymy tylko, że można wyprowadzić z nich wnioski o symetrii cząsteczki. Linie spolaryzowane oznaczamy literą P, niespolaryzowane — D. Widmo ramanowskie zawierało linie o częstościach: 123 (4D), 263 (2P), 302 (1P), 411 (3D), 654 (10P), 675 (3D), 754 (15P), 880 (1D), 940 (2P), 989 (1), 1031 (1), 1052 (1P), 1144 (1/4D), 1206 (2D), 1262 (1D), 1302 (3P), 1393 (1/2), 1429 (3D), 1440 (1/2D), 2844 (1), 2872 (1P), 2956 (12P), 3002 (4D). Najsilniejsza w tym widmie linia 754 (15P) pochodzić może bądź od wiązania C-Cl, bądź od czterometyloetanu (CH₃)₄C, bądź wreszcie od wiązań C-C-H. W tym ostatnim przypadku linia byłaby jednak zdepolaryzowana. Również nie może ona pochodzić od czterometyloetanu, ponieważ w widmie nie występuje druga charakterystyczna dla tego związku linia o częstości 1200. Badany związek zawiera zatem wiązanie C-Cl. Potwierdza to również obecność linii 654 (10P) i 675 (3D). Mogłyby one pochodzić również od wiązań C-S lub C-Br. Obecność jednak bromu obok chloru jest

niemożliwa, ponieważ suma ich ciężarów atomowych przekracza 100. Brak natomiast innych linii charakterystycznych dla wiązań C-S przeczy istnieniu takiego wiązania. Obecność linii 1429 (3D) i 144 (1/2 D) wskazuje na występowanie w cząsteczce badanego związku wiązania C-H, zaś brak linii w obszarze 1600 oraz 2000 dowodzi braku wiązań C=C i C≡C. Nie ma również w cząsteczce wiązań O-H, N-H i S-H, ponieważ w widmie nie obserwujemy linii w obszarach 3400 oraz 2600 cm⁻¹. Pomiary polaryzacji linii wskazują, że cząsteczka posiada środek symetrii, a zatem istnieją prawdopodobnie dwa wiązania C-Cl. Podwójny ciężar atomowy chloru wynosi 71, zaś ciężar dwu grup CH₂ — 28. Badany związek jest więc 1, 2 dwuchloroetanem. (Dowód został w artykule skrócony w porównaniu z oryginałem).



Ryc. 9. Schematy widm ramanowskich wodnych roztworów kwasu siarkowego

Tautomeria i izomeria

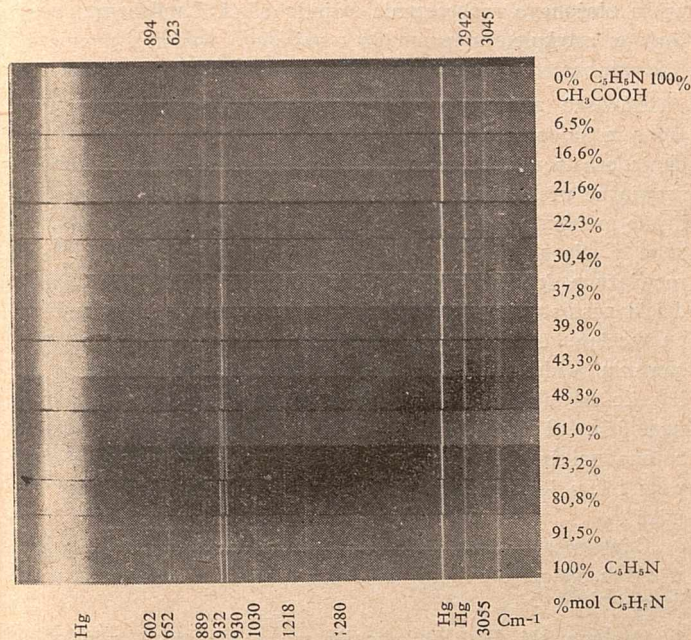
Na podstawie więc analizy widm ramanowskich można ustalić obecność pewnych grup charakterystycznych w cząsteczkach badanego związku. Ma to szczególne znaczenie dla chemii organicznej, specjalnie w tych przypadkach, gdy jakiś związek występuje w kilku formach pozostających ze sobą w równowadze. Ma to miejsce np. przy tautomerii keto-enolowej estrów kwasu acetylooctowego. Jak widać z zestawienia widm na ryc. 8 w widmie estru etylowego tego kwasu występuje zarówno linia o częstości ok. 1740 charakterystyczna dla wiązania estrowego jak i linia o częstości ok. 1710, charakterystyczna dla formy

ketonowej, obok charakterystycznej dla układu sprzężonych wiązań podwójnych linii o częstości ok. 1630.

Należy też tu wspomnieć, że dzięki zastosowaniu widm ramanowskich wykryto nowy rodzaj izomerii. Kohlrausch (4) badając widmo 1, 2 dwuchloroetanu wykrył 9⁶ linii ramanowskich związanych z drganiami walencyjnymi zamiast 5, których należało oczekiwać na podstawie obliczeń teoretycznych wykonanych przy założeniu swobodnej obracalności wiązania C-C. Jeśli założenie to usunięto, wyniki teoretyczne były zgodne z doświadczeniem. Kohlrausch stwierdził na tej podstawie, że związek badany przez niego może występować w dwu formach izomerycznych różniących się rozłożeniem przestrzennym grup CH_2Cl . Jak się okazało z dalszych badań, najtrwalsza jest forma analogiczna do izomeru trans w związkach o wiązaniu $\text{C}=\text{C}$. Ten nowy rodzaj izomerii nazwano izomerią obrotową*). Zjawisko to jak już dziś wiadomo jest zjawiskiem powszechnym, a wymykało się spod obserwacji chemicznych, ponieważ izomery te posiadają te same własności chemiczne i fizyczne, a ich czas życia jest rzędu 10^{-12} sekundy (5). Izomeria ta ma obecnie znaczenie czysto naukowe, chociaż były już próby zastosowania jej do badań technologicznych. Grupa uczonych Instytutu Związków Wysokocząsteczkowych Akademii Nauk ZSRR starała się, dotychczas zresztą bezskutecznie, ustalić na podstawie widm ramanowskich kształt trwałych izomerów obrotowych butadienu i izoprenu, w celu znalezienia dokładniejszego wyjaśnienia przebiegu polimeryzacji tych związków (6).

Badanie procesów zachodzących w roztworach.

Możność rozróżnienia efektów pochodzących od poszczególnych grup ma szczególne znaczenie przy badaniu procesów rozpuszczania. Stosowane bowiem w tym celu powszechnie metody



Ryc. 10. Widma ramanowskie mieszanin pirydyny i kwasu octowego

fizykochemiczne, jak pomiar prężności par, temperatur wrzenia, współczynników załamania czy przewodnictwa elektrolitycznego, są metodami statystycznymi, na których wynik wpływają równocześnie wszystkie rodzaje cząsteczek znajdujących się w roztworze. W widmie ramanowskim linie pochodzące od różnych

cząsteczek obojętnych lub jonów występują na ogół niezależnie od siebie. Dla przykładu rozpatrzmy proces rozpuszczania w wodzie kwasu siarkowego. W czasie tego procesu obok cząsteczek H_2SO_4 pojawiają się jony HSO_4^- , a przy większych rozcieńczeniach i jony SO_4^{2-} . Jony te posiadają inną budowę, a więc i inne drgania. Na schemacie widm ramanowskich roztworów wodnych kwasu siarkowego o różnych stężeniach (ryc. 9) zaczerpniętym z pracy Woodwoda i Hornera (7), widzimy jak w miarę rozcieńczania pojawiają się linie odpowiadające tym dwu jonom i jak ich natężenie zależy od stężenia kwasu.

Nie tylko tak wyraźne zmiany w budowie cząsteczki jak oderwanie lub przyłączenie do niej protonu uwidoczniają się w widmie ramanowskim. Autor niniejszego artykułu stwierdził charakterystyczne zmiany widma pirydyny w miarę rozcieńczania jej bezwodnym kwasem octowym (8). Na ryc. 10 przedstawione są fotografie widm mieszanin tych dwu substancji o różnych stężeniach. Fotografia górna jest widmem czystej pirydyny, a dolna — czystego bezwodnego kwasu octowego. Już gołym okiem widzimy na fotografii pojawienie się pomiędzy dwoma silnymi liniami pirydyny o częstościach 990 i 1030 nowej linii o częstości 1005. Jej natężenie jest już dla mieszanin o zawartości 25 procent kwasu octowego silniejsze niż natężenie pierwotnych linii pirydyny, które w miarę zmniejszania stężenia pirydyny szybko zanikają. Dokładniejsza analiza otrzymanych widm zdaje się wskazywać, że obok linii pochodzących od substancji czystych w widmach mieszanin pojawiają się jeszcze inne nowe linie, zależnie od składu mieszaniny. Pojawianie się nowych linii można by tłumaczyć jako wynik powstawania w badanych mieszaninach dosyć trwałych ugrupowań międzycząsteczkowych**).

Analiza ilościowa i techniczna

Badania mieszanin ciekłych prowadzone są szczególnie intensywnie od kilkunastu lat, między innymi ze względu na coraz większe zastosowanie widm ramanowskich do analiz technicznych. Pierwsze próby tego rodzaju zostały ogłoszone w r. 1935 (9). Badano wtedy alkohol propylowy otrzymany drogą fermentacyjną ze względu na nieoczekiwaną zdolność skręcenia płaszczyzny polaryzacji jaką wykazywał ten produkt. Drogą analizy ramanowskiej wykryto w nim obecność drugorzędowego alkoholu butylowego odpowiedzialnego za ten efekt. W następnym roku zastosowano po raz pierwszy widma ramanowskie do badania gazoliny, frakcji ropy naftowej wrzącej poniżej 90°. Badania mieszanin niższych węglowodorów metodą widm ramanowskich są obecnie bardzo rozpowszechnione zarówno w Związku Radzieckim jak i w krajach kapitalistycznych. Na specjalną uwagę zasługują badania benzyny krekowej (10) oraz badania paliw ciekłych syntetycznych (11). Wspomnieć też należy o innych próbach zastosowania metody widm ramanowskich na skalę techniczną do jakościowej analizy olejków zapachowych (12), mieszaniny glicerydów kwasów tłuszczowych (13), lekkich frakcji olejów mineralnych (14), do analizy terpentyn (15), wreszcie do analizy produktów odbromowania trójbromopenterytrolo (16).

Metoda widm ramanowskich znajduje jak widzimy w technice głównie zastosowanie do analizy mieszanin substancji organicznych. — Pojawianie się nowych linii jest w tych mieszaninach zjawiskiem bardzo rzadkim. Analiza jakościowa sprowadzająca się do wykrycia w widmie mieszaniny linii substancji wchodzących w jej skład nie napotyka na duże trudności. Wymaga tylko pewnej wprawy. Znacznie trudniejsza jest rama-

*) Zjawisko izomerii obrotowej opracowane zostało obszerniej w artykule autora w Wiadomościach Chemicznych 6, 214 (1952).

**) Dalsze szczegóły dotyczące badania mieszanin ciekłych metodą widm ramanowskich znajdzie czytelnik w artykule autora zamieszczonym w Postęпах Fizyki, 4, 448, (1953).

nowska analiza ilościowa. Polega ona na pomiarach natężeń linii badanych substancji metodami stosowanymi powszechnie w analizie widmowej. W tym celu należy zbadać wpraw charakterystykę kliszy fotograficznej, na której fotografujemy widma badanych mieszanin. Charakterystyka ta podaje zależność zaczernienia kliszy od energii świetlnej wywołującej to zaczernienie. Zależy ona od rodzaju emulsji fotograficznej, sposobu przechowywania i wywoływania kliszy. Na tej podstawie można po zmierzeniu zaczernienia badanej linii określić jej natężenie. Jest to metoda fotometrii fotograficznej. W ostatnich czasach próbowano mierzyć natężenie linii bezpośrednio za pomocą fotomnożników. Nie zastępują one całkowicie kliszy fotograficznej. W zastosowaniach chemicznych (do linii o dużym natężeniu), pomiar za pomocą fotomnożników jest o wiele krótszy, prostszy i dokładniejszy. Wymaga on jednak znacznie bardziej skomplikowanych urządzeń. Dotychczas przyrządy takie używane są jedynie w Stanach Zjednoczonych i Związku Radzieckim (17).

Do oznaczenia składu ilościowego mieszaniny na podstawie widm ramanowskich stosuje się obecnie kilka metod opisanych szczegółowo m. in. w podręczniku Czulanowskiego. Tutaj naszkicujemy je pokrótce. Odnoszą się one głównie do mieszanin dwuskładnikowych, można jednak większość z nich rozszerzyć na wieloskładnikowe. Najprostszą z nich polega na porównaniu natężeń linii pochodzących od badanego składnika w widmie mieszaniny oraz natężeń tych samych linii w widmach czystego składnika. Oba widma muszą być otrzymane na tej samej kliszy w identycznych warunkach. Natężenia linii badanego składnika porównywać można również z natężeniami tych linii w widmie mieszaniny, zawierającej równe ilości moli składników. Można też postąpić w sposób następujący. Po wykonaniu fotografii widma badanej mieszaniny dodaje się do niej pewną ilość jednego ze składników i ze stosunku natężeń odpowiednich linii w widmach takich dwu mieszanin oznacza się skład mieszaniny pierwotnej. Ta ostatnia metoda nadaje się tylko do mieszanin dwuskładnikowych.

Przy stosowaniu wszystkich tych metod zakłada się, że natężenie linii jest proporcjonalne do molowej zawartości badanego składnika w mieszaninie. Jak jednak wykazały badania ostatnich kilku lat, założenie to jest słuszne jedynie w przypadku cieczy nie asocjujących jak np. mieszaniny węglowodorów parafinowych lub mieszaniny cieczy bezdipolowych. Dla mieszanin cieczy asocjujących stosowanie tego założenia może prowadzić do znacznych nieraz błędów. W tym przypadku należy posługiwać się metodą wielu wzorców. Przygotowuje się uprzednio szereg mieszanin o określonych składach i z ich widmami porównuje się widmo badanej mieszaniny. Im więcej jest wzorców tym dokładniej można przeprowadzić pomiar. Jeśli nie zależy nam na dużej dokładności, można takie porównanie przeprowadzić na oko. Dla uzyskania dokładniejszych wyników należy na podstawie mieszanin wzorcowych wykreślić krzywą określającą zależność natężeń linii (ściślej odpowiedniego zaczernienia kliszy) od składu mieszaniny. Można też stosować metodę tzw. wzorca wewnętrznego. Mieszaniny wzorcowe przygotowuje się w ten sposób, że do różnych mieszanin o znanym składzie dodaje się tę samą stałą ilość substancji, która nie oddziałuje na substancje mieszaniny oraz posiada dosyć silne linie ramanowskie. Warunki te spełnia na ogół dobrze czterochlorek węgla, który też najczęściej używany jest jako wzorec wewnętrzny. Natężenie linii badanych substancji określa się w stosunku do natężeń linii tego wzorca.

Przygotowanie szeregu wzorców jest oczywiście bardzo uciążliwe. Opłacać się ono jednak będzie, podobnie jak wiele innych metod porównawczych opartych na stosowaniu wzorców, w tych zakładach, które mają do czynienia z mieszaninami tych sa-

mych zawsze składników. Przygotowane raz wzorce mogą służyć czas dłuższy.

Najmniejsze ilości, które można wykryć metodą widm ramanowskich, zależą od badanej substancji i sposobu detekcji. Wg Goubeau (18) obecność związków aromatycznych posiadających silne linie można wykryć w mieszaninie już w ilościach nie przekraczających 0,1 procentu. Węglowodory alifatyczne posiadają znacznie słabsze linie i wykrycie ilości mniejszych niż 1 procent jest praktycznie niemożliwe. Dokładność ilościowego oznaczenia zależy również od substancji badanej, jej zawartości i sposobu pomiaru natężenia linii. Rosenbaum i jego współpracownicy (19) oznaczali zawartość węglowodorów parafinowych w cztero- i pięcioskładnikowych mieszaninach z dokładnością do 0,5 procentu w stosunku do całej ilości mieszaniny. Zawierała ona 14 do 30 procent badanego składnika. Heigl i współpracownicy (20) oznaczali zawartość węglowodorów olefinowych i aromatycznych w mieszaninach z dokładnością ok. 10 procent w stosunku do ilości badanego składnika.

Metoda analizy widm ramanowskich wydaje się czasem dosyć uciążliwa. W rzeczywistości w nastawionym na to laboratorium nie jest ona sprawą bardzo skomplikowaną, chociaż wymaga dużej wprawy. Zwróćmy też uwagę, że metoda ta pozwala przeprowadzić analizę takich mieszanin, których rozdzielanie jest często niemożliwe lub bardzo skomplikowane wskutek podobnych własności fizycznych i chemicznych składników. Omawiana metoda może oddać szczególnie duże usługi w zakładach, które produkują lub posługują się mieszaninami węglowodorów.

Z a k o ń c z e n i e

Streszczając przegląd zastosowań chemicznych widm ramanowskich można przytoczyć pogląd jednego z odkrywców zjawiska złożonego rozproszenia światła akad. Landsberga, wyrażony w artykule wstępnym do rosyjskiego wydania monografii Kohlrauscha:

„Zjawisko złożonego rozproszenia światła stało się obecnie jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod optycznych badania cząsteczek. Z pomocą tej metody z powodzeniem można rozwiązać wiele zagadnień z zakresu badań budowy cząsteczek; liczne problemy z dziedziny chemii fizycznej i organicznej związane z wiązaniami wewnątrz- i międzycząsteczkowymi zostały rozwiązane lub przynajmniej w znacznej mierze wyjaśnione dzięki zastosowaniu spektroskopii rozproszonego światła; w końcu w ciągu ostatnich lat uczyniono znaczne postępy w zastosowaniu widm złożonego rozproszenia do cząsteczkowej analizy ilościowej i jakościowej. Można spodziewać się, że wkrótce nadejdzie już dzień, w którym cząsteczkowa analiza widmowa zajmie należne jej miejsce w praktyce przemysłowej, nie mówiąc już o jej szerokim zastosowaniu w badawczej pracy chemicznej“.

Czytelnika, który by pragnął poznać dalsze szczegóły omawianych metod, odsyłamy do następujących podręczników i monografii:

1. Czulanowski W., Wwiedienie w molekularnyj spiektralnyj analiz — Moskwa, 1951
2. Hibben J., The Raman Effect and its Chemical Application — New York, 1939
3. Kohlrausch K. W. F., Ramanspektren, Leipzig, 1943
4. Kohlrausch K., Spiektry Kombinacjonnoego Rassiejania, przekład z niem. pod redakcją i ze słowem wstępnym akad. Landsberga, Moskwa, 1952
5. Matossi F., Der Raman Effekt, Braunschweig, 1944

Otrzymano 10.9.53.

Literatura

1. Raman C. V., Nature **121**, 501, 619, 711 (1928)
2. Landsberg G. S., Mandelsztam L. I., Z. Phys. **50**, 769 (1928)
3. Rank D., Scott R., Fenske M., Ind. Engng. Chem. An. Ed. **14**, 816 (1942)
4. Konhlausch K.W.F., Z. phys. Chem. **B18**, 61, 217 (1932)
5. Wolkensztejn M., Izv. AN SSSR ser. fiz. **14**, 466 (1950)
6. Wolkensztejn M., Nikitin W., Jakowlewa T., Izv. AN SSSR ser. fiz. **14**, 471 (1950)
7. Woodward L., Horner R., Proc. Roy Soc. (London), **144**, 129 (1934)
8. Miorzecki R., cz. I Acta Physica Polonica **12**, 27 (1953)
cz. II w przygotowaniu
9. Dupont G., Dulon R., Bull. Soc. Chim. (Paris), (1935) 2156
10. Tiliczen M., Akimicz P., Tatiewski W., Zawod. Łab., **14**, 1080 (1948)
11. Okazaki H., J. Chem. Soc. Japan **60**, 559, 1269 (1939);
Delwaule M., François F., Wieman J., Chimie Ind., **56**, 292 (1946)
12. Lebaume L., Rev. des marques parfum. savon. **14**, 145 (1926)
13. v. d. Hende A., Bull. Soc. Chim. Belge **54**, 88 (1945)
14. Luther H., Angew. Chemie **61A**, 63 (1949)
15. Bardyszew J., Pirjatinski A., Bardyszewa K., Czernieje-
wa O., Z. prikl. Chim. **23**, 552 (1950)
16. Goubeau J., Sender J., Chem. Ber., **82**, 176 (1943)
17. Rank R., Wiegand P., J. Opt. Soc. Am., **36**, 325 (1946); Su-
szczinski M., Izv. AN SSSR ser. fiz. **14**, 387 (1950)
18. Goubeau J., Reichsamt Wirtschaftsaufbau Prüf. Nr 43 (PB
52003) 129 (1940)
19. Rosenbaum E., Martin C., Lauer J., Ind. Engng. Chem. An.
Ed. **18**, 731 (1946)
20. Heigl J., Bloch J., Dudenback B., Anal. Chem. **21**, 354
(1949).

Silikony - tworzywa przyszłości

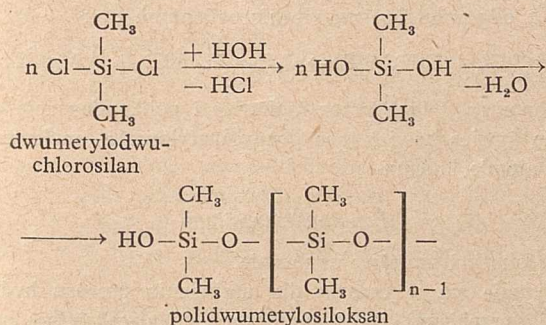
P. Rościszewski

Instytut Tworzyw Sztucznych

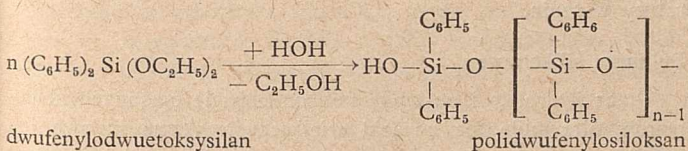
661.718.5:547.252

Spośród kilkuset znanych obecnie związków krzemooorganicznych, tzn. związków zawierających połączenie Si-C, kilkanaście zaledwie znalazło zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych, jako monomery do otrzymywania cennych związków wielkocząsteczkowych znanych pod nazwą „silikony”. Do najważniejszych monomerów należą: metylochlorosilany i fenyllochlorosilany oraz ich pochodne estrowe: metyloalkoksy- i fenylalkoksy-silany. Wszystkie te związki wyprowadzić można z silanu SiH_4 , związku analogicznego do metanu CH_4 , przez podstawienie atomów wodoru atomami chloru i rodnikami organicznymi, a w szczególności: metylowymi, fenylowymi, metoksylowymi, etoksylowymi i butoksylowymi. Są to na ogół w warunkach normalnych przezroczyste, bezbarwne ciecze o określonej temperaturze wrzenia, gęstości i innych własnościach charakterystycznych dla związków organicznych. Wszystkie odznaczają się łatwością hydrolizy z tworzeniem nietrwałych silanoli, które natychmiast kondensują na siloksany i dalej na polisiloksany.

Reakcje te można przedstawić za pomocą następujących równań:



i podobnie:



Jak widzimy w monomerach silikonowych mamy do czynienia z trwałymi połączeniami atomów C z atomami Si oraz z ulegającymi hydrolizie połączeniami Si-Cl lub Si-OR. Od ilości i rodzaju tych ulegających hydrolizie grup zależy budowa otrzymanego polimeru i warunki kondensacji. Pozostające w cząsteczce trwałe rodniki organiczne mają natomiast decydujący wpływ na własności silikonów. Omówienie interpretacji

fizykochemicznych tego różnego zachowania się podstawników związanych z atomem Si wykracza poza ramy niniejszego artykułu mającego na celu opisanie nowych tworzyw z punktu widzenia technologii i zastosowań praktycznych.

Monomery

Spośród monomerów krzemooorganicznych na czoło wysuwają się

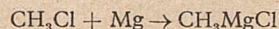
Metylochlorosilany

Związki te otrzymuje się obecnie na skalę przemysłową dwiema metodami:

- 1) starą klasyczną metodą pośrednią Kippinga przez związki Grignarda oraz
- 2) metodą bezpośrednią Rochowa i Müllera.

Metoda pośrednia składa się z dwóch etapów:

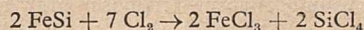
I. otrzymanie chlorku metylomagnezowego w reakcji:



II. reakcja tego związku przejściowego z czterochlorkiem krzemu lub chlorosilanami:



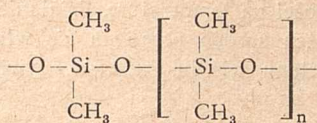
Podobnie można wprowadzić do SiCl_4 dalsze grupy metylowe osiągając nawet czteropodstawioną pochodną. Reakcja przebiega z bardzo dobrą wydajnością i przez dobieranie odpowiedniego stosunku obu związków możemy otrzymać pożądaną pochodną. W schemacie tym pomijamy syntezę SiCl_4 lub chlorosilanów, traktując je jako surowce. Właściwym surowcem będzie jednak żelazokrzem, a pierwszym etapem syntezy jego reakcja z chlorem wg równania:



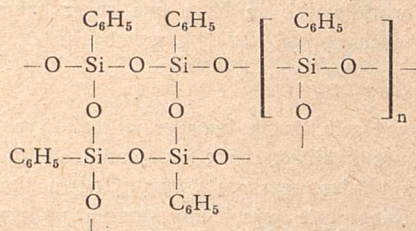
Ujemną stroną metody pośredniej jest zużycie znacznych ilości magnezu, stosunkowo duża ilość operacji, stosowanie rozcieńczonych roztworów eterowych, co pociąga za sobą konieczność specjalnych instalacji zapewniających bezpieczeństwo pracy, dalej wymaganie absolutnej suchości aparatury i odczynników i wreszcie trudności przy rozdzielaniu produktów reakcji (zwłaszcza oddzielanie osadu chlorku magnezu). Istnieje tu duże niebezpieczeństwo pożarowe na skutek samozapalności na powietrzu stężonych roztworów związku Grignarda (zwłaszcza przy przelewaniu).

Dodatnią stroną jest mały wydatek energetyczny (reakcja przebiega na zimno z mieszaniami) oraz dość dobra wydajność i łatwość kierowania syntezy w ten sposób aby otrzymać pożądaną związek.

dwufunkcyjnym monomerem do otrzymywania cząsteczek liniowych o wzorze:



a wreszcie fenylotrójchlorosilan jako trójfunkcyjny prowadzi do syntezy polimerów usieciowanych:



Za czterofunkcyjne można uważać czterochlorek krzemu lub czteroalkoksylany. Dają one przy wyczerpującej hydrolizie związek usieciowany przestrzennie — krzemionkę, której ze względu na brak wiązania Si-C nie można już zaliczać do związków krzemooorganicznych.

Polisiloksany są to, zależnie od wielkości i budowy cząsteczki, ciecze, oleje, substancje o konsystencji żeli, dalej elastomery lub stałe kruche żywice.

Oleje silikonowe

Polisiloksany oleiste otrzymuje się przez hydrolizę i polikondensację mieszaniny monomeru dwu- i jednofunkcyjnego. Są to więc polimery liniowe zamknięte na końcach łańcuchów odpowiednimi rodnikami organicznymi. W praktyce najważniejsze są oleje polimetylosiloksanowe o stopniu polimeryzacji od 6 do 15. Otrzymuje się je z odpowiedniej mieszaniny dwumetylo- i trójmetylochlo- lub alkoksyl-silanu. W technice hydrolizie poddaje się od razu surową mieszaninę po syntezie pośredniej (przez związki Grignarda) omijając w ten sposób kłopotliwe rozdzielanie i oczyszczanie monomerów. Po zakończeniu hydrolizy i polikondensacji oddziela się roztwór eterowy oleju od wody i po odpędzeniu eteru otrzymuje się surowy olej, który poddaje się pewnej obróbce termicznej wobec katalizatorów (linearyzacja cząsteczek, wyrównywanie długości łańcucha itp.) i w razie potrzeby odpowiedniej rafinacji.

Oleje metylosilikonowe są rozpuszczalne w benzenie, eterze i lżejszych węglowodorach, a tylko częściowo rozpuszczalne w alkoholach i cięższych węglowodorach, dzięki czemu wykazują znaczną czynność powierzchniową, która nadaje im doskonałe własności przeciwpieniące. Stosuje się w tym celu dodatki olejów polimetylo- lub polialkoksyl-silikonowych w ilościach od 0,0005 do 0,1% do olejów Diesla, olejów smarowych, ropy naftowej itp.

Jednocząsteczkowe błony z oleju silikonowego na rozmaitych powierzchniach wykazują wybitną hydrofobowość.

Własność ta umożliwia niezwykle cenne zastosowania tych olejów do impregnacji tkanin, wyrobu niezwilżalnych wodą izolatorów wysokiego napięcia (w połączeniu z doskonałymi właściwościami izolacyjnymi tych olejów), nie ulegających „zapoceniu” i oblodzeniu szyb, soczewek itp. Formy do pieczenia posmarowane tym olejem nie wymagają smarowania tłuszczem i ciasto się nie przylepia. Powłoki takie starczą na ± dwieście pieczeń. Podobnie używać można te oleje do form wulkanizacyjnych (zamiast każdorazowego talkowania) lub prasowniczych w przemyśle tworzyw sztucznych.

Oleje silikonowe, podobnie zresztą jak wszystkie tworzywa silikonowe, wykazują wybitną odporność termiczną: znoszą wielogodzinne ogrzewanie do 2000°C bez najmniejszej zmiany

swej konsystencji i wyglądu, a mogą być także, na krótki okres czasu, ogrzewane znacznie wyżej. Własność ta w połączeniu z doskonałym przewodnictwem cieplnym ok. 190 kcal/godz m² °C otwiera szerokie możliwości stosowania olejów silikonowych jako mediów grzejących.

Omawiane oleje mają poza tym niezwykle niski punkt krzepnięcia: czyste oleje metylosilikonowe wytrzymują 600 godzin działanie temperatury —70°C nie wykazując śladów kryształizacji.

Poza tym wyróżniają się spośród wszystkich pozostałych olejów niesluchanie małą zależnością lepkości od temperatury. Dla porównania podajemy lepkość zwykłego oleju mineralnego i oleju silikonowego w różnych temperaturach (tabl. 1).

Tablica 1

Temperatura °C	lepkość w c. s. oleju silikonowego	lepkość w c. s. oleju mineralnego
99	40	10,8
38	100	100
— 17,8	350	11000
— 37,2	660	230000
— 56,7	1560	—

Opisane wyżej cechy olejów silikonowych w połączeniu z ich praktyczną niepalnością, obojętnością chemiczną oraz dobrymi własnościami sprężania otwierają szerokie możliwości zastosowania ich jako cieczy hydraulicznych i olejów smarowych w przemyśle maszynowym, a zwłaszcza samochodowym i lotniczym.

Podobnie własności powyższe wraz z doskonałymi własnościami elektrotechnicznymi (stała dielektryczna przy 60 okresach wynosi 2,58, współczynnik stratności dielektrycznej 0,0002, opór — 7,9.10¹⁴ om/cm itd.) czynią omawiane oleje dobrymi olejami transformatorowymi, wyłącznikowymi itd.

Bardzo interesujące są również możliwości zastosowania olejów silikonowych do pomp dyfuzyjnych dzięki ich wybitnie niskiej prężności par. Przez odpowiednią rafinację i desytlację cząsteczkową można otrzymać oleje silikonowe, które dają (bez specjalnego chłodzenia) próżnię rzędu 10^{–7} torra. Jak widzimy oleje silikonowe, dzięki swoim niezwykłym własnościom, kryją w sobie bardzo szerokie możliwości zastosowań praktycznych i już obecnie budzą duże zainteresowanie w przemyśle.

Smary silikonowe

Smary silikonowe są to tworzywa o konsystencji galaretowatej, mazistej. Można je otrzymać przez hydrolizę i polikondensację odpowiedniej mieszaniny monomeru dwu-, trój- i jednofunkcyjnego, albo z olejów silikonowych o dużej lepkości przez:

a) żelowanie, wywołane częściowym sieciowaniem, przy ogrzewaniu w atmosferze tlenowej do 400–500°C,

b) dodawanie wypełniaczy jak krzemionka, sadza, stearynian litu itp.

Odznaczają się one obojętnością i odpornością chemiczną oraz termiczną, a także wysoką stałą dielektryczną. Nie zmieniają swej mazistej konsystencji w szerokich granicach temperatur: od —400 do 250° i mogą być w tym zakresie stosowane jako bardzo wartościowe smary łożyskowe, smary do wentyli (zwłaszcza próżniowych) oraz smary izolacyjne (np. do świec w silnikach samolotowych). Pewne gatunki napelnione sadzą służą z powodzeniem do smarowania szybkoobrotowych łożysk kulkowych (do 70000 obr/min).

Można mieć nadzieję, że jeszcze przed końcem planu 6-letniego przemysł otrzyma do zbadania próbki nowych cennych tworzyw silikonowych.

Otrzymano 3. XI. 53.

Literatura

1. K. A. Andrianow, A. A. Zdanow, Usp. Chim., **21**, 207, (1952).
2. A. Hunyar, „Chemie der Silikone“, Berlin 1952.

3. A. P. Kreszkow, „Kremnieorganicheskie soedinenija w tiechnike“, Moskwa 1950.
4. H. W. Post, „Silicones and Other Organic Silicon Compounds“, New York 1949.
5. E. G. Rochow, „An Introduction to the Chemistry of the Silicones“, New York 1951.
6. A. Wolstenholme, C. J. Baker, Trans. Plast. Inst., **21**, Nr 44, 61, (1953).

O syntetycznych środkach piorących na bazie węglowodorowej

E. Szmidtgal

661.185

1. Wstęp

Bodźcem dla prac naukowo-badawczych w kierunku otrzymania substancji tłuszczowej na drodze syntetycznej był niedobór tłuszczów dający się odczuć zarówno w gospodarce szeregu oddzielnych państw, jak też i w skali ogólnoswiatowej. Spośród dotychczasowych osiągnięć na tym odcinku największe znaczenie ma synteza kwasów tłuszczowych przez utlenienie parafiny¹⁾ oraz syntezy wyższych alkoholi „Oxo“²⁾ i „Synol“³⁾. Głównym zadaniem substancji wyprodukowanych drogą tych syntez jest zastąpienie tłuszczów naturalnych w produkcji środków piorących dla zwolnienia odpowiedniej ilości tłuszczów naturalnych do celów spożywczych. W ciągu ostatnich dwudziestu paru lat do badań w zakresie syntezy kwasów i alkoholi tłuszczowych, jako bazy produkcji środków piorących, przylączyły się badania nad bezpośrednim wprowadzeniem do hydrofobowych ciał typu węglowodorowego hydrofilowej grupy funkcyjnej. Najwięcej prób szło w kierunku wprowadzenia do cząsteczek funkcyjnej grupy sulfonowej SO_3Na , m. in. z uwagi na to, że właśnie w tym samym czasie udało się wyprodukować na bazie tłuszczowej szereg sulfonianów i sulfoestrów o bardzo cennych właściwościach.

2. Sulfoniany alkiloarylowe

Węglowodory alifatyczne, szczególnie o łańcuchu prostym (który jest najbardziej pożądany jako składnik hydrofobowy ciała powierzchniowo czynnego), sulfonują się niezwykle opornie. Zastosowanie najsilniejszych nawet środków sulfonujących nie daje tutaj zadowalającej wydajności. Od dawna natomiast znana jest możliwość stosunkowo łatwego sulfonowania węglowodorów aromatycznych. Powyższą właściwość rdzenia aromatycznego wykorzystano więc stosując go jako łącznik pomiędzy hydrofobowym łańcuchem alifatycznym a hydrofilową grupą sulfonową.

Pierwszym związkiem tej grupy był nekal uzyskany przez Günthera jeszcze w r. 1916⁴⁾ przez sulfonowanie naftalenu w mieszaninie z alkoholem izopropylowym. Produkt uzyskany miał bardzo wysoką zdolność zwilżającą, odporność na twardą wodę oraz na kwasy i zasady, natomiast zdolności piorącej nie posiadał praktycznie żadnej skutkiem niedość hydrofobowego charakteru krótkiego łańcucha izopropylowego.

Wobec takiego wyniku początkowo ograniczono się do produkcji na podobnej zasadzie różnych odmian nekalu dla potrzeb przemysłu włókienniczego. Dopiero około r. 1939 rozpoczęło się jednocześnie w Niemczech i Stanach Zjednoczonych produkować sulfoniany alkiloarylowe z dłuższym łańcuchem węglowodorowym o ogólnym wzorze $\text{R} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$.

W Niemczech stosowano do tego celu węglowodory z syntezy Fischera-Tropscha; w Stanach Zjednoczonych — frakcje naturalnej ropy naftowej o prostym łańcuchu alifatycznym. Węglowodory chlorowano w obecności jodu jako katalizatora

i z kolei kondensowano metodą Friedela-Craftsa z benzenem. Jako katalizatory stosowano głównie AlCl_3 oraz BF_3 . Po kondensacji produkt oczyszczano przez frakcjonowaną destylację, sulfonowano w normalnych sulfonatorach zwykle typu okresowego i zobojętniano sodą żrącą, po czym suszono na proszek na walcach lub przez rozpylenie. W ten sposób powstał niemiecki Igepal NA oraz amerykańskie Nacconol NR, Santomerse I i inne.

Do przerobu na alkiloarylo-sulfoniany wymienionego typu od pierwszej chwili stosowano i do dziś stosują jako węglowodory alifatyczne frakcje o średniej zawartości 12 atomów węgla w łańcuchu; odpowiednim węglowodorem aromatycznym jest benzen lub toluen. Użycie naftalenu daje produkt o gorszych właściwościach piorących. Jakkolwiek w skład gotowego produktu wchodzi wielka różnorodność indywiduów chemicznych, produkt kondensacji przeznaczony do sulfonowania określa się powszechnie niezbyt słusznie jako dodecylobenzen.

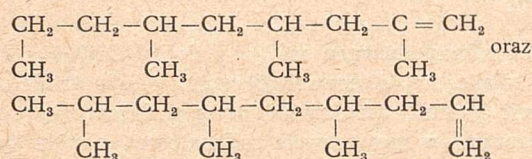
Wartość piorąca sulfonianu technicznego dodecylobenzenu, uzyskanego jak wyżej, jest dość słaba, przynajmniej w odniesieniu do bawełny. Przyczyną tego jest w pierwszym rzędzie dość krótki łańcuch węglowodorowy. Przez związanie łańcucha alifatycznego z rdzeniem benzenu poprzez skrajny atom węgla łańcucha uzyskać można w najlepszym razie produkt o zdolności piorącej mydła kokosowego, w którym średnia ilość atomów węglowych w łańcuchu wynosi C_{12} . W rzeczywistości elektywna długość łańcuchów alkilowych w produkcie jest raczej mniejsza od C_{12} . Pochodzi to stąd, że chlorowany węglowodór zawiera praktycznie wszystkie izomery o najrozmaitszych położeniach atomu chloru, a ponieważ atom chloru jest w dalszej kolejności pośrednikiem w kondensacji z benzenem, znaczny odsetek cząsteczek produktu ma łańcuch węglowodorowy przytwierdzony do benzenowego rdzenia w okolicy połowy długości.

W ostatnich latach w Stanach Zjednoczonych w produkcji sulfonianów alkiloarylowych chlorowane węglowodory zastąpiono polimeryzowanymi olefinami. Przemysł naftowy pod wpływem wciąż rosnącego zapotrzebowania na wysokooktanowe benzyny lotnicze ogromnie rozwinął proces krakowania i powrotną kondensację względnie polimeryzację produktów krakowania na węglowodory o poszukiwanym ciężarze cząsteczkowym. Wobec tego, że zapotrzebowanie na benzyny nie potrafiło dorównać podaży, przemysł naftowy wykorzystał m. in. produkcję syntetyków powierzchniowo czynnych jako dodatkowy rynek zbytu. Produkcja syntetyków piorących żądała węglowodorów rzędu C_{12} , opracowano więc metodę odpowiedniej polimeryzacji najbardziej masowo dostępnego propylenu i dziś tetrameryzowany propylen jest podstawowym surowcem do produkcji dodecylobenzenu.

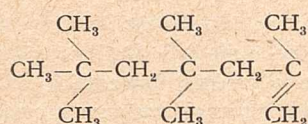
Propylen polimeryzuje się przy użyciu kwasu ortofosforowego jako katalizatora w temperaturach 135 do 200°C i przy ciśnie-

niach do 25 at. W tych warunkach polimeryzacja przebiega w 50%. Surowy produkt polimeryzacji rozdziela się na składniki przez frakcjonowaną destylację⁵⁾. Kondensacja olefin z węglowodarami aromatycznymi przebiega jeszcze łatwiej niż chloropochodnych, przy czym jako katalizator (obok uniwersalnego chloru glinowego) najbardziej odpowiednim okazał się fluorowodor.

Zmiana bazy surowcowej nie wpłynęła absolutnie na poprawę zdolności piorącej sulfonatów alkoiloarylowych. Przyczyną jest fakt, że przy polimeryzacji olefin z reguły powstają łańcuchy rozgałęzione. I tak np. przy tetrameryzacji propyleny powstają główne izomery:



Podobnie przy trimeryzacji butyleny powstają łańcuchy rozkrzewione głównie o układzie:



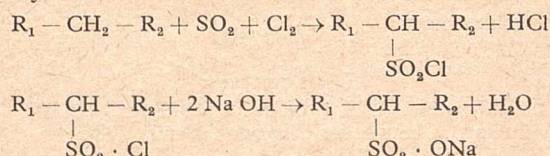
Rozkrzewienie łańcucha alkilowego, podobnie jak i skrócenie łańcucha względnie centralne doczepienie grupy hydrofilowej, podnosi higroskopijność i rozpuszczalność produktu, przy sposobności też zdolność zwilżającą, ale obniża charakter koloidalny i czyni produkt mało przydatnym do prania białej bawełnianej. Tym niemniej do prania włókien proteinowych (wełnianych i jedwabnych), a także dla całego szeregu zastosowań w przemyśle włókienniczym sulfoniany dodecylobenzenu nadają się bez zastrzeżeń.

Sulfoniany alkoiloarylowe kierowane są do sprzedaży, podobnie jak i sulfoniany oraz sulfoestry na bazie tłuszczowej, pod postacią proszku o zawartości 30 — 80% czynnego składnika. Resztę stanowi sól glauberska, utworzona przez zobojętnienie nadmiaru kwasu siarkowego użytego przy sulfonacji, a także celowo dodane składniki pomocnicze: soda, karboksymetyloceluloza i zespolone fosforany. Soda nadaje kąpieli alkaliczności, przy której produkt ma swoje optimum działania piorącego; karboksymetyloceluloza jako koloid ochronny podnosi zbyt słabą zdolność odtransportowywania brudu, zaś zespolone fosforany mają za zadanie zapobieganie osadzaniu się wewnątrz włókna ostrych kryształów węglanu wapniowego obniżających użytkową wytrzymałość włókna. Efektywna zawartość czynnego składnika zależy w dużej mierze od tego, czy zobojętniano całą masę posulfonacyjną, czy też uprzednio oddzielono część kwasu siarkowego. Częściowe oddzielenie kwasu siarkowego możliwe jest dzięki temu, że kwas ten rozcieńczony po reakcji do około 80% wykazuje jedynie ograniczoną rozpuszczalność w sulfo-kwasie, sam natomiast sulfo kwasu praktycznie nie rozpuszcza.

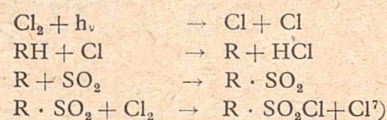
3. Sulfoniany alkilowe

Wśród licznych prób w kierunku bezpośredniego dołączenia grupy sulfonowej do węglowodorów parafinowych pierwszym pozytywnym osiągnięciem było spostrzeżenie dokonane w r. 1933 przez C. F. Reeda⁶⁾. Stwierdził on, że węglowodory parafinowe pod działaniem mieszaniny gazowego dwutlenku siarki i chloru przy naświetlaniu promieniami o fali krótkiej przechodzą w sulfochloroki, które z kolei pod wpływem alkaliów

dają się zhydrolizować na sulfoniany alkilowe wg równań sumarycznych:



Pierwsza, dość skomplikowana teoretycznie faza reakcji tzw. sulfochlorowanie wykazuje mechanizm rodnikowy i biegnie wg schematu:



Proces powyższy w czasie II wojny światowej został wykorzystany w Niemczech do podjęcia masowej produkcji sulfochloroków i sulfonatów alkilowych pod nazwą mersoli i mersolanów, początkowo w Zakładach Leuna w Merseburgu, a potem również w Wolfen.

Surowcem wyjściowym są tu nasycone węglowodory parafinowe rzędu C₁₄ — C₁₆ wrzące w temperaturach 240 — 340°C. W Niemczech w czasie wojny stosowano odpowiednią mieszaninę węglowodorów, tak zwaną mepazyne z syntezy Fischera-Tropscha.

Reakcję sulfochlorowania prowadzi się w kwasoodpornym reaktorze kolumnowym o pojemności 10 do 25 m³. W kolumnie znajduje się zwykle kilkanaście poziomych rur ze szkła kwarcowego, w których umieszcza się lampy rtęciowe emitujące promienie o długości fali 2500 do 5500 Å.

Substraty gazowe suszy się wstępnie i miesza stosując molarny nadmiar SO₂ dla ograniczenia bezpośredniego chlorowania węglowodorów. Mieszaninę gazów wprowadza się do kolumny z olejem mineralnym od dołu poprzez odpowiednie dysze dyspergujące regulując tempo wpuszczania gazów tak, by chlor uległ prawie całkowitemu zużyciu.

Reakcja sulfochlorowania jest egzotermiczna, efekt cieplny wynosi około 13 kcal. na mol. Ponieważ przy wyższych temperaturach wzrasta udział bezpośredniego chlorowania w stosunku do sulfochlorowania, chłodzi się ustawicznie olej, aby temperatura nie przekraczała 30°C. W tym celu stale odpompowuje się olej i poprzez zewnętrzną chłodnicę obiegową tłoczy go z powrotem do kolumny. Szybkość krążenia oleju wynosi kilka obrotów przez reaktor w ciągu godziny. Po ukończeniu reakcji tj. po kilku lub kilkunastu godzinach w zależności od warunków produkt przepuszcza się przez kolumnę odgazowującą i kieruje do zmydlenia. Chlorowodor powstający ubocznie przerabia się na kwas solny 30—33%.

Proces może być prowadzony periodycznie lub w sposób ciągły⁸⁾. W procesie sulfochlorowania powstaje dość znaczna różnorodność alkilopochodnych. Przede wszystkim grupa chlorosulfonowa przylacza się do łańcucha w najrozmaitszych położeniach. Poza tym monosulfochlorok R·SO₂Cl z łatwością ulega dalszemu sulfochlorowaniu dając dwu- i polisulfochloroki R(SO₂Cl)_x, a w wyniku zwykłego chlorowania tworzą się również chloroki R·Cl_x oraz chlorosulfochloroki R·Cl_x(SO₂Cl)_y.

Z punktu widzenia wartości piorącej uzyskanego mersolanu użyteczne są jedynie monosulfochloroki i to w pierwszym rzędzie ze skrajnym położeniem grupy chlorosulfonowej. O ile na położenie grupy chlorosulfonowej dotychczas wpływać nie umiemy, o tyle jesteśmy w możności zapobiegać powstawaniu znaczniejszych ilości dwu- i polisulfochloroków przez wcześniejsze przerywanie reakcji. Jest bowiem rzeczą zrozumiałą, że tym większe prawdopodobieństwo powtórnego sulfochlorowania, im

więcej jest już w mieszaniu sulfochlorków. Pod kątem stopnia sulfochlorowania w przemyśle niemieckim wprowadzono rozróżnienie trzech typów mersoli: mersol D, mersol H i mersol 30. Charakterystyka wszystkich trzech typów zebrana jest w podanej tabeli.

Tabela

Typ	Zawartość nieprzereagowanego oleju (%)	Zawartość mono-sulfochlorków (%)	Zawartość poli-sulfochlorków (%)
Mersol D	15–20	50–70	30–50
Mersol H	50–60	30–40	12–14
Mersol 30	70	24–27	3–6

Mersol D kieruje się do fabryk środków piorących, gdzie zmydla się go sodą żrącą, oddziela znaczną ilość soli, rozcieńcza wodą i ostatecznie oddziela z grubsza substancję niezmydlającą się. Mersole H i 30 zmydla się bezpośrednio w zakładzie wytwórczym, oddziela sól przez chłodzenie, a substancję niezmydlającą się wstępnie przez rozwarstwienie w podwyższonej temperaturze i ostatecznie przez odparowanie. Praktycznie odolejony produkt zmydlenia jest właściwym mersolanem, zaś substancje niezmydlające się zawracane są do produkcji. Przy tym olej nawrotowy, nawet po mersolanie 30 i H, z uwagi na zawarte chlorki alkilowe zwykle przeznaczają się już tylko na mersol gorszego gatunku — typu D, co jednak wydaje się niezupełnie słuszne.

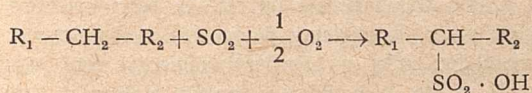
Czas trwania sulfochlorowania na mersol D wynosi 18–20 godzin, na mersol H — 7 do 9 godzin, na mersol 30 — 5 do 6 godzin.

Jedynie mersolany typu H oraz 30 można zakwalifikować jako wartościowy środek piorący. Zdolność piorąca mersolanu typu D, szczególnie w odniesieniu do bawełny, jest niewielka, jednak produkcja jego jest najtańsza.

Po wojnie w Niemczech powstały dodatkowe 2 fabryki mersolu — w Leverkusen i Witten. Ponadto produkuje się analogiczny produkt w Ameryce pod nazwą MP 189 oraz Duponol 189.

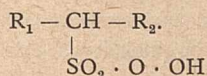
Sulfoniany alkilowe omówionego typu są higroskopijne i już przy niewielkiej zawartości wody uzyskują konsystencję ciastowatą albo płynną, toteż do sprzedaży detalicznej kierowane są po przerobieniu na proszki do prania z dodatkiem sody kalcyonowanej, karboksymetylocelulozy itp.

Pewne podobieństwo do sulfochlorowania wykazuje metoda tzw. sulfoksydacji⁹⁾. Metoda ta w czasie II wojny światowej została przystosowana do skali fabrykacji próbnej w niemieckiej fabryce Hoechst. Polega ona na traktowaniu węglowodorów alifatycznych rzędu C₁₀ — C₁₄ mieszaniną dwutlenku siarki i tlenu. Reakcja przebiega sumarycznie wg równania:



i wymaga aktywacji bądź przez światło, bądź przez związki o charakterze nadtlenu.

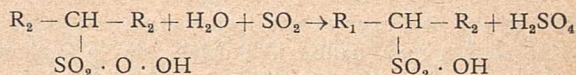
Sulfoksydacja węglowodorów alifatycznych (i alicyklicznych) o łańcuchu krótszym — rzędu C₆ — C₈ jest typową reakcją łańcuchową i po jednorazowej aktywacji przebiega gładko dalej z przejściowym tworzeniem kwasu alkilonadsulfonowego



Ten ostatni reagując z następną cząsteczką węglowodoru przechodzi w interesujący nas kwas alkilosulfonowy i zwalnia przy

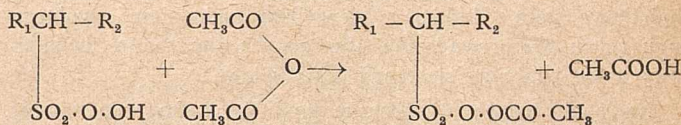
tym aktywny rodnik alkilowy zdolny do kontynuowania łańcucha reakcji. W przypadku węglowodorów o znaczniejszej długości łańcucha (a więc też powyżej C₁₂) mogących stanowić bazę dla środka piorącego sprawa się komplikuje; mieszanina takich węglowodorów poddana sulfoksydacji w krótkim czasie ciemnieje i proces ulega zahamowaniu.

Opracowano dwa techniczne rozwiązania dla ominięcia powyższej trudności¹⁰⁾. Jednym jest tzw. metoda świetlna-wodna, w której proces prowadzi się przy ustawicznym naświetlaniu i w obecności wody. Woda rozkłada tworzący się przejściowo kwas alkilonadsulfonowy wg równania:



Następuje przy tym przerwanie łańcucha reakcji; to właśnie pociąga za sobą konieczność ciągłego aktywowania układu światłem, a przy sposobności też nadmierne zużycie dwutlenku siarki. Tym niemniej dzięki wypłukaniu produktu sulfoksydacji z fazy olejowej do wody, zarówno olej jak i produkt zachowują barwę jasną i proces daje się bez zakłóceń prowadzić z użyciem aparatury podobnej, jak przy sulfochlorowaniu.

Druga metoda techniczna sulfoksydacji polega na dodaniu do środowiska reakcji bezwodnika octowego. Bezwodnik octowy wiąże się z kwasem alkilonadsulfonowym, utworzonym w wyniku wstępnej aktywacji np. światłem na mieszaną bezwodnik alkilonadsulfonowy:



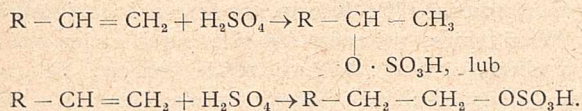
Ten mieszaną bezwodnik jest znacznie odporniejszy na działanie wody niż kwas alkilonadsulfonowy i w dalszym ciągu reakcji obok sulfokwasu, dającego się wymyć wodą, tworzy aktywny rodnik potrzebny dla utrzymania w biegu łańcucha reakcji. W czasie procesu bezwodnik octowy stopniowo się zużywa w ilościach różnie ocenianych przez różnych autorów, ale ogólnie znacznie niższych od równoważnych. Stanowi to poważne ekonomiczne obciążenie procesu i obok dość skomplikowanej aparatury główną wadę metody. Natomiast poważną zaletą metody jest fakt, że potrzeba aktywowania układu światłem lub nadtlaniem wodoru występuje jedynie w stadium początkowym.

Produkt sulfoksydacji znany był w Niemczech pod nazwą hostaponu. Przewyższa on mersole czy mersolany tym, że nie zawiera polisulfopochodnych, co zawdzięcza się ciągłemu wypłukaniu produktu wodą. Przy sulfoksydacji unika się też stosowania dość kosztownego chloru, dzięki czemu w produkcji nie występują chloropochodne organiczne ani często niepożądany chlorek sodowy. Na razie nie można przewidzieć, czy sulfoksydacja potrafi wyprzeć z użycia sulfochlorowanie. Chwilo, wo nowa ta metoda została zarzucona i nie ma za sobą tych doświadczeń wielkoprzemysłowych co sulfochlorowanie. Wydaje się w każdym razie, że spośród dwu metod sulfoksydacji większą przyszłość ma metoda świetlna-wodna.

Należy podkreślić, że rozmieszczenie grup sulfonowych w hostaponie jest również przypadkowe i ogólnie niekorzystne, jak w mersolanie. Poza tym zarówno sulfoksydacja, jak i sulfochlorowanie przy obecnym stanie techniki przebiegają dostatecznie sprawnie tylko przy długościach łańcucha alkilowego nie przekraczających orientacyjnie 16 atomów węgla. W związku z tym mersolan i hostapon pod względem zdolności piorącej mniej więcej odpowiadają typowym sulfonianom alkilowym.

4. Sulfonowane olefiny

Ostatnia spośród stosowanych syntez całkowitych sulfonowych środków piorących polega na bezpośrednim traktowaniu olefin środkami sulfonującymi. Tworzą się przy tym alkilowe estry kwasu siarkowego. Najbardziej znanym produktem tego typu jest Teepol wytwarzany od r. 1939 w Anglii¹¹⁾. Reakcja przebiega wg schematu:



Jako surowca do otrzymywania tego rodzaju produktów używa się parafiny z ropy naftowej. Poddaje się ją krakowaniu w możliwie niskich temperaturach, rzędu 450—500°C i wyosabia się przez destylację frakcję wrzącą powyżej 230°C z przewagą olefin z 10 do 15 atomami węgla w łańcuchu. Mieszaninę tę z kolei poddaje się działaniu środków sulfonujących.

Sulfonacja olefin musi być prowadzona nader łagodnie dla ograniczenia do minimum powstawania polimerów, a także siarczanów dwualkilowych jako produktów ubocznych. W szczególności sulfonuje się na ogół krótko, w niskich temperaturach i niezbyt aktywnymi środkami sulfonującymi — najczęściej kwasem siarkowym 98%.

Jako aparatura bywają tu stosowane typowe sulfonatory periodyczne, a także specjalny sulfonator o ruchu ciągłym⁸⁾.

Produkt reakcji zobojętnia się ługiem sodowym; niekiedy dodatkowo gotuje krótko z niewielkim nadmiarem wolnego ługu celem przeprowadzenia utworzonych siarczanów dwualkaliowych we właściwe siarczany alkalisodowe.

Następnie usuwa się uboczne produkty krakowania, olefiny nieprzereagowane i spolimeryzowane itp. Wobec dużej aktywności powierzchniowej siarczanów alkilowych masa poreakcyjna jest zwykle dość trwałą emulsją. Rozbija się ją przez dodatek organicznego rozpuszczalnika mieszającego się z wodą — alkoholu etylowego, metylo-etylo-ketonu itp. Dla ułatwienia rozdzielania się masy bywa do niej dodawany też rozpuszczalnik hydrofobowy np. benzyna. Po oddzieleniu produktu od węglowodorów rozpuszczalniki regeneruje się przez oddestylowanie, po czym produkt odparowuje się, suszy i proszkuje.

Dzięki praktycznie skrajnemu położeniu podwójnego wiązania w olefinach po krakowaniu, produkt reakcji posiada grupy estrowe kwasu siarkowego mniej więcej w równych ilościach w położeniu skrajnym i przy drugim węglu łańcucha. Ogólnie rzecz biorąc jest to położenie korzystne i przy dostatecznej długości łańcucha jest w możności zabezpieczyć produktowi dobre własności piorące. Na ogół jednak wytwórnie z różnych przyczyn, głównie natury handlowej, stosują tu również węglowodory dość lekkie rzędu C_{10} — C_{15} .

5. Wnioski

Byłoby rzeczą interesującą porównać wartości piorące omówionych syntetyków z grupą sulfonową, aby stąd wysnuć wnioski odnośnie celowości rozwinięcia na naszym terenie tej czy innej syntezy.

Otóż jak się okazuje o wartości piorącej produktu nie decyduje metoda, za pomocą której przyłączono do hydrofobowego łańcucha grupę sulfonową, a jedynie długość i typ łańcucha oraz miejsce przyłączenia grupy sulfonowej. Przy niezmienności parametrów pozostających nie ma nawet znaczenia, czy hydrofobowy łańcuch alifatyczny pochodzi z naturalnego tłuszczu czy też z węglowodoru.

W zastosowaniu do bielizny bawełnianej (w temperaturach kąpieli rzędu 100°C jako najbardziej ekonomicznych z punktu

widzenia osiągalnego efektu) pełną zdolność piorącą, nie ustępującą mydlom wysokocząsteczkowym, ma dopiero siarczan sterylilu jako stosunkowo najlżejszy sulfoester. Ten produkt tak skutecznie pierze m. in. bawełnę dlatego, że obok aktywności powierzchniowej wykazuje także odpowiednie własności koloidalne. Oczywiście, że te własności koloidalne muszą też powodować zużywanie się przy praniu dość znacznych ilości preparatu.

W odróżnieniu od siarczanu stearylowego siarczan laurylo-
wy o średnio 12 atomach węgla w łańcuchu, mimo prostego
ukształtowania łańcucha, nie ma już praktycznie żadnej zdol-
ności piorącej w odniesieniu do bawełny, gdyż łańcuch jest
zbyt krótki i roztwór nie ma odpowiednich własności koloidal-
nych. Nie można również spodziewać się wysokich własności
piorących od sulfonianu dodecylobenzenu czy też od mersola-
nu, w których nie tylko mamy do czynienia z krótkim łańcu-
chem, ale prócz tego łańcuch jest rozkrzewiony, albo funkcyjna
grupa hydrofilowa dołączona jest centralnie. Dlatego też wśród
syntetyków piorących o wyższości jednego nad drugim będzie de-
cydowała nie metoda otrzymywania, a długość łańcucha, cha-
rakter jego rozgałęzienia oraz skrajne względnie centralne po-
łożenie grupy sulfonowej. O ile syntetyk ma posiadać dobrą
wartość piorącą, powinien on mieć orientacyjnie co naj-
mniej 16 atomów węgla w łańcuchu przy prostym układzie
łańcucha i przy grupie sulfonowej skrajnej lub oddalanej od
skrajy nie dalej niż o jeden atom węgla. Jeżeli kształt łańcucha
albo położenie grupy sulfonowej nie spełniają podanych wa-
runków, można podwyższyć zdolność piorącą przez odpowied-
nie zwiększenie ilości atomów węgla w łańcuchu do C_{18} — C_{20}
lub nawet więcej. Żaden spośród fabrykowanych masowo syn-
tetyków nie spełnia wyżej podanych wymagań.

Pomijając syntetyczne kwasy tłuszczowe¹⁾ oraz syntezę „Synol“³⁾ praktycznie tylko przez krakowanie węglowodorów o łańcuchu prostym i wyodrębnienie frakcji o odpowiednim ciężarze cząsteczkowym można otrzymać układ czyniący zadość postawionym wymaganiom w zakresie budowy łańcucha i przyłączenia grupy funkcyjnej.

Dlatego też Teepol, pomimo stosunkowo krótkiego łańcucha i nieskomplikowanego sposobu wytwarzania, ma chyba najwyższą zdolność piorącą spośród syntetyków produkowanych w krajach zachodnich w sposób masowy. W każdym razie dopóki sulfonian czy sulfoester nie czyni zadość wyżej podanym wymaganiom ramowym, nie może on być poważnie traktowany jako środek do prania bawełny. Uzupełnienia składu kąpeli piorącej środkami pomocniczymi typu karboksymetylocelulozy czy też polifosforanami, przynajmniej w zastosowaniu do bielizny dość grubej i naprawdę zabrudzonej, niewiele mogą tu pomóc¹²⁾. Nadspodziewanie mała skuteczność karboksymetylocelulozy jako dodatku do kąpeli w praktycznie prowadzonym procesie prania tłumaczy się faktem, że powinowactwo karboksymetylocelulozy do bawełny dające się zaobserwować w szeregu wypadków, znika w obecności zanieczyszczeń typu tłuszczowego¹³⁾, a do tych właśnie należy naturalny brud. Nawet tam, gdzie produkcja sulfonianów sięga połowy ogólnej puli środków piorących, pralnictwo przemysłowe pierze bieliznę bawełnianą po dawnemu łożowym mydłem¹⁴⁾.

Tym niemniej błędny byłby wniosek, jakoby produkcja sulfonianów czy sulfoestrów z łańcuchem krótszym, bardziej rozkrzewionym lub z centralną grupą funkcyjną była zbędna. Produkty te mają bowiem zastosowanie w pralnictwie włókien proteinowych, a także w niektórych dziedzinach przemysłu włókienniczego.

Przy ustalaniu, jaki typ syntezy sulfonianów powinien być rozwijany w naszych krajowych warunkach, musimy sobie

przede wszystkim zdać sprawę, czy produkt ma służyć tylko do prania wełny i specjalnych potrzeb włókiennictwa, czy też naprawdę do prania bielizny bawełnianej zamiast mydła.

O ile syntetyki mają zastąpić tylko typowe sulfoniany i sulfostery produkowane na bazie tłuszczowej, do czasu wszechstronnego wielkoprzemysłowego wypróbowania sulfoksydacji najwłaściwszą drogą wydaje się sulfochlorowanie. Oczywiście w rachubę wchodzi tylko sulfochlorowanie zachowawcze, niskoprocetowe, z ograniczeniem powstawania polisulfopochodnych.

O ile natomiast syntetyki mają zastąpić mydło, jako najwłaściwsza metoda nasuwa się niskotemperaturowe krakowanie węglowodorów typu parafiny do olefin i bezpośrednia estryfikacja kwasem siarkowym frakcji rzędu C_{16} — C_{20} . Wprawdzie z tych samych olefin można produkować również alkiloarylosulfoniany, ale ta droga byłaby celowa tylko w razie dysponowania nadmiarem benzenu np. z aromatyzacji parafin.

W związku z powyższym można zaryzykować uogólnienie, że przy obecnym stanie techniki punktem ciężkości zagadnienia produkcji syntetyku o pełnej wartości piorącej nie jest samo wprowadzenie grupy funkcyjnej, lecz wytworzenie węglowodowego półproduktu o odpowiedniej długości łańcucha, który byłby zdolny do przyłączenia funkcyjnej grupy w odpowied-

nie korzystnym położeniu. Ponieważ zaś nasz przemysł syntetyków piorących (wobec niedoboru ropy naftowej) bazuje na węglowodorach syntetycznych, pełnowartościowa z punktu widzenia dających się uzyskać syntetyków piorących jest tylko taka metoda syntezy węglowodorów, która daje frakcje naftowe i parafinowe o prostych łańcuchach, a przy tym dobrą wydajność frakcji parafinowej.

Otrzymano 29. VII. 53.

Literatura

1. B. S. Alajew, „Proizvodstvo sintetičeskich žirnych kislot“, Moskwa 1952.
2. K. H. Martens, Seifen, Öle, Fette, Wachse, 78, 629 (1952)
3. W. Wenzel, Angew. Chem. B 20, 225, (1948)
4. Pat. niem. 336558 r. 1916
5. J. W. Mc. Cutcheon, „Synthetic Detergents“, New York, 1950
6. Pat. amer. 2174110, 2263312 r. 1933
7. F. Asinger, W. Schmidt, F. Ebender, Ber 75, 34, 42, 344, (1942)
8. H. Stüpel, Fette u. Seifen 54, 455 (1952)
9. Pat. niem. 735096 r. 1940
10. L. Orthner, Angew. Chem. 62, 302, (1950)
11. Pat. amer. 2078516, 2139393, pat. franc. 791964/66 r. 1939
12. A. Segesser, H. Stüpel, Chimia, 6, 84, (1952)
13. Th. Madsen, Tidsskr. Textiltech. 10, 243, (1952)
14. W. A. Mc. Conlogue, J. Amer. Oil Chem. Soc. 29, 526, (1952)

Fachowe biblioteki zakładowe

026/027

Biblioteka zakładowa traktowana bywa często przez kierownictwo zakładu pracy jako „zło konieczne“, a bez należytej opieki ze strony aktywu technicznego (zakładowego koła NOT, klubu techniki i racjonalizacji, komórki inżyniera wynalazczości) nie stanowi należytej pomocy w codziennej operatywnej pracy produkcyjnej.

Ten stan rzeczy powinien ulec zasadniczej zmianie z chwilą wprowadzenia w życie Uchwały Prezydium Rządu w sprawie rozwoju sieci bibliotek zakładowych (Monitor Polski nr A-94 z dnia 16 października 1953 r., poz. 1306).

Ustawa ta ustala, które zakłady pracy powinny posiadać bibliotekę fachową i precyzuje, że są to: 1) zakłady zatrudniające ponad 100 robotników oraz 2) placówki naukowo-badawcze.

Wszystkie biblioteki fachowe jednego resortu tworzą sieć biblioteczną, powiązaną funkcjonalnie w zakresie instruktażu, planowanego uzupełniania i wymiany zbiorów bibliecznych oraz wymiany usług.

W skład biblioteki fachowej powinny wejść wyodrębnione dotychczas biblioteki klubów techniki i racjonalizacji oraz podręczne księgozbiory i wszystkie inne książki i czasopisma fachowe znajdujące się w poszczególnych działach zakładu pracy, z wyjątkiem literatury pięknej oraz księgozbiorów będących w administracji związków zawodowych i instytucji społecznych.

Zadaniem bibliotek fachowych jest:

1. Zaspokajanie potrzeb pracowników w zakresie literatury fachowej wiążącej się z zadaniami produkcyjnymi i technicznymi danego zakładu, a w szczególności literatury potrzebnej do:
 - a) kierowania i planowania prac produkcyjnych,
 - b) rozwijania ruchu racjonalizatorskiego i wynalazczości,
 - c) doskonalenia zawodowego ogółu pracowników.
2. Zaspokajanie potrzeb w zakresie literatury społeczno-politycznej niezbędnej dla zrozumienia powiązań między zagadnieniami produkcyjnymi a polityczno-gospodarczymi.

3. Propagowanie czytelnictwa literatury technicznej.
4. Pomoc dla pracowników zakładu, zwłaszcza dla pracowników fizycznych, w doborze lektury i jej studiowaniu.
5. Ścisła współpraca z bibliotekami związków zawodowych i organizacji społecznych obsługujących pracowników zakładu pracy i — w miarę miejscowych możliwości — łączenie ich wspólnym lokalem i wspólną obsługą z biblioteką fachową zakładu pracy.

Bardzo ważne są postanowienia dotyczące opieki nad biblioteką, która powinna pozostawać pod stałą opieką kierownika zakładu pracy lub jego zastępcy, bądź osoby wyznaczonej przez kierownika zakładu.

W zakładach pracy posiadających księgozbiory liczące powyżej 500 tomów powinna być powołana przez kierownika zakładu komisja biblieczna, w skład której wchodzić powinni: kierownik zakładu pracy (jego zastępca) lub osoba przez niego wyznaczona, przedstawiciele rady zakładowej, zakładowego klubu techniki i racjonalizacji oraz przedstawiciele zakładowej komórki NOT, kierownik komórki szkolenia zawodowego i kierownik danej biblioteki fachowej.

Do obowiązków opiekuna biblioteki (komisji bibliecznej) należy:

1. czuwanie nad działalnością i rozwojem biblioteki,
2. krzewienie czytelnictwa literatury fachowej wśród pracowników zakładu, organizowanie dyskusji nad książką, spotkań z autorami, wydawcami itp.
3. organizowanie współpracy biblioteki fachowej z innymi bibliotekami obsługującymi pracowników zakładu,
4. rozpatrywanie i opiniowanie planów pracy, planów uzupełniania zbiorów bibliecznych, preliminarzy budżetowych, sprawozdań biblioteki itp.,
5. pomoc w zapewnieniu potrzebnych kredytów, odpowiedniego lokalu, urządzeń wnętrza i pomocy bibliecznych.

Biblioteki fachowe powinny być obsługiwane przez personel posiadający przeszkolenie bibliotekarskie, które ma przeprowadzić Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej.

Kierownicy zakładów zapewnią odpowiednie, w miarę możliwości oddzielne, pomieszczenia dla bibliotek fachowych oraz wyposażenie tych bibliotek w potrzebny sprzęt; zapewnią też oni odpowiednie środki finansowe na zakup i abonowanie literatury fachowej, jej biblioteczne opracowanie i konserwację (oprawa, druki, formularze biblioteczne itp.). Środki te mają być udzielone w zależności od potrzeb zakładu pracy i powinny w zasadzie wynosić:

1. do 25 zł rocznie na 1 pracownika przy ilości zatrudnionych do 200 osób,
2. do 20 zł rocznie na 1 pracownika przy ilości zatrudnionych od 201 do 500 osób,
3. do 15 zł rocznie na 1 pracownika przy ilości zatrudnionych od 501 do 1000 osób,
4. do 12 zł rocznie na 1 pracownika przy ilości zatrudnionych od 1001 do 2000 osób,
5. do 10 zł rocznie na 1 pracownika przy ilości zatrudnionych ponad 2000 osób.

Z zakładach pracy posiadających większe laboratoria, biura konstrukcyjne lub placówki o charakterze naukowo-badawczym oraz w centralnych laboratoriach, biurach projektów, biurach konstrukcyjnych będących przedsiębiorstwami państwowymi, instytutach naukowo-badawczych, zarządach centralnych ministerstw i centralnych zarządach branżowych środki finansowe na prowadzenie bibliotek fachowych powinny być ustalane w wysokości zabezpieczającej faktyczne potrzeby zakładu, niezależnie od norm finansowych określonych w ust. 1.

Ponadto ustalone zostało, iż do końca marca 1954 r. powstaną główne biblioteki branżowe w ważniejszych gałęziach produkcji. Każda z głównych bibliotek branżowych powinna być zorganizowana w oparciu o jedną z istniejących bibliotek fachowych.

Główne biblioteki branżowe powinny skupiać literaturę w możliwie najpełniejszym zbiorze, obejmującym zakres działania danej gałęzi gospodarki narodowej, uwzględniając potrzeby i zainteresowania zarówno inżynierów, techników i majstrów, jak również robotników wykwalifikowanych i uczących się zawodu. Do zakresu działania głównych bibliotek branżowych należy również:

1. instruowanie pracowników i opiekunów bibliotek oraz komisji bibliotecznych,

2. udzielanie pomocy bibliotekom fachowym swej branży przez wypożyczanie w miarę możliwości książek i czasopism,
3. dostarczanie fotokopii i mikrofilmów,
4. wskazywanie zalecanej literatury i wydawanie katalogów literatury zalecanej.

Ważne jest bardzo postanowienie, że ogólny nadzór nad działalnością bibliotek w resorcie sprawuje departament techniki lub komórka organizacyjna ministerstwa o analogicznym zakresie działania. Do wykonania nadzoru powinna być utworzona komórka organizacyjna z obsadą odpowiadającą potrzebom danej resortu.

Nadzór nad działalnością bibliotek fachowych w jednostkach organizacyjnych podporządkowanych centralnym zarządom lub jednostkom równorzędnym sprawuje dział technologii centralnego zarządu (jednostki równorzędnej) lub inny dział o analogicznym zakresie działania.

Do obowiązków jednostek sprawujących nadzór nad działalnością bibliotek należy również współpraca z przedsiębiorstwami kolportażu i zbytu czasopism i książek, a w szczególności kontrola i akceptacja zamówień na książki i czasopisma zagraniczne oraz współpraca z radami czytelnictwa.

Uchwała Prezydium Rządu jest szczególnie doniosła zarówno dla prawidłowej i celowej organizacji sieci technicznych bibliotek fabrycznych, jak dla spraw czytelnictwa. Dotychczas bowiem nie był uregulowany aktem prawnym ani stan organizacyjny, ani osobowy, ani lokalowy, ani finansowy bibliotek zakładowych. Uchwała daje ramy, w których celowo i właściwie pod każdym względem ustawić można bibliotekę zakładową.

Dla spraw czytelnictwa Uchwała ma znaczenie równie doniosłe. Obok wyraźnego wskazania w paru miejscach tekstu Uchwały na obowiązek pobudzania i rozwijania czytelnictwa przez biblioteki, sam fakt podjęcia Uchwały przez Prezydium Rządu stawia całe zagadnienie w rzędzie spraw o doniosłości państwowej.

Do przeszłości należeć więc będą zjawiska niedoceny, a nawet lekceważenia roli i znaczenia piśmiennictwa fachowego i bibliotek zakładowych. Uchwała pozwala domagać się, aby były one otoczone troskliwą opieką i rzetelną dbałością o zapewnienie im niezbędnych środków rozwoju (odpowiednio wykwalifikowany personel, środki finansowe, lokal i wyposażenie, stała opieka kierownika zakładu pracy, powołanie komisji bibliotecznych itd.).

T. Z.

8 marca w przeddzień II Zjazdu Polskiej Zjednoczonej Partii Robotniczej rozpoczął produkcję w Kędzierzynie największy i najnowocześniejszy Zakład Przemysłu Azotowego, który dostarczy rolnictwu tysiące ton saletrzaku granulowanego.

Obecny na uroczystości otwarcia Zakładów wiceprezes Rady Ministrów Piotr Jaroszewicz między innymi powiedział, że Kędzierzyn jest oczywistym dowodem praktycznej realizacji czołowych zadań wielkiej ofensywy w rolnictwie postawionych przez partię i rząd, jest dowodem ogromnej pomocy klasy robotniczej i państwa ludowego dla wsi.

Wiceprezes Rady Ministrów Jaroszewicz udekorował 197 czołowych budowniczych kombinatu wysokimi odznaczeniami państwowymi, między innymi nacz. dyr. Ignacego Lisa, nacz. inż. Konstantego Laidlera, inż. Ludwika Sobolewskiego, zmianowego Jana Strzelczyka.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM.

Z badań nad frakcją acenaftenową

W. Świątosławski. R. Szczepanik i T. Gruberski

668.736.3:543.8

Zakład Fizykochemiczny IChO

Na przykładzie badania przebiegu destylacji frakcji acenaftenowej smoly węglowej wysokotemperaturowej wykazano, że celowe jest wykrycie składnika głównego destylacji oraz składnika głównego krystalizacji. W oparciu o ten przykład podano ogólną metodę badań złożonych układów, w których składniki tworzą mieszaniny eutektyczne, co umożliwia znalezienie właściwych dróg rozdzielania składników wysokotemperaturowych smoly węglowej.

Аценафтенная фракция была подвергнута фракционированной дистилляции. На рисунке вычерчены три кривые: 1) кривая дистилляции, 2) кривая температур исчезновения кристаллов отобранных фракций, 3) кривая изменения температур исчезновения кристаллов, полученных во время кристаллизации из метилового спирта каждого из отобранных образцов. „Главным компонентом кристаллизации” предложено называть компонент, который выпадает первый в кристаллическом состоянии из данной полиэвтектической смеси. Описан метод изучения системы составленной частью из химических индидуумов, образующих эвтектики, а частью из таких веществ, которые вовсе не кристаллизуются или замедляются в аморфную массу при их охлаждении до низких температур.

The acenaphthene fraction has been submitted to a fractional distillation and beside the distillation curve two others have been drawn. One of them showed the change in the temperature of disappearance of crystals in a large number of fractions collected in the course of the distillation, the other corresponded to the temperature of disappearance of crystals in the precipitates obtained by crystallization of a small part of each of the fractions from methanol. The term „main component of crystallization” has been suggested for that component which precipitates first from the polyeutectic mixture. A method for studying systems containing solid components forming eutectic and low freezing or unfreezing oils has been described.

1. Uwagi wstępne. Opracowanie metodyki badań własności fizykochemicznych poszczególnych frakcji smoly węglowej wysokotemperaturowej zależy przede wszystkim od obszaru temperatur wrzenia względnie skraplania, w którym odpowiednie frakcje zbierane są jako destylaty. W obszerniejszej pracy, która się ukaże w wydaniu książkowym¹⁾, opisane będą bardziej szczegółowo metody ebulliometryczne, kriometryczne i inne, które powinny być stosowane i odpowiednio zmieniane w zależności od fizykochemicznych własności zbieranego destylatu. W pracy niniejszej chodzi o frakcję acenaftenową, a więc taką, która kondensuje się pod ciśnieniem jednej atmosfery w granicach temperatur od 260 — 290°C. W obszarze tym poza innymi składnikami tworzącymi frakcję acenaftową destylują się przede wszystkim tlenek dwufenylenu oraz fluoren występujący w większych ilościach dopiero pod koniec destylacji frakcji acenaftenowej.

2. Metodyka badań frakcji acenaftenowej. Zadaniem fizykochemika jest znalezienie odpowiedzi na następujące pytania: po pierwsze, czy acenaften jest składnikiem głównym destylacji²⁾, tzn., czy jest go tyle w materiale poddawanej destylacji, że zdoła on wytworzyć wszystkie azeotropy możliwe do wytworzenia z towarzyszącymi mu innymi składnikami frakcji acenaftenowej i czy zostanie jeszcze pewien jego nadmiar w chwili, gdy krzywa destylacji przetnie poziomą pulapę azeotropowego acenaftenu, a więc poziomą przeprowadzoną przez punkt odpowiadający temperaturze wrzenia czystego acenaftenu. Jeżeli acenaften istotnie jest składnikiem głównym destylacji w momencie przecięcia się krzywej destylacji z pulapem, destylować się będzie w przeważającej ilości acenaften. W przeciwnym przypadku nie będzie składnikiem głównym i wyczerpie się przed osiągnięciem stadium przecięcia się wspomnianych dwóch linii w punkcie O.

Następnym ważnym zadaniem fizykochemika jest wykrycie, czy acenaften, lub ogólnie biorąc dowolny inny wysokowrzący składnik smoly węglowej, jest składnikiem głównym krystalizacji³⁾. Pod nazwą tą rozumiemy, że w czasie krzepnięcia danej frakcji, lub też w czasie jego krystalizacji z niskokrzepną-

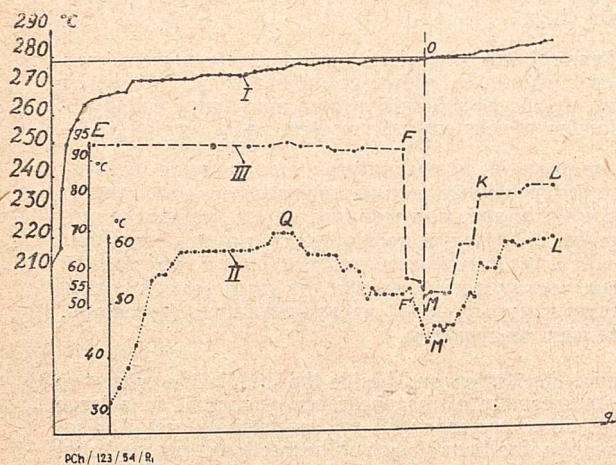
cego rozpuszczalnika, jak np. metanolu, acetonu, toluenu itp., składnik główny krystalizacji wytrąca się w stanie chemicznie czystym, lub przynajmniej bardzo mało zanieczyszczonym. Jeżeli składnika głównego destylacji jest tak dużo, że po utworzeniu wszystkich możliwych do utworzenia azeotropów, destyluje się on nadal, czy to jako czysty składnik czy też nieco zanieczyszczony wskutek małej selektywności kolumny destylacyjnej, lub wskutek zbyt małych różnic temperatur wrzenia z towarzyszącymi mu innymi wyżej wrzącymi składnikami, wówczas krzywa destylacji praktycznie zlewa się z poziomą pulapą azeotropowego składnika głównego. Obecność takiego nadmiaru składnika głównego destylacji powoduje to, że jest on jednocześnie przez cały czas destylacji również składnikiem głównym destylacji i krystalizacji.

Inaczej się rzecz przedstawia, gdy składnika głównego destylacji nie ma, lub gdy nadmiar jest tak mały, że w chwili, gdy on sam powinien destylować się w swej własnej temperaturze wrzenia jest go za mało w porównaniu z wyżej wrzącymi jego towarzyszami. Wskutek tego w punkcie O obserwujemy przecięcie się krzywej destylacji z pulapem pod kątem ostrym, a nie zlanie się na pewnym odcinku obu tych linii. Tak właśnie rzecz się przedstawia w przypadku destylacji frakcji acenaftenu. Już przed osiągnięciem punktu O pojawia się w dość znacznych ilościach tlenek dwufenylenu, dzięki temu acenaften nie jest składnikiem głównym destylacji, gdyż spadek jego stężenia następuje wcześniej, aniżeli obserwuje się punkt przecięcia się krzywej destylacji z pulapem (punkt O).

Jest to więc jeden z przypadków, w których czynnik główny krystalizacji osiąga maksimum swego stężenia w punkcie Q (rys. 1) znajdującym się w dość znacznej odległości od pionowej OM przeprowadzanej przez punkt przecięcia się krzywej destylacji z pulapem azeotropowym acenaftenu.

Maksimum O leżące na krzywej zaniku kryształów II (rys. 1) odpowiada temperaturze zaniku kryształów równej około 620°C. Rzecz prosta nie jest to punkt topnienia acenaftenu, gdyż po-

brane w tym stadium destylacji próbki zawierały zapewne dość znaczną liczbę innych składników. Kształt krzywej zaniku kryształów (II) wskazuje, że krzywa początkowo gwałtownie wzrastała począwszy od najniższej wartości około 33°C do punktu odpowiadającego 62°C następnie wzrost był nieco mniejszy i na pewnej długości odcinka krzywa przekształciła się w linię poziomą. Dopiero w pobliżu maksimum Q, krzywa nieco zagięła się ku górze. Maksimum na krzywej II nie jest ostre, lecz utworzone jest przez odcinek prosty praktycznie równoległy do osi odciętych. Po przejściu przez punkt Q krzywa zaczęła gwałtownie



Rys. 1.

Krzywa destylacji i odkwaszonej i odzasadowanej frakcji acenaftenowej na kolumnie laboratoryjnej, linia pozioma odpowiada pułapowi azeotropowemu acenaftenu. W punkcie O krzywa destylacji przecina pułap azeotropowy. Acenaften destyluje się prawdopodobnie azeotropowo w obszarze temperatur niższych i pojawia się jako główny składnik krystalizacji po przekroczeniu temperatury 260°C. U dołu rysunku przedstawione są: krzywa II temperatury zaniku kryształów w poszczególnych odbieranych frakcjach, oraz krzywa III składająca się z odcinka poziomego EF i KL oraz posiadająca minimum M. Odpowiada ona zmianom temperatur zaniku kryształów otrzymanych z roztworu poszczególnych próbek metanolu (patrz § 3).

nie spadać, wskazując na to, że maleje stężenie acenaftenu jako składnika głównego krystalizacji. Jednakże do punktu F_1 acenaften nie przestał być składnikiem głównym krystalizacji. Wskazuje na to odcinek EF na krzywej III otrzymany w wyniku badania temperatur zaniku kryształów, wytrączanych każdorazowo z metanолоwych roztworów poszczególnych frakcji. Stąd też wyciągamy wniosek, że na całej długości odcinka EF krzywej III, mimo zmiennego kształtu przebiegu krzywej zaniku kryształów II, w tym obszarze zbieranych frakcji wytrącał się z roztworu metanолоwego prawie czysty acenaften. Fakt ten wskazuje, że przez cały czas destylacji w obszarze od E do F acenaften pozostawał składnikiem głównym krystalizacji. Przełomowym jest natomiast punkt F względnie F' na obu wspomnianych krzywych. Temperatura zaniku kryształów zbieranych próbek wykazuje gwałtowny spadek na całej długości od F' do M' , jak też spadek temperatur zaniku kryształów wytrączanych z metanолоwego roztworu próbek. Zaznacza się to bardzo wyraźnie przez spadek krzywej topnienia III od punktu F do punktu M.

Dopiero po przekroczeniu punktów M i M' na obu krzywych zaznacza się ponownie gwałtowny wzrost temperatur zaniku kryształów (odcinek $M'L'$), jak też odpowiednich temperatur zaniku kryształów wytrączonych z metanolu. Natomiast bardzo wyraźnie zaznacza się różnica pomiędzy kształtem odcinka $M'L'$ krzywej II a odcinka MKL na krzywej III. W tym przypadku znów od punktu K kształt odcinka przypomina poziomą linię prostą, aczkolwiek doświadczenia wykazały pewien skok z jednego poziomu (K) na inny (L). Może to być przyczyną błędu doświadczenia, może jednak wskazywać na to, że główny składnik krystalizacji, który w danym przypadku jest tlenkiem

dwufenylenu, tworzy roztwory stałe z innym składnikiem, który zaczyna się pojawiać w coraz to większej ilości w odbieranych próbkach destylatu. Jest nim zapewne fluoren, który według danych literatury tworzy roztwory stałe z tlenkiem dwufenylenu⁴⁾.

3. Uzupełniające badania próbek destylatu. Opisana dotychczas metodyka badań wymaga dalszych uzupełniających obserwacji, podzielimy je na dwa rodzaje; do pierwszego zaliczymy obserwacje wykonane nad poszczególnymi próbkami pobranymi w czasie frakcjonowanej destylacji oleju acenaftenowego, do drugiego rodzaju badań zaliczymy doświadczenia wykonane z osadami otrzymanymi podczas frakcjonowanej krystalizacji substancji, czy to z metanolu, czy też z odpowiednio dobranego innego rozpuszczalnika.

Zacniemy od opisu badań próbek zebranych bezpośrednio podczas destylacji.

Najlepszy sposób badania takich próbek polegałby na notowaniu zależności zmiany temperatury równowagi pomiędzy fazą ciekłą a fazą względnie fazami stałymi powstającymi podczas powolnego stałego obniżania temperatury. Analizę taką na propozycję wybitnego badacza N. S. Kurnakowa, nazywamy „analizą termiczną”. Różniłaby się ona od doświadczeń wykonywanych ze stopami metali jedynie tym, że zamiast dość prędkiego oziębiania układu prowadzilibyśmy powolne oziębianie, następnie utrzymywanie od czasu do czasu badanej próbki w stałej temperaturze tak, aby można było uważać, że w momencie odczytywania temperatury ustaliła się już równowaga między fazą ciekłą a fazą czy też fazami stałymi. Najlepszym przyrządem, który by mógł służyć do tego rodzaju pomiarów, byłby zmodyfikowany kriometr dylatometryczny. W braku jakiegokolwiek bądź przyrządu tego rodzaju można się zadowolić pomiarem kilku temperatur, z których temperatura t_1 odpowiadałaby temperaturze zaniku kryształów, t_2 — zaś temperaturze, w której w próbce pozostaje jeszcze około 10 do 20% fazy ciekłej. Poza tym można byłoby notować kilka temperatur pośrednich między t_1 i t_2 , oceniając w przybliżeniu ilość powstałej fazy stałej. Przy pewnej wprawie nie popełnia się większych błędów, notując temperaturę $t_{\frac{1}{2}}$ odpowiadającą stanowi, w którym połowa próbki znajduje się w stanie ciekłym reszta zaś w stanie stałym. Rozpiętość różnicy temperatur $\Delta t = t_1 - t_2$ daje nam pojęcie o rozpiętości temperatur początku krystalizacji i stanu niezbyt oddalonego od całkowitego zakrzepnięcia układu. Wartości różnicy $\Delta t = t_1 - t_{\frac{1}{2}}$ wskazywałyby na to, czy dana próbka zawiera znaczną ilość niekrzepnącego, lub zamieniającego się na szkliwo oleju, czy też ilość oleju jest nieznaczna.

W rzeczywistości im więcej będzie oleju niekrzepnącego w próbce, tym bardziej będzie wzrastać różnica Δt . Przeciwnie, jeżeli mamy do czynienia z mieszaniną praktycznie nie zawierającą niekrzepnących substancji olejowych, wartość różnicy $\Delta t'$ wskazywać będzie na to, jak wielkie jest obniżenie temperatury spowodowanej tworzeniem się eutektiku dwuskładnikowego, trójskładnikowego, lub wieloskładnikowego. Wykreślenie krzywych zależności temperatur t_1 , $t_{\frac{1}{2}}$ i t_2 od ilości zebranego destylatu daje nam pojęcie o charakterystycznych zmianach uzależnionych zarówno od składu jak też i natury fizykochemicznej poszczególnych składników.

Wyobraźmy sobie następnie, że używać będziemy metanolu jako rozpuszczalnika i po rozpuszczeniu każdej z próbek w oddzielnym naczyniu w odpowiedniej ilości metanolu będziemy usuwać z tych próbek niewielkie ilości rozpuszczalnika przez częściowe jego odparowanie. Po ostudzeniu każdego z tych roztworów stwierdzimy, w razie wzięcia nie za wielkiej ilości metanolu, tworzenie się osadów. Osady te odsączamy, suszymy

mogli użyć większych ilości próbek pobranych, np. w czasie destylacji nieciągłej na kolumnie technicznej, ilości wytworzonych kryształów mogłyby nam wystarczyć do każdorazowego oznaczenia temperatur t_1 , $t_{1/2}$ i t_2 , o których była mowa wyżej.

Po odsączeniu wspomnianych wyżej osadów poddajemy metanol częściowemu dalszemu wyparowaniu z każdej z badanych próbek, ponownie oziębiamy otrzymane roztwory, wytrącamy tworzące się osady i powtarzamy te same badania co i poprzednio.

Możemy zaobserwować kilka różnych przypadków, rozpatrzmy najbardziej typowe.

Przypuśćmy, że pobrana próbka zawiera substancję A , będącą składnikiem głównym krystalizacji, poza tym występuje w niej inna substancja B tworząca z pierwszą eutektyk dwuskładnikowy (A, B), wreszcie w próbce znajduje się jeszcze pewna ilość niekrzepnącej substancji olejistej C .

Przebieg doświadczeń, o których była mowa wyżej, może wykazać, że pierwsze trzy osady wytrącone kolejno z tej samej próbki będą posiadały te same punkty topnienia. Względnie próbki badane w większej ilości wykazują małe stosunkowo różnice pomiędzy wartościami t_1 , $t_{1/2}$ i t_2 . Fakt ten wskazywać będzie, że we wszystkich tych przypadkach wytrącała się substancja A będąca składnikiem głównym krystalizacji. W toku dalszego badania osadów otrzymanych z tej samej próbki zanotujemy stopniowe spadki temperatur topnienia poszczególnych osadów. Będzie to wskazywać na to, że wytrąca się mieszanina substancji A i jej eutektyk (A, B) z substancją B . Wreszcie otrzymamy osad, lub kilka osadów wykazujących praktycznie tę samą temperaturę topnienia eutektyku (A, B). W końcowym stadium otrzymamy substancję oleistą, z której kryształy wydzielać się nie będą.

W innych przypadkach, np. gdy mieszanina nie będzie zawierała substancji olejistej, a tylko trzy składniki A, B, C , zdołamy stwierdzić, prowadząc doświadczenia podobnie do opisanego wyżej, że na początku wydzielać się będą kryształy czystego składnika A , następnie eutektyk tego składnika ze składnikiem B . W czasie wytrącania się tych składników zmieniać się będzie skład roztworu zbliżając się ostatecznie do roztworu eutektyku trójskładnikowego (A, B, C). Z chwilą osiągnięcia tego stadium frakcjonowanej krystalizacji wytrącić możemy od razu całą ilość eutektyku (A, B, C), lub też możemy wytrącać ten eutektyk częściowo, stwierdzając niezmiennosc temperatury topnienia mieszaniny eutektycznej $t_{A, B, C}$. Pod względem metodycznym wskazane jest stopniowe wytrącanie eutektyku trójskładnikowego, a to dlatego, że obok substancji A, B, C występować mogą jakieś zanieczyszczenia np. substancje D, E , które nie będą się wytrącały na początku krystalizacji mieszaniny eutektycznej (A, B, C), pojawią się natomiast dopiero po całkowitym usunięciu rozpuszczalnika przez wyparowanie. Wówczas właśnie wskutek obecności domieszek D i E stwierdzamy obniżenie się punktu topnienia tak otrzymanego osadu:

$$t < t_{A, B, C}$$

Tak się rzecz przedstawia wówczas, gdy mamy do czynienia z mieszaniną eutektyczną złożoną z dowolnej liczby składników. Warunki się zmieniają radykalnie, gdy zamiast mieszaniny eutektycznej występują roztwory stałe.

Wyobraźmy sobie przypadek najprostszy, że rozpoczęliśmy zbierać frakcje w takim obszarze, w którym destylują się dwa składniki A i B tworzące ze sobą roztwory stałe o nieograni-

czonej wzajemnej rozpuszczalności składników. Możemy się spotkać z dwoma przypadkami, w pierwszym temperatury wrzenia składników t_A i t_B będą się różniły znacznie między sobą. Wskutek tego zbierane próbki podczas destylacji tej mieszaniny będą zawierały różne ilości składników A i B w wypadających fazach stałych. Badając te destylaty, stwierdzimy, że punkty krzepnięcia zebranych próbek będą wzrastały w granicach od t_A do t_B . Możemy się jednak spotkać z innym przypadkiem np., że t_A będzie równe t_B , lub wartości te będą się niewiele różniły od siebie. W tym przypadku próbki, zbierane w krótkich odstępach czasu, będą wykazywały małe różnice w temperaturze topnienia. Ważną jest rzeczą badanie bezpośrednie temperatur t_1 , $t_{1/2}$ i t_2 dla każdej poszczególniej próbki, aby móc stąd wywnioskować z jakiego typu roztworami stałymi mamy do czynienia. Pamiętać bowiem należy, że występować mogą również substancje tworzące ze sobą roztwory stałe z występowaniem minimum temperatury topnienia na wykresie fazowym, na którym wykreślone są krzywe „solidus“ (S) i „liquidus“ (L). W tym przypadku możemy zaobserwować stopniowe obniżanie się temperatury zaniku kryształów t_1 , a następnie stopniowe wzrastanie tej temperatury.

Użycie metanolu lub innego rozpuszczalnika w tym przypadku, jak w ogóle w przypadkach powstawania roztworów stałych, może doprowadzić do wyników, których interpretacja nie jest tak prosta jak w przypadku eutektyku. Toteż metodyka badania frakcji lub poszczególnych próbek w czasie destylacji pewnej frakcji smoły węglowej lub oleju z niej wydzielonego, w których występują mieszaniny składników tworzących ze sobą roztwory stałe, nie została jeszcze opracowana z dostateczną dokładnością, abyśmy mogli ją w tym krótkim zarysie przedstawić. Każdy użyty rozpuszczalnik będzie działał w sposób specyficzny zarówno na skład wytrącających się faz stałych, jak też na skład mieszaniny po odparowaniu rozpuszczalnika.

Metodyka opisana w niniejszej pracy ogranicza się do takich frakcji, w których zarysowuje się wyraźnie występowanie eutektyków dwu, trój, lub wieloskładnikowych. Jak wyżej wspomniano frakcja acenaftenowa łącznie z następującą po niej frakcją zawierającą tlenek dwufenyleny jako składnik główny krystalizacji jest typowym przykładem, w którym obok składnika głównego i jego eutektyku występują substancje olejiste, łatwe do usunięcia przez wypłukanie osadu za pomocą dowolnego niskowrzącego rozpuszczalnika. W pierwszej części niniejszej pracy opisane zostały doświadczenia wykonane w inny sposób niż opisane w drugiej części pracy.

Powodem tego była okoliczność, że destylacje prowadzono na kolumnie laboratoryjnej i wskutek tego pobrane próbki zawierały zbyt małe ilości materiału, aby można było wykonać pełne badanie zgodne z opisem przedstawionym w drugiej części tej pracy.

Zestawienie wyników

1. Stwierdzono, że w czasie zbierania frakcji w granicach od 260° — 290° acenaften pozostaje składnikiem głównym krystalizacji w licznych próbkach pobranych w obszarze temperatur nieco niższych od temperatury wrzenia acenaftenu.

2. W miarę zbliżania się krzywej destylacji I (rys. 1) do punktu przecięcia się z poziomą przeprowadzoną przez punkt odpowiadający temperaturze wrzenia czystego acenaftenu z pionową przechodzącą przez punkt M (na rys. 1) który odpowiada temperaturze eutektyku acenaftenu z tlenkiem dwufenyleny.

nu. Tlenek dwufenylenu staje się składnikiem głównym krystalizacji.

3. Opisana została metoda badań frakcji zawierających składniki, tworzące ze sobą eutektyki. Metoda ta opiera się na badaniu temperatur zaniku kryształów, wytrącanych stopniowo z roztworu odpowiednio dobranej rozpuszczalnika.

Otrzymano 13.1.54

ZE ŚWIATA

IZOMERYZACJA WĘGLOWODORÓW NIENASYCONYCH O SKŁADZIE $C_{12}-C_{16}$

A. A. Pietrow DAN SSSR, 92, 329 (1953)

W literaturze prawie nie ma danych dotyczących izomeryzacji wysokocząsteczkowych węglowodorów nienasyconych. Brak prac w tej dziedzinie wynika z trudności, jakie następują badania tego rodzaju. Przede wszystkim należy podkreślić brak przynajmniej częściowo pewnych metod analitycznych. Z drugiej strony przy katalitycznych reakcjach wysokocząsteczkowych węglowodorów zawsze należy liczyć się z możliwością znacznego krakowania badanych produktów. Toteż stosowany katalizator winien odznaczać się większą selektywnością pod względem izomeryzacji niż np. odpowiednie kontakty stosowane dla izomeryzacji olefin niskocząsteczkowych. Taki katalizator nie powinien wywoływać reakcji ubocznych, jak krakowanie, polimeryzacja, aromatyzacja.

Zgodnie z danymi z literatury najbardziej selektywny przebieg izomeryzacji ma miejsce przy stosowaniu tlenku glinu, który dla aktywizacji przesycono 1 n roztworem HCl. Większą selektywność katalizatora osiągnięto przez obniżenie stężenia kwasu do 0,5 n, a w niektórych wypadkach nawet do 0,1 n. Tlenek glinu otrzymywano przez działanie amoniakiem na roztwór octanu glinu. Izomeryzacje węglowodorów przeprowadzono systemem potokowym przy ciśnieniu atmosferycznym. Temperatura doświadczeń wynosiła 300°C, prędkość objętościowa 0,6 l/l godz. Produktami wyjściowymi były: dodecen, tetradeceń i heksadecen. Doświadczenia wykazały, że aktywowany tlenek glinu jest dobrym kontaktem dla izomeryzacji węglowodorów olefinowych i pod wieloma względami przewyższa kontakt glinowo-krzemowy. Badania otrzymanych produktów przemian dodecenu i tetradecenu prowadzone były po uwodornieniu odpowiednich frakcji w autoklawie nad niklem Raneya. Do wydzielenia węglowodorów o normalnej budowie stosowano coraz bardziej ostatnio znaną metodę z roztworem mocznika w metanolu. Próba ta w wypadku tetradecenu i dodecenu wykazała praktyczną nieobecność węglowodorów o budowie normalnej.

W produktach przemian heksadecenu, izomeryzację którego prowadzono w bardziej łagodnych warunkach, próba z mocznikiem wykazała obecność 30% węglowodorów o normalnej budowie. Można przypuszczać, że przebieg izomeracji olefin wysokocząsteczkowych jest taki sam jak w wypadku olefin niskocząsteczkowych. Należy dodać, że dla oceny budowy produktów przemian węglowodorów wysokocząsteczkowych nie ma potrzeby ustalenia szczegółowej ich struktury. W większości wypadków wystarczy np. ustalić liczbę bocznych grup metylowych i ich położenie względem siebie.

BADANIA ODDZIAŁYWANIA DRGAŃ ULTRADŹWIĘKOWYCH NA PROCESY FABRYKACJI SKÓRY

W. M. Friedman, A. L. Zaides, A. N. Michajłow, N. N. Dołgopiatow, N. N. Karawajew, DAN SSSR 92, 399, (1953)

Ogłoszone ostatnio prace badawcze wykazały, że drgania ultradźwiękowe są bardzo efektywnym czynnikiem wywołującym zmiany kompleksowe, dyspergującym, emulgującym, koagulującym, zmieniającym szybkość krystalizacji, intensyfikującym i aktywującym poszczególne reakcje i procesy.

Autorzy niniejszej pracy zbadali wpływ ultradźwięku na proces produkcji skóry, powolny przebieg którego jest przeszkodą przejścia przemysłu skórzanego na system potokowy. Szybkość poszczególnych operacji przy fabrykacji skóry, jak przemycanie wodą, obróbka alkaliczną, usuwanie włosów, garbowanie, zależy od szybkości dyfuzji reagujących roztworów. Badania wpływu fal ultradźwiękowych na szybkość dyfuzji wykazały, że fale ultradźwiękowe działają na warstwę graniczną, zwiększając szyb-

Literatura

1. Świętosławski W., „Azeotropia i poliazeotropia“ w przygotowaniu do druku.
2. Świętosławski W., Bull. Acad. Sc. Polonaise, 1, 201 (1954); Przem. Chem., (32) 9, 328 (1953)
3. Świętosławski W., „Metody rozdzielania i oczyszczania substancji“, Warszawa, P.W.N. (1950).
4. Franck, H. G., Brenstoff Chemie, 34, 37 (1953)

kość dyfuzji reagujących substancji i intensyfikują procesy zachodzące w różnorodnych środowiskach.

W badaniach dotyczących wpływu fal ultradźwiękowych na proces usuwania włosów i garbowania skóry zastosowano urządzenie piezoelektryczne o częstotliwości drgań 1200 kHz i mocy 8—10 W/cm² z urządzeniem chłodzącym celem utrzymania stałej temperatury w środowisku reakcyjnym.

Do naczynia o pojemności 800 ml wlewano 200 ml zawiesiny wapiennej (10 g CaO i 0,4 g Na₂S na litr wody), w której zawieszano wymoczony i wysolony surowie skórzaną. Naczynie umieszczano na wibracyjnym urządzeniu ultradźwiękowym na przeciąg 6 godzin, po upływie których włos wraz z naskórkiem łatwo schodził, skóra przy tym była biała i gładka. Równolegle przeprowadzone doświadczenie bez zastosowania ultradźwięku po upływie tegoż czasu dało wyniki negatywne (włos i naskórek nie schodziły). Doświadczenia nad działaniem ultradźwięku na proces garbowania skóry w ekstrakcie z drewna dębowego w temperaturze 20°C wykazały, że po upływie 18 godzin próbka skóry została całkowicie zgarbowana. Taka sama próbka skóry bez zastosowania ultradźwięku uległa zgarbowaniu dopiero po upływie 114 godzin.

O KOROZJI KATALITYCZNEJ

S. Z. Roginski, I. I. Trietiakow, A. B. Szechter, DAN SSSR, 91, 881, (1953)

W chemicznych reakcjach katalitycznych nie tylko kontakt wpływa na reakcję, ale reakcja zmienia kontakt. Doświadczenia przeprowadzone z kontaktami platynowymi i paladowymi przy utlenianiu wodoru wykazały ścisły związek zmian kontaktu z procesem katalitycznym. Spulchnienie powierzchni metalu, obserwowane w tych warunkach przy dłuższej pracy kontaktu, prowadzi do obniżenia wytrzymałości mechanicznej i stanowi specjalny typ korozji — korozję katalityczną. Ponieważ w literaturze na ogół tłumaczy się to zjawisko przez lokalne przegrzewanie, autorzy przeprowadzili cykl doświadczeń z endotermiczną reakcją rozpadu amoniaku: $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$. Przyjęta metodyka badań opisana została w r. 1949 (Z. fiz. Chim., 23, 1152). Badano wpływ rozpadu amoniaku na powierzchnię żelaza, miedzi i platyny. Amoniak wprowadzano do reakcji strumieniem pod ciśnieniem atmosferycznym. Upřednio określono eksperymentalnie dla każdego z trzech metali temperaturę, w której rozpoczyna się naruszanie gładkiej powierzchni i pojawiają się gazy. Miedź pomimo stosowania wyższej temperatury (800°) zmienia się mniej niż żelazo (623°), a platyna przy 900° ulega zmianie w stopniu jeszcze mniejszym od miedzi. Obserwacje powyższe wykazały znaczne spulchnienie powierzchni metalu przy endotermicznej reakcji kontaktowej. Intensywność tego procesu nie jest związana bezpośrednio z ruchliwością atomów w siatce i na powierzchni, ponieważ ruchliwość ta — przy innych warunkach jednakowych — jest tym większa, im większy ułamek temperatury topliwości metalu (w K°) stanowi temperatura doświadczenia. W omawianych doświadczeniach ułamek ten wynosił: dla miedzi — 0,70, dla platyny — 0,79, a dla żelaza — zaledwie 0,50, czyli na pierwszym miejscu stała miedź, a żelazo — na ostatnim. Różnic w zmianie powierzchni poszczególnych metali nie należy również tłumaczyć stopniem rozkładu amoniaku. Rząd tego rozpadu jest jednakowy we wszystkich trzech wypadkach, a w doświadczeniu z równoważną mieszaniną $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ na żelazie sumaryczna szybkość procesu praktycznie była = 0, choć powierzchnia żelaza uległa znacznie większym zmianom niż miedzi i platyny. Można tu udowodnić związek między łatwym uleganiem korozji powierzchni metalu, a jego zdolnością do tworzenia azydów. Zdolność żelaza do tworzenia azydów wyznaczano w przemyśle stali. Bezpośrednie połączenie azotu z żelazem wymaga nader wyso-

kich ciśnień, jednak w stosunku do układu amoniak-żelazo azydki żelaza są trwale do 5600; powyżej tej temperatury rozkładają się szybko. Azydki miedzi występują tutaj w temperaturze do 3000. Dla platyny występowania azydów nie stwierdzono. Autorzy wysuwają trzy prawdopodobne przyczyny korozji katalitycznej: (1). Wywołane przez reakcję katalityczną podwyższenie ruchliwości atomów powierzchniowych metali z częstotliwym wyzyskaniem energii swobodnej tej reakcji bezpośrednio w postaci energii wzbudzenia lub pośrednio w postaci energii tworzenia nietrwałych związków, choćby azydów, na powierzchni. (2). Nie związany bezpośrednio z katalizą wpływ sorpcji gazu na ruchliwość, np. sorpcji amoniaku lub wodoru. (3). Tworzenie w warunkach katalizy nowych faz. Mechanizm podany w p. 1 jest typowy dla katalizy. Podany w p. 2 nie jest związany bezpośrednio z podwyższeniem szybkości reakcji gazowej przez kontakt, lecz wyraża swoiste katalityczne działanie gazu na procesy zmiany struktury ciała stałego. Jeśli ta zmiana struktury wywołuje spełnienie powierzchni i obniżenie mechanicznej wytrzymałości metalu, można mówić o k o r o z j i s o r p-

c y j n e j. Pozornie wpływ korozji katalitycznej i sorpcyjnej na strukturę powierzchni metalu przypomina trawienie. Różnica polega na tym, że nie ma usuwania produktów z powierzchni, które budowa zmienia się skutkiem przemieszczania atomów metalu przez działanie powierzchniowej, a może i przestrzennej dyfuzji. Od innych rodzajów korozji, zwłaszcza korozji gazowej, omawiane rodzaje korozji różnią się brakiem reakcji chemicznych z gazami prowadzących do powstawania nowych faz. Korozja katalityczna i sorpcyjna mogą być etapami korozji gazowej, która ze swej strony — w charakterze procesu ubocznego niszczącego katalizator — może nakładać się na korozję katalityczną. Mechanizm korozji omówiony w p. 3 odnosić można do żelaza. Silnie porowatą powierzchnię żelaza w opisanych doświadczeniach przypisać należy prawdopodobnie powstaniu nowej fazy stałej — azydki żelaza. Autorzy uważają, że przy tworzeniu Fe_4N możliwe są również niewielkie lokalne przegrzania. Powstawanie nowych faz przy katalizie było już stwierdzone uprzednio, np. powstawanie węgliku żelaza przy katalitycznym otrzymywaniu syntyny.

KRONIKA

Z DZIAŁALNOŚCI NOT

Na posiedzeniu Rady Głównej Naczelnej Organizacji Technicznej w styczniu br. prezes NOT prof. Wierzbicki stwierdził, że Naczelna Organizacja Techniczna skupia obecnie ponad 110 tys. techników i inżynierów zatrudnionych we wszystkich gałęziach naszej gospodarki. NOT i stowarzyszenia naukowo-techniczne posiadają 320 terenowych oddziałów oraz 3 i pół tysiąca kół zakładowych. W roku ub. z inicjatywy NOT i stowarzyszeń ogłoszonych zostało 12 tys. odczytów, zorganizowano 200 kursów oraz 85 konferencji naukowo-technicznych z udziałem ponad 10 tys. uczestników.

Tak poważny rozwój i stale rosnąca aktywność stowarzyszeń stwarzają coraz korzystniejsze warunki do realizacji naczelnych zadań inteligencji technicznej — walki o postęp, techniczny, o wzrost wydajności pracy, o wyższą jakość produkcji, o oszczędność surowca.

Uchwały IX Plenum KC PZPR — jak stwierdzili liczni mówcy zabierający głos w dyskusji — są dla całej inteligencji technicznej drogowskazem dla obrania właściwego kierunku prac i wzmoczenia wysiłków w tych gałęziach gospodarki, które służą bezpośredniemu zaspokajaniu potrzeb ludzi pracy oraz wzrostowi stopy życiowej i dobrobytu. Inteligencja techniczna winna dążyć do jak najściślejszego zespolenia swoich wysiłków z wysiłkami klasy robotniczej.

Uchwały IX Plenum KC PZPR stawiają przed inteligencją techniczną nowe zwiększone zadania w dziedzinie walki z brakorobstwem, walki o oszczędność surowca i o upowszechnienie nowych wysoko wydajnych metod pracy.

Po podsumowaniu obrad przez wiceprezesa NOT min. Jaszczuka, członkowie Rady Głównej uchwalili rezolucję, która stanie się wytyczną działania dla całej polskiej inteligencji technicznej. Rezolucja opiera się na wskazaniach też IX Plenum i zwraca uwagę inteligencji technicznej na następujące zagadnienia:

„Stowarzyszenia, których działalność związana jest z rolnictwem, powinny bezpośrednio i jak najaktywniej włączyć się do walki o wykonanie przez rolnictwo postawionych przed nim zadań. Stowarzyszenia działające w dziedzinie produkcji artykułów konsumpcyjnych powinny podjąć walkę o lepszą jakość produkcji.

Inżynierowie i technicy powinni więcej wysiłku włożyć w realizację planów pod względem asortymentowym, powinni również podjąć zdecydowaną i konsekwentną walkę o pogłębienie systemu oszczędnościowego.

Tezy IX Plenum, stawiając na naczelnym miejscu zagadnienia związane z troską o człowieka, wymagają od inteligencji technicznej znacznie większego niż dotychczas wysiłku w dziedzinie bezpieczeństwa i higieny pracy.

Koła zakładowe NOT powinny ściśle skoordynować swe prace z zakładowymi organizacjami partyjnymi, radami zakładowymi i kierownictwem zakładów, wykrywać rezerwy produkcyjne, podnosić kwalifikacje inżynierów, techników i robotników, organizować brygady inżyniersko-robotnicze, brać czynny udział w klubach racjonalizacji i techniki oraz pomagać racjonalizatorom i nowatorom.

Niezbędne jest również dalsze pogłębianie współpracy Naczelnej Organizacji Technicznej z Polską Akademią Nauk i instytucjami naukowo-technicznymi, z Centralną Radą Związków Zawodowych i z zarządami głównymi związków zawodowych“.

KRONIKA ZAGRANICZNA

Na posiedzeniu prezydium Akademii Nauk ZSRR w dniu 18 grudnia ub. r. przyznano w zakresie nauk chemicznych premie za dwie prace o dużym znaczeniu naukowym i technicznym. Jedną z nich otrzymał kolektyw: B. W. Dieriażyn, N. N. Zachowajewa i M. B. Tałajewa za opracowanie metody i przyrządu do pomiaru powierzchni właściwej ciał porowatych i średniej wielkości ziarn proszków, jak sadza, cement itp. Nowy przyrząd znalazł zastosowanie w różnych przemysłach. Pracownicy naukowcy E. Je. Wajnsztejn i M. M. Kochana otrzymali premie za opracowanie metod rentgenowskiej ilościowej analizy widmowej metali ciężkich.

* * *

W październiku r. 1951 rozpoczęto budowę instalacji flotacyjnej w Bułgarii w Rudozem w górach Rodopach. Budowę podjęło bułgarsko-radzieckie przedsiębiorstwo budowlane „Sowbojstroj”. ZSRR dostarczył maszyn i urządzeń będących ostatnim wyrazem techniki oraz specjalistów-monterów podobnych fabryk na Uralu. Fabryka uruchomiona została częściowo już dnia 26.IV.53, a ostatecznie ukończona we wrześniu r. ub. W chwili obecnej fabryka przerabia i wzbogaca rudę z kopalni w Rudozem i Madan. Pełną możliwość wytwórczą rozwinię jednak dopiero po uruchomieniu kolejni wąskotorowej, która dowozi będzie rudę z pobliskich i dalszych kopalni. Tymczasowo rudę sprowadza się samochodami ciężarowymi. Fabryka flotacyjna w Rudozem jest największą tego rodzaju fabryką na Półwyspie Bałkańskim. Wydobytą rudę początkowo rozdrabnia się na kawałki o $\varnothing$ 7 cm, następnie — o $\varnothing$ 1 cm, wreszcie — na proszek, który idzie do flotacji. Po procesie flotacji i odsączeniu na filtrach próżniowych otrzymuje się koncentrat nadający się jako surowiec do przerobu w hutach ołowiu-cynku.

* * *

Nowym osiągnięciem socjalistycznego budownictwa w Bułgarii jest uruchomiona niedawno fabryka kalafonii w Welingradzie. Zarówno plany i dokumentacja fabryki, jak maszyny i instalacje zostały opracowane i zbudowane w Bułgarii. Surowiec do fabrykacji stanowi karpina sosnowa. Ekstrakcje przeprowadza się za pomocą gorących par benzenu. Fabryka produkuje kalafonię, terpentynę i oleje ciężkie. Wyprodukowana kalafonia pokryje zapotrzebowanie krajowe i umożliwi nawet eksport.

* * *

Reforma szkolnictwa wyższego w Chińskiej Republice Ludowej rozpoczęta w r. 1952 została zasadniczo ukończona. W wyniku reorganizacji powstały 182 wyższe zakłady naukowe. Jest obecnie w Chinach 14 uniwersytetów, 39 instytutów przemysłowych, 31 pedagogicznych, 29 rolniczych, 29 medycznych i szereg innych wyższych zakładów. W stosunku do roku 1952/3 w roku szkolnym 1953/54 liczba studentów wzrosła o 10% i wynosi

220 000 osób. Uniwersytety i instytuty korzystała w szerokim zakresie z pomocy naukowych ZSRR. W r. 1953 wydano tutaj powyżej 3 100 000 egzemplarzy przetłumaczonych na język chiński radzieckich podręczników dla szkół wyższych.

* * *

Dzięki ostatnim badaniom zwrócono uwagę na właściwości metylstyrenu, które mogą zapewnić temu produktowi wielkie możliwości w technice. Opracowana niedawno metoda stosuje toluen i acetylen lub kswlen i aldehyd octowy dla otrzymania 1,1 dwuaryloetanów, z których przez następne krakowanie w fazie gazowej otrzymuje się metylstyreny. Proces ten wzbudza zainteresowanie dlatego, że wcale nie wymaga deficytowego benzenu. Pewne własności polimetylstyrenów zapewniają im wyższość nad polistyrenami. Np. wytrzymałość cieplna otrzymanych tworzyw przy stosowaniu styrenu w charakterze monomeru sięga 930°C, przy monomerze-metylstyrenie (mieszana 67% para i 33% orto) — 1080°C, przy dwumetylstyrenie dochodzi nawet do 1180°C. Zalety wysokiej wytrzymałości cieplnej wykazano eksperymentalnie przez zachowanie naczyń uformowanych z tych tworzyw we wrzącej wodzie. Naczynie styrenowe w tych warunkach wykazywało już po 15 minutach poważne odkształcenie, podczas gdy metylstyrenowe po czterokrotnie dłuższym okresie czasu nie zmieniło się wcale. Wykazano, że wytrzymałość cieplna mieszanek polimetylstyrenów jest prawie prostoliniową funkcją wartości odpowiadających czystemu monomerom, z których się składają. Przypuszcza się, że o-metylstyren dodany do para powoduje podwyższenie wytrzymałości cieplnej, a meta wywołuje obniżenie punktu mięknięcia izomeru para. Proces uważany jest za ekonomiczny i obiecujący.

* * *

Skonstruowano elektronowy detektor do wykrywania obecności związków siarki w gazie w stężeniach poniżej 1:10 milionów. Spodziewane jest, że przyrząd ten odda poważne usługi zarówno w przemyśle, jak i w nauce, w ochronie personelu, w badaniach korozji, zapachów itp. Obecność choćby minimalnych ilości siarki w pewnych materiałach przeznaczonych do produkcji może obniżyć wydajność i rentowność procesu. W dziedzinie bezpieczeństwa pracy analiza taka pozwala na badanie atmosfery dla wykrycia niebezpiecznych stężeń związków siarkowych. Czułość aparatu „Titrilog” przewyższa znacznie czułość powonienia ludzkiego. W ciągu 20 — 30 sek. jest on w stanie zarejestrować najmniejsze wahania stężeń siarki. Operacja oparta jest na miareczkowaniu, które jest określeniem najmniejszego stężenia substancji potrzebne do wywołania pożądanego efektu w innej substancji. W danym przypadku stężenie siarki określane jest przez brom (siarkę miareczkuje się za pomocą bromu). Brom otrzymywany jest przez elektrolizę w roztworze, który absorbuje związki siarki zawarte w gazie. Układ wzmacniaczy sprzężenia zwrotnego reguluje prąd wytwarzający brom w ten sposób, że tempo powstawania bromu jest stale równoważne tempu absorpcji związków siarki. Przyrząd pomiarowy rejestruje prąd produkujący, który jest stale proporcjonalny do stężeń siarki w badanym strumieniu gazu. Wynalazcy aparatu podają następujące możliwości jego przemysłowego zastosowania: (1) Kontrola stężenia H_2S w gazie naturalnym i kontrola stężeń związków siarki stosowanych w charakterze czynnika ostrzegawczego w gazie naturalnym, który jest pozbawiony zapachu. (2) Ochrona personelu: przyrząd może być stosowany dla czuwania nad atmosferą fabryk, w których związki siarki mogą osiągać stężenia toksyczne. W tym wypadku urządzenie zaopatrzone jest w system alarmowy. (3) Ochrona katalizatora. Minimalne stężenie związków siarki mogą w poważnym stopniu obniżyć aktywność katalizatorów, a zastosowanie przyrządu „Titrilog” pozwala na określenie pochodzenia siarki, dzięki czemu można przewidzieć odpowiednie kroki zaradcze. (4) Badanie zanieczyszczenia powietrza. Przeprowadzono próby umieszczając aparat na helikopterze i badając stężenie siarki na poziomie i w bliskości kominów fabrycznych. (5) Aparat znalazł również zastosowanie przy badaniu zapachów.

* * *

Normalnie w emaliach, lakierach i pokostach ok. 50% składu stanowi rozpuszczalnik organiczny — kosztowny, toksyczny i palny. W wielkich przemysłowych zakładach regeneracja rozpuszczalników jest czynnością wymagającą wielkich nakładów i naciaga za sobą niebezpieczeństwo pożaru, eksplozji i toksyczności. Dr H. Heonel przygotował nową rozpuszczalną w wodzie żywicę syntetyczną. Składa się ona z trzech komponentów, które dają substancję zupełnie jednorodną nadającą się do two-

żenia powłok. Składniki te to: (1) żywica fenolowa, która nadaje twardość i odporność na ścieranie, (2) żywica gliptałowa, zapewniająca elastyczność i zapobiegająca pękaniu oraz (3) amoniak, który reaguje ze składnikiem gliptałowym i powoduje kompletną rozpuszczalność substancji w wodzie. Taka trójskładnikowa żywica może być wprost rozpuszczona w wodzie z kranu i stosowana do powierzchni metalowej jako lakier przezroczysty lub też można z niej otrzymywać kolorowe emalie przez odpowiednie zabarwienie. Powierzchnię powleczoneą pozostawia się do odparowania wody, a następnie przez ogrzewanie otrzymuje się powłokę odporną na wodę, na wpływ atmosferyczny, oleje, korozję, rozpuszczalniki, dostatecznie giętą do tłoczenia i prasowania. Zastosowania: powlekanie powierzchni samochodów, chłodzi, maszyn rolniczych i innych sprzętów metalowych o dużych powierzchniach.

* * *

Główna trudność, która przeszkadzała dotychczas opanowaniu mechanizmu procesu produkcji hydrazyny została wyeliminowana przez zastosowanie nowego surowca — trzeciorzędowego podchlorynu butylu. Bardzo aktywny ten związek łączy się z amoniakiem dając chloraminę, która w dalszym ciągu tworzy z amoniakiem hydrazynę. Zastosowanie podchlorynu butylu eliminuje pewne niepożądane zanieczyszczenia obecne w roztworach podchlorynu sodowego używanego dotychczas do przemysłowej produkcji hydrazyny. Zapewnia ono zarazem bardziej precyzyjne opanowanie procesu i możliwość głębszego zbadania wyników. W chwili obecnej w procesie przemysłowym otrzymujemy hydrazynę w postaci roztworu wodnego; otrzymanie produktu suchego lub bezwodnego jest kosztowne. Istnieje możliwość, że poddając reakcji amoniak i podchloryn butylu w innym rozpuszczalniku niż w wodzie będzie można otrzymać beżośnieńko bezwodną hydrazynę. Prace w tej dziedzinie są w toku.

* * *

Silne działanie redukujące hydrazyny może być wykorzystane dla usuwania chloru przy fabrykacji chemicznie czystego kwasu solnego. Metoda ta ma być ekonomiczniejsza i dogodniejsza od metod konwencjonalnych (dodatkowe płukanie lub stosowanie tiosiarczanu sodowego). W nowej metodzie hydrazynę w postaci wodzianu dodaje się do zbiornika z otrzymanym kwasem solnym w stosunku w przybliżeniu stechiometrycznym do ilości obecnego wolnego chloru. Łączy się ona z chlorem dając kwas solny i azot. W procesie otrzymuje się kwas wolny od chloru, przy czym chlor usuwany jest w przybliżeniu do 50 części na milion. Autorzy metody uważają, że będzie ona ekonomiczna również przy usuwaniu znacznie wyższych ilości chloru, a także nadawać się będzie do oczyszczania wodnych roztworów innych kwasów chlorowcowych. Wydaje się prawdopodobne, że hydrazynę można będzie zastosować również przy oczyszczaniu bezwodnych chlorowcowodorów i innych cieczy i gazów.

* * *

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

O BLIŻSZY KONTAKT NAUKI Z PRZEMYSŁEM

Włodzimierz Trzebiatowski — Chemia Nieorganiczna, Tom I PWN Warszawa 1953; str. 371, cena 30,— zł.

Szybko rozwijający się przemysł chemiczny, który stał się naszym drugim przemysłem narodowym, postawił przed wyższym szkolnictwem zadanie dostarczania w krótkim czasie licznej i wysokokwalifikowanej kadry technicznej.

Dla spełnienia tego zadania grono wykładowców musiało zacząć od opracowywania literatury podręcznikowej. Chodziło bowiem nie tylko o uaktualnienie przedwojennych podręczników, ale trzeba było również stworzyć książkę, która by nie zawierała sformułowań idealistycznych Smith-Kendalla, H. Ulicha, czy innych autorów.

Wykładowca ma przed sobą nowy typ słuchacza. Student Polski Ludowej przychodzi na wyższą uczelnię ze światopoglądem diametralnie różnym od podejścia w jakim kształtowanego jego kolegów przedwojennych, jeśli chodzi o poznanie świata.

Student ten chętnie się zgodzi i my również z tezą prof. Trzebiatowskiego, że „Wielki postęp nauk przyrodniczych został ułatwiony dzięki ukształtowaniu się w drugiej połowie XIX wieku nowej filozofii i metody badania praw przyrody — dialektyki materialistycznej, której twórcami byli K. Marks i F. Engels, wskazującej właściwą drogę do naukowego (podkreślenie nasze — M. A.) poznania świata”.

Z satysfakcją — również w imię prawdy — czytamy, że Lomonosow „w roku 1760 odkrył prawo zachowania masy, przypisywane z reguły Lavoisierowi, który wystąpił z nim dopiero 25 lat później” (str. 15).

W ocenie pierwszego tomu Chemii Nieorganicznej prof. Trzebiatowskiego nie chcemy zająć stanowiska odnośnie konstrukcji podręcznika.

Autor oparł się tu na swoim długoletnim doświadczeniu dydaktycznym i doszedł do wniosku, że ponieważ studium chemii na wyższych uczelniach obejmuje obszerne wykłady z technologii, bezcelowe byłoby wprowadzenie opisów technologicznych, ograniczyć się więc do omówienia przebiegu reakcji chemicznych znajdujących zastosowanie w przemyśle.

Szeroko natomiast nasświetlono zagadnienie konstytucji elektronowej atomów i wiązania chemicznego, jak również zagadnienie struktury krystalicznej i cząsteczkowej związków chemicznych prostych i kompleksowych.

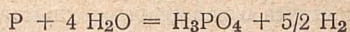
Tom I obejmuje podstawowe prawa chemiczne, wodę, wodór, tlen, układ okresowy, budowę atomu oraz pierwiastki niemetaliczne, treścią tomu II będą pierwiastki metaliczne i chemia jądrowa.

Decyzją Ministerstwa Szkół Wyższych z dn. 21.1.53 podręcznik został zatwierdzony do użytku studentów wydziałów chemii uniwersytetów i wyższych szkół technicznych.

Książka napisana jest ciekawie i autorowi udało się przedstawić w sposób jasny najbardziej zawiłe problemy fizykochemiczne.

Niestety tam, gdzie zahacza o przemysł, prof. Trzebiatowski czuje się mniej pewny. Chcemy zwrócić uwagę czytelnika na kilka nieścisłości i na braki, które zdaniem naszym będą wymagały sprostowania i uzupełnienia w następnych wydaniach.

Opisując przemysłowe metody otrzymywania wodoru (str. 69) autor przytacza, jego zdaniem rzadko, a zdaniem naszym chyba nigdy nie stosowaną reakcję:



Natomiast ani słowa nie znajdziemy o poważnych ilościach wodoru, jako produktu ubocznego otrzymywanego przy elektrolizie NaCl.

Wodór z tego źródła służyć będzie między innymi do uwodornienia fenolu celem otrzymania cykloheksanolu, podstawowego półproduktu w przemyśle syntetycznego włókna laktamowego. Jego zastosowania wodoru nie należało pomijać milczeniem (str. 75).

Nierzadko wykorzystuje się termiczny rozkład NH_3 , jako źródło wodoru. Reakcja ta znalazła zastosowanie w jednym z naszych zakładów chemicznych i była przedmiotem studium w Instytucie Chemii Ogólnej w Warszawie. Warto napomknąć o tej reakcji, choćby kosztem otrzymywania wodoru przez działanie przegrzanej pary wodnej na fosfor.

Głównym konsumentem siarki jest u nas przemysł sztucznego jedwabiu (produkcja CS_2). Autor wylicza drobnych użytkowników (str. 221), takich jak medycyna, czy fitofarmacja, nie wspomina natomiast o produkcji wiskozy, która konsumuje przynajmniej 75% naszej siarki. A to przecież poważny przemysł nasze sztuczne włókna — duma osiągnąć Polski Ludowej.

Nie możemy mieć pretensji do autora, że mało miejsca poświęca procesom technologicznym, takie bowiem było założenie, ale zdziwieni jesteśmy, że jeśli można było przeznaczyć blisko 3 strony (str. 235—237) na opis metody komorowej produkcji kwasu siarkowego, nie znajdujemy nawet wzmianki o intensywniej metodzie wieżowej. Opanowanie tej metody należy do największych osiągnięć technologów radzieckich. Przekazanie nam doświadczeń przez twórców intensywniej metody wieżowej prof. Malina, Maleca i Smysłowa pozwoliło dokonać przewrotu w naszej produkcji kwasu siarkowego.

Intensyfikacja produkcji kwasu siarkowego stała się u nas symbolem braterskiej współpracy ze Związkiem Radzieckim, a fabryka kwasu siarkowego w Wałbrzychu miejscem pielgrzymek dla technologów.

Słów parę chcielibyśmy poświęcić rozdziałowi o zastosowaniu kwasu siarkowego (str. 239). Dobrze jest przyzwyczaić studentów do myślenia kategoriami techno-ekonomicznymi. Niektóre cyfry statyczne — dobrze dobrane — najlepiej ilustrują znaczenie pewnych produktów, a często odzwierciedlają równocześnie postęp techniczny. Do takich danych statystycznych należy produkcja światowa kwasu siarkowego. Załować tylko trzeba, że autor książki, która ukazuje się z końcem 1953 roku uważał za stosowne podać cyfrę produkcyjną za r. 1939.

Nawiasem mówiąc cyfra podana przez autora (13 milionów ton) nie obejmuje światowej produkcji kwasu siarkowego, która w 1939 roku wynosiła 15 milionów 200 tysięcy ton. Cyfra ta w dziesięć lat później wynosiła 24 miliony 700 tys. ton, a w r. 1952 — 30 milionów 900 tys. ton.

„Duże ilości kwasu siarkowego — pisze autor (str. 239) — zużywane są w fabrykach superfosfatu, kwasu solnego, kwasu azotowego”... Zgoda, jeśli chodzi o superfosfat, ale już pewne zastrzeżenia można wysunąć co do kwasu solnego, który produkowany jest coraz bardziej wprost z wodoru i chloru, albo otrzymywany jest jako produkt odpadowy przy chlorowaniu związków organicznych.

Natomiast zupełnie niefortunne jest zaliczenie kwasu azotowego do poważnych konsumentów kwasu siarkowego. Produkcja kwasu azotowego z azotanu sodu i kwasu siarkowego należy już od dość dawna do historii i metoda nie jest już rejestrowana, dzieje jej służą natomiast do ilustracji postępu technicznego. Autor jednak nie w ten sposób rozprawia się z tą metodą. Oto co pisze (str. 278):



W reakcji tej mogą być także wykorzystane obydwa wodory kwasu siarkowego, wymaga to jednak zastosowania wyższej temperatury, która niekorzystnie wpływa na wytrzymałość naczyń, najczęściej żeliwnych, w których reakcja jest przeprowadzana.

Historia ta dla ścisłości wymaga sprostowania. Na przeszkodzie do wykorzystania drugiego wodoru nie tyle stała wytrzymałość naczyń, ile rozkład utworzonego w pierwszej fazie kwasu azotowego tak, że w rezultacie otrzymanoby słaby kwas azotowy, zawierający tlenki azotu, a w retortie pozostałyby siarczan sodu nietopliwy w temperaturze zachodzącej reakcji. To zdecydowało, że mimo olbrzymiej produkcji kwasu azotowego tą metodą aż do końca pierwszej wojny światowej, nie pokuszono się o wykorzystanie drugiego wodoru.

Proponujemy sprostować w dalszych wydaniach dzieje tej reakcji i nie wspominać w ogóle o zużyciu kwasu siarkowego dla produkcji kwasu azotowego, natomiast nie należy zapomnieć o bardzo poważnym konsumencie, jakim jest i będzie włókno sztuczne.

Pisząc o zastosowaniu kwasu azotowego autor zapomniał wymienić na pierwszym miejscu produkcję nawozów azotowych — saletrazku i saletry wapniowej. Trudno bowiem przypuścić, że ta olbrzymia nasza produkcja mieści się w azotanach, „które można otrzymać przez wysycanie zasad tlenkami azotu” (str. 280).

Książka Trzebiatowskiego ukazała się na półkach księgarskich w chwili stopniowego uruchamiania naszej „Nowej Huty” chemicznej — Kędzierzyna. Warto by wspomnieć choćby jednym zdaniem o tej fabryce nawozów azotowych.

Natomiast śmiało można sobie darować zdanie, że „żużel (otrzymany przy produkcji fosforu w piecu elektrycznym — przypisek nasz M. A.) z pewnymi dodatkami ma własności zaprawy i może być stosowany zamiast cementu” (str. 284). Nie, z tych paru tysięcy ton żużla cementu robić nie będziemy!

Pewne nieścisłości wkradły się do rozdziału o sztucznych nawozach fosforowych.

„...superfosfaty są mieszaniną fosforanu jednowapniowego i dwuwapniowego (str. 298). Może się zdarzyć, że czasem tworzą się pewne małe ilości fosforanu dwuwapniowego, ale na ogół superfosfaty są mieszaniną fosforanu jednowapniowego z gipsem.

Reakcja kwasu siarkowego z minerałami fosforowymi (apatytami czy fosforytami) jest skomplikowana, równanie zaś podane przez Trzebiatowskiego (str. 298):



jest nieścisłe.

Pozin pisze: „Superfosfat ma wygląd szarego proszku, którego głównymi składnikami są: fosforan jednowapniowy $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ i bezwodny siarczan wapniowy — anhydryt $CaSO_4$. Poza tym w superfosfacie znajduje się jeszcze nieco wolnego kwasu fosforowego H_3PO_4 , fosforanów (żelaza, glinu i innych), kwasu krzemowego i innych domieszek, głównie resztek nierozłożonych minerałów wchodzących w skład wyjściowego fosforanu” (Technologia soli mineralnych, tłum. polskie str. 400).

Za czasów Polski kapitalistycznej, kiedy nasz przemysł chemiczny był słabo rozwinięty, wykładowcy wyższych uczelni mu-

sieli opierać się na podręcznikach zagranicznych. Zdarzało się wówczas niejednokrotnie, że błędy elementarne, zwłaszcza z dziedziny technologii, dostawały się do naszej literatury technicznej. Trudno — sprawdzianu na rodzimym terenie nie było.

Ale dziś wystarczy wyczytać się w pasjonujące stronicie epepe, jak jest plan sześciolletni i jego realizacja, a autor znajdzie natchnienie i konkretne dane, którymi może bez trudu zastąpić anachronizmy.

M. A.

OD AUTORA

Dzięki uprzejmości Redakcji „Przemysłu Chemicznego” miałem okazję zapoznać się z treścią recenzji I tomu „Chemii Nieorganicznej”, co umożliwiła mi zajęcie stanowiska w tej sprawie.

Obszerna recenzja powyższego podręcznika ogranicza się faktycznie tylko do niektórych szczegółów, w których autor, zdaniem recenzenta, „zahacza” o technologię. Co do niektórych zagadnień technologicznych, przedstawionych w podręczniku chemii nieorganicznej z natury rzeczy marginesowo, recenzent ma pewne zastrzeżenia. Część z nich wydaje się słuszną, część wynika z niezrozumienia zasad i celów, jakim służy tego rodzaju podręcznik, pozostałe są następstwem niedostatecznego zaznajomienia się recenzenta z treścią podręcznika.

Można się zgodzić z recenzentem, że omawiając przemysłowe metody otrzymywania wodoru należało również poza elektrolizą zasad (str. 69) wymienić lub dać odnośnik do elektrolizy chlorku sodowego, w której wodór jest co prawda produktem ubocznym. Metoda ta jednak jest szczegółowo omówiona w § 481—2 tomu II. W § 233 byłoby słuszne wymienienie dwusiarczku węgla, w § 245 opuszczenie zużycia kwasu siarkowego do produkcji kwasu azotowego, a trudności przy pełnym zużyciu kwasu siarkowego do tego celu należałoby w § 299 odnieść nie tylko do nietrwałości aparatury, ale także do rozkładu kwasu azotowego w wyższych temperaturach. Czy jednak otrzymywanie wodoru przez działanie pary wodnej na fosfor, mimo podkreślenia drugorzędności tej metody, należy zupełnie usunąć na rzecz rozkładu amoniaku, wydaje mi się nader wątpliwe. Metoda ta, pomyślana jako metoda techniczna, zasługuje na uwagę w podręczniku chemii nieorganicznej, gdyż opiera się na nowym sposobie rozkładu pary wodnej za pomocą pierwiastka niemetalicznego z utworzeniem kwasu. Jest to więc nowy typ reakcji chemicznej służącej do otrzymywania wodoru, natomiast w zakresie technologii wchodzi wytłumaczenie studentowi większych czy mniejszych zalet czy wad poszczególnych metod i zakresu ich zastosowania. Nie mogę też zgodzić się z twierdzeniem, aby przy elektrolitycznym rozkładzie roztworu NaCl podawać zastosowanie wodoru właśnie do uwodornienia fenolu na cykloheksanol dla produkcji włókna laktamowego. Po pierwsze student I roku nie zna jeszcze chemii organicznej i podawanie tego rodzaju szczegółów jest niewskazane, po drugie mam wątpliwości, czy musi to być właśnie wodór z tego źródła, a po trzecie o zastosowaniu wodoru jest mowa w § 82. W przypadku kwasu siarkowego recenzent koryguje światową produkcję kwasu siarkowego z r. 1939 podaną w ilości 13 000 tys. ton do 15 200 tys. ton, co uważam za mało istotne. W podręczniku chemii nieorganicznej zależało mi na podkreśleniu rozmiaru produkcji kwasu. Rok i kilkanaście procent różnicy mają tu drugorzędne znaczenie, tym bardziej, że statystyki produkcji światowej na pewno nie są zbyt ściśle (nawiasem dodam, że znany podręcznik Niekrasowa — Kuns obszczej chemii z r. 1952 podaje na str. 303 pewne dane statystyczne z tej dziedziny za r. 1937). W sprawie saletrzaku i saletry wapniowej mogę tylko stwierdzić, że nawet przy produkcji setek tysięcy ton nie przestają one zawierać azotanów, dla których zasady produkcji podałem (§ 301).

Wreszcie sprawa wymieniania zakładów przemysłowych z podaniem ich lokacji. Nie jest to po prostu stosowane w podręcznikach tego typu i nie mogłoby się ograniczyć do jednego tylko zakładu.

Dalsze kwestie wynikają raczej z nieuwagi recenzenta. Uważa on za konieczne podanie metody wieżowej przy produkcji kwasu siarkowego. Metoda ta jest modyfikacją metody komorowej, a na str. 235 wyraźnie podkreślono istnienie tego rodzaju modyfikacji intensyfikujących proces komorowy. Również uważałem za stosowne wymienić nazwisko prof. Malina, nie tylko technologia ale i teoretyka procesów komorowych, które jest cytowane kilka wierszy dalej (str. 236), co widocznie również uszło uwadze recenzenta. Uczyniłem to właśnie w imię podkreślenia wkładu nauki radzieckiej w tę dziedzinę, mimo, że cytowane wyżej podręcznik Niekrasowa tego nie czyni. Chętnie się zgadzam z recenzentem, że otrzymywanie kwasu azotowego

z azotanów jest metodą historyczną. Należało ją jednak podkreślić w podręczniku chemii nieorganicznej, a recenzent znów nie zauważył widocznie w § 299 zdania: „obecnie kwas azotowy otrzymuje się z tlenków azotu, uzyskanych syntetycznie lub z amoniaku”. Wreszcie recenzent rozprawia się z rzekomymi nieścisłościami w rozdziale o sztucznych nawozach fosforowych (§ 326). Recenzent twierdzi m. in., że równanie podane przez autora: „ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{CaHPO}_4$ ” jest nieścisłe. Chętnie bym się z tym zgodził, ale dlaczego recenzent przemilcza podane o kilka wierszy wyżej, na pierwszym miejscu, równanie: „ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CaSO}_4 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ”, które w ten sposób jest wyraźnie zaakcentowane jako podstawowe dla tego procesu. Natomiast o równaniu cytowanym przez recenzenta wyraźnie piszę: „Pod działaniem kwasu siarkowego powstają także inne produkty...” (tj. CaHPO_4). Zawartość siarczanu wapniowego w superfosfacie wynika z równań chemicznych i kolejnego zdania: „Działaniem kwasu fosforowego otrzymuje się superfosfaty podwójne nie zawierające siarczanu”. Czytelnik nie może więc mieć wątpliwości, że fosforan jednowapniowy jest głównym składnikiem superfosfatów, a recenzent opiera swoją krytykę jedynie na luźno wziętym z tekstu równaniu i zdaniu. Cytowany przez recenzenta opis superfosfatu wg podręcznika Pozina nadaje się właśnie do podręcznika technologii, a nie chemii nieorganicznej w którym nie można uwzględnić wszelkich szczegółów wchodzących w zakres innych dyscyplin, a więc także technologii nieorganicznej.

Należy żałować, że recenzent doskonale obznajmiony z zagadnieniami technologicznymi i gospodarczymi nie zadał sobie trudu dokładnego przeczytania podręcznika nawet w zakresie problemów technologicznych, które wyłącznie go interesują. Recenzent nie zauważył w tym zakresie wprowadzenia przez autora licznych nowoczesnych metod technologicznych, jak np. upłynnienie węgla (§ 360), otrzymywanie amoniaku (§ 276—7), hydrazyny (§ 287), dwutlenku chloru i chlorynów (§ 175—6), cyjanków (§ 381), fluorków węgla (§ 373) i wielu innych produktów nieorganicznych o znaczeniu przemysłowym. Omówienie tych procesów podkreśla właśnie łączność podręcznika chemii podstawowej z praktyką, co było wyraźną intencją autora. Żałować też należy, że właściwa merytoryczna treść podręcznika, to jest chemia nieorganiczna, której recenzent poświęcił nieproporcjonalnie mało uwagi, znalazła się poza orbitą jego rozważań. W ten sposób pojętej recenzji nie można traktować jako krytykę obiektywną, lecz jako luźne uwagi czytelnika na marginesie częściowo poznanej książki.

W. Trzebiatowski

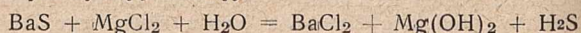
PRZEMYSŁ SOLI NIEORGANICZNYCH

M. E. Pozin — „Technologia soli mineralnych”. Tłum. z rosyjskiego zespół P.W.T. 1953 r. str. 548, cena zł 46.—

Książka prof. dr Pozina znana już jest chemikowi i technologowi polskiemu od kilku lat w swym wydaniu oryginalnym. Przetłumaczenie tego dzieła, które stało się klasyczne w literaturze technicznej, przyczyni się do jeszcze większego spopularyzowania dorobku pracowników naukowych radzieckich w dziedzinie technologii przemysłu soli nieorganicznych.

Dr Pozin, wybitny technolog, nie tylko wnikliwie przeanalizował i podał klasyczne wiadomości z przemysłu soli nieorganicznych, ale — co jest główną zasługą i zaletą książki — skrupulatnie zebrał i włączył do swej pracy oryginalny dorobek radziecki z ostatnich 15 lat (przypominamy, że książka Pozina ukazała się w 1949 r.) w dziedzinie technologii soli nieorganicznych. Nawiasem mówiąc, prace samego Pozina stanowią poważny procent tego wkładu. Pozin pozwala nam więc zapoznać się z pracami chemików radzieckich, ocenić ogrom ich wkładu. Studiując to dzieło nasuwa się nam kilka refleksji, z których należałoby wyciągnąć pewne konkretne wnioski. Przede wszystkim konstatujemy, że słabo — a szkoda — znamy prace naszych radzieckich kolegów z okresu do 1939 r., ponieważ należeliśmy w tym czasie do państw, które w interesie imperializmu odcieły się kompletnie od twórczej myśli rewolucyjnego państwa radzieckiego. Nie były nam dostępne prace radzieckie z okresu 1939—45 r. z powodu tragedii, którą nasze państwo przeszło; za okres zaś 1945—49 i lata następne mamy winić tylko siebie samych.

Prac, z którymi należałoby się zapoznać, nabierało się mnóstwo. Dla przykładu zacytujemy pracę A. I. Zasławskiego, która pozwoliła zastosować w przemyśle metodę otrzymywania chlorku baru wykorzystując reakcję:



Reakcja ta w najbliższej przyszłości stanie się b. ciekawa i dla nas z tego względu, że może pozwolić na wykorzystanie

odpadowego chlorku magnezu przy przerobieniu kłodawskich soli potasowych i otrzymanie równocześnie trzech wartościowych produktów: chlorku barowego, wodorotlenku magnezu i siarkowodoru.

Reakcja ta — jak podaje Pozin — nie mogła znaleźć zastosowania w przemyśle ze względu na trudności osiadczenia, filtrowania i przemysławiania koloidalnego wodorotlenku magnezu. Wszelkie wysiłki niemieckich chemików nie dały żadnych wyników i wywnioskowano, że metody nie da się zastosować w skali przemysłowej. Natomiast uczeni radzieccy, a mianowicie A. I. Zasławski i inni w oparciu o nowoczesne poglądy fizykochemiczne rozwiązyli pomyślnie to zagadnienie.

Inna jeszcze refleksja nasunęła się nam przy studiowaniu dzieła Pozina. Dotychczas tak mało ogłosiliśmy drukiem z tego co wniesliśmy do postępu technicznego w dziedzinie przemysłu soli nieorganicznych. Autor polski, który by próbował do swej pracy włączyć oryginalny polski dorobek w dziedzinie technologii soli nieorganicznych, natknąłby się na poważne trudności, gdyż publikacji na ten temat w „Przemyśle Chemicznym” jest bardzo mało. Dorobek nasz jest co prawda skromny, zwłaszcza w porównaniu z osiągnięciami naszych kolegów z ZSRR, niemniej jednak cały szereg wyników domaga się ogłoszenia drukiem.

Dla przykładu wyliczymy tylko kilka typowych oryginalnych przyczynków polskich z dziedziny chemii nieorganicznej, prace nad opanowaniem technologii produkcji precypitatu w skali przemysłowej, termofosfaty sodowe i bezsodowe, prace nad przygotowywaniem arsenianu wapnia metodą termiczną, otrzymywania siarczynu sodu metodą suchą, kwas fosforowy (metoda ekstrakcji i termiczna), dehydratacja soli glaubejskiej przy pomocy palnika murnikowego, otrzymywanie chlorku baru przez ługowanie siarczynu baru chlorkiem wapnia itd.

Problematyka omawiana przez Pozina mocno nas interesuje, gdyż problematyką tą żyją i żyć będą w najbliższych latach twórcy polskiego wielkiego przemysłu chemii nieorganicznej.

Autor na wstępie zaznacza, że klasyfikację soli nieorganicznych ułożył w porządku podjętym względami metodycznymi. Kolejność opisów procesów produkcyjnych soli nieorganicznych nie jest oczywiście istotna. W zależności od zainteresowania można zacząć studiować dzieło Pozina od końca czy od środka. Wszystkie poruszone problemy, a zwłaszcza przejrzyste opisy fizykochemiczne procesów dużo wnoszą do naszych warsztatów pracy, czy to do laboratorium badawczego lub do jednostki produkcyjnej. Radzieccy uczeni mają wspaniałe osiągnięcia w rozwiązywaniu niezmierznie trudnego problemu odwadniania siarczynu sodowego.

ZSRR posiada jedno z najbogatszych w świecie złóż naturalnego siarczynu sodowego w postaci osadów z solanek wielu jezior na Syberii, w Kazachstanie i Azji środkowej. Największe na świecie złoża siarczynu sodowego (mirabilitu) znajdują się w zatoce Karu-Bogaz na wschodnim brzegu Morza Kaspijskiego.

Można przeprowadzić analogię między pracami uczonych radzieckich a pracami chemików z NRD, którzy z podobną pasją i powodzeniem rozwiązyali zagadnienia użytkowania olbrzymich ilości odpadowego kizerytu. U nas zagadnienie soli glaubejskiej występuje w skali znacznie mniejszej, nie mniej jednak, w związku z dalszymi perspektywami rozwoju przemysłu włókien sztucznych, musimy z uwagą śledzić wszelkie badania mające na celu zwaloryzowanie odpadowej soli. W pracy Pozina znajdziemy zresztą wiele, bardzo wiele rozdziałów, które nas bezpośrednio interesują. Wspomnijmy problem produkcji cyjanoków. Sprawa bazy surowcowej i metody produkcji cyjanowodoru, który w związku z rozwojem produkcji kauczuków, mas plastycznych i włókien sztucznych stał się problemem dużej wagi, były u nas przedmiotem długotrwałej dyskusji. Dyskusja ta zakończyła się jak widzimy zgodnie ze stanowiskiem Pozina: „W pierwszym okresie rozwoju (do końca ubiegłego stulecia) pisał Pozin str. 533 — produkcja cyjanoków polegała prawie wyłącznie na przeróbce odpadków zwierzęcych i roślinnych. Później coraz większego znaczenia nabierały metody syntetyczne polegające na łączeniu amoniaku i azotu z powietrzem, jak i metody opierające się na przeróbce odpadków przemysłu koksochemicznego itd.

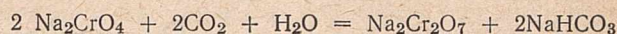
Obecnie największe ilości cyjanoków otrzymuje się przy przeróbce cyjanamidu wapniowego.”

Analizując przedstawia się sprawa wyboru metody produkcji arsenianu wapnia. Problem ten po dłuższej dyskusji rozwiązano, jak się okazuje zgodnie z tym, co pisze Pozin.

Po opisanu — dla pamięci — metod termicznych proponowanych przez E. E. Bricke, I. W. Golicyna, B. B. Hiskorna i L.

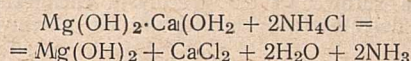
Galynkiera, autor stwierdza, że (str. 509) „z opisanych sposobów produkcji arsenianu wapniowego znaczenie przemysłowe mają obecnie sposoby oparte na utlenianiu As_2O_3 w zawiesinie wodnej. Sposób utleniania chlorem jest mniej praktyczny pod względem gospodarczym i w ZSRR nie stosuje się go. Utlenienie tlenem powietrza jest szeroko stosowane w przemyśle, lecz ten (zasadowy) sposób jest mniej racjonalny niż sposób z użyciem HNO_3 i prawdopodobnie będzie zastąpiony przez ten ostatni”.

Na specjalną uwagę zasługuje rozdział o fizykochemicznych podstawach przeprowadzenia chromianów w dwuchromiany. Metoda stosowania u nas przy pomocy kwasu siarkowego daje mało wartościowy odpadek w postaci zanieczyszczonej soli glaubejskiej. Z innych metod na największą uwagę zdaniem Pozina zasługuje metoda z kwasem węglowym:



Wiemy, że metodę tę stosuje się z powodzeniem w Niemieckiej Republice Demokratycznej, produkując z zrozumiałych względów zamiast $Na_2Cr_2O_7$ sól potasową.

W związku z perspektywami rozszerzenia przemysłu dwuchromianów w Polsce, pogłębienie metody tej jest dla nas problemem ważnym. Omawiając związki magnezu Pozin twierdzi, że w jednym z zagranicznych zakładów produkcji sody metodą amoniakalną (autor nie podaje bliższych danych) zastosowano metodę otrzymania magnezu z dolomitu wykorzystując reakcję:



Jak wynika z równania $Mg(OH)_2$ nie ulega zmianie. Tak również podaje Pozin. W rzeczywistości jednak reakcja jest bardziej skomplikowana, aczkolwiek w ostateczności otrzymuje się $Mg(OH)_2$. Reakcja ta była przedmiotem naszych badań i wykazaliśmy, że $Mg(OH)_2$ bierze częściowo udział w reakcji. $Mg(OH)_2$ reaguje o wiele wolniej z solami amonowymi aniżeli $Ca(OH)_2$, a utworzony chlorek magnezu reaguje z nadmiarem $Ca(OH)_2$:



O ile nam wiadomo, zastąpienie wapnia palonego przez prażony dolomit w procesie Solvaya nigdzie nie znalazło zastosowania. Wymagałoby to bowiem nie tylko pewnych modyfikacji technologicznych ale poza tym (o czym Pozin mówi) dolomity są przeważnie w znacznym stopniu zanieczyszczone krzemionką, żelazem i glinem, a zanieczyszczenia te koncentrują się w otrzymanym tlenku magnezu.

Dlatego też reakcja aczkolwiek bardzo atrakcyjna, szczególnie dla krajów ubogich w magnezyt, wciąż czeka na rozwiązanie w skali przemysłowej.

Dla ZSRR, który posiada największe w świecie zasoby magnezytowe, ten problem jest w ogóle nieaktualny.

Zagadnienia poruszane w książce Pozin przedstawia w sposób jasny i przejrzysty, co między innymi ułatwiło pracę tłumaczy.

Tłumacze na ogół wywiązali się ze swego zadania nie najgorzej, nie obeszło się niestety bez pokrzywdzenia autora i czytelnika.

Zdaniem naszym niewłaściwie użyto w tytule terminu „mineralnych” zamiast „nieorganicznych”.

Otrzymanym przez strącenie siarczynu barowego nosi nazwę na całym świecie blanc fixe. Tak go nazywamy u nas, tak też nazywa go Pozin.

Dlaczego tłumacze woleli posłużyć się terminem „biel baryta”? Opisując produkcję kwasu solnego z soli kuchennej i kwasu siarkowego Pozin uważa, że „stężenie HCl w otrzymanym gazie było niskie” (do 15%). W tłumaczeniu polskim brzmi to „w otrzymanym gazie stężenie HCl jest niewielkie” (str. 210). Wydaje nam się, że taka licentia poetica jest niedopuszczalna. Nieco dalej (str. 211) w opisie pieca mechanicznego znajdujemy takie zdanie: „nad muflą i pod muflą przechodzą przewody do gazów spienionych” — (?)

Mówiąc o dwóch gatunkach precypitatu (str. 376) tłumacz ni stąd ni zowąd pomieszał precypitat z superfosfatem. To samo zresztą robi w rozdziale o macie fosforowej, co prowadzi do tak absurdalnie brzmiącego zdania (str. 378): „superfosfat powinien być tak drobno zmieszany — by na sicie o 80 oczkach na 1 cm² (przekrój otworów 0,175 mm) nie pozostawało więcej niż 20%”.

W ogólnym wzorze apatytów (str. 377) $Ca_{10}R_2(PO_4)_6$ podano, że R = F albo OH, opuszczono zaś Cl.

Nie wiadomo kogo bardziej winić za tego rodzaju usterki, czy korektora, czy tłumacza; w każdym razie wydaje się nam, że należało staranniej potraktować i Pozina i 2000 z górą czytelników, dla których dzieło jest przeznaczone.

M. Axt.

LISTY DO REDAKCJI

W sprawie sprostowania omyłki

W numerze 1 „Przemysłu Chemicznego” z roku 1954 w Kronice wkraśl się błąd, a mianowicie:

Na stronie 57, w szpalcie 2, w wierszu 14 od dołu, powinno być — „Dnia 17.10. ub. r.” oraz w wierszach 7 i 8 od dołu — „Instytutu Ekonomiki i Organizacji Przemysłu, Zakład Przemysłu Chemicznego”.

Na stronie 58, w szpalcie 1, w wierszach 9 i 10, przedstawiciel Instytutu Ekonomiki i Organizacji Przemysłu, Zakładu Przemysłu Chemicznego”.

Instytut Ekonomiki i Organizacji, Zakład Przemysłu Chemicznego

Przegląd czasopism

„Przegląd Techniczny” Nr 2 1954 r.

M. Backer w artykule pt. „Nowe tworzywa” omawia znaczenie tworzyw sztucznych jako materiału konstrukcyjnego dla aparatów i urządzeń.

„Przegląd Geologiczny” Nr 1—2 styczeń—luty 1954 r.

W artykule pt. „Surowce przemysłu chemicznego” A. Jeliński, A. Morawiecki i St. Pawłowski dochodzą do wniosku, że krajowa baza surowcowa dla przemysłu chemicznego nie jest geologicznie dostatecznie zbadana, ani też przemysłowo wykorzystana.

„Przegląd Górniczy” Nr 1 styczeń 1954 r.

A. Grossman i B. Kalinowski omawiają „Nowe możliwości poprawy jakości koksu”. Niedobór węgla koksujących wskazuje na konieczność scharakteryzowania zasobów węgla pod względem petrograficznym, na co już zwracali uwagę przed dwudziestu laty Świętosławski, Roga i Chorąży.

„Hutnik” Nr 2 1954

(Biuletyn Informacyjny Instytutów Ministerstwa Hutnictwa Nr 2) R. Wacykiewicz — „Porównanie metod oznaczania krzemionki w kwarcytach i wyrobach krzemionkowych”. Po przeprowadzeniu studium krytycznego pięciu metod oznaczania krzemionki autor dochodzi do wniosku, że najkorzystniejszą jest metoda kwasu fluorowodorowego z azotowym.

„Życie Gospodarcze” Nr 1 (204), 1954 r.

T. Gorzkowski w niekompletnym reportażu pt. Z Zakładów Przemysłu Barwników „Boruta” opisuje walkę załogi o wykonanie planu w r. 1953.

„Życie Gospodarcze” Nr 2 (205), 1954 r.

A. Golde w artykule pt. „Perspektywy poprawy jakości włókna sztucznego” przedstawia pierwsze osiągnięcia planu poprawy jakości w Tomaszowskich Zakładach Włókien Sztucznych.

„Ekonomika i Organizacja Pracy” Nr 1 styczeń 1954 r.

J. Zajdzikowska z Zakładu Przemysłu Chemicznego IEOP w artykule pt. „Planowanie wykonawcze w przemyśle chemicznym” podaje wyniki studiów z obserwacji poczynionych w Zakładach Azotowych im. P. Findera w Chorzowie. W tym samym numerze znajdujemy referat L. Zielińskiego pt. „Przodujące metody pracy jako czynnik podniesienia wyników ekonomicznych działalności przedsiębiorstwa”. Referat ten wygłoszony był w Stalinogrodzie w dniu 17 października 1953 r. na ogólnokrajowym zjeździe pracowników przemysłu chemicznego stosujących nowatorskie metody pracy.

„Problemy” Nr 1 — 1954 r. — umieszczają reportaż M. Kowalewskiego o Kędzierzynie pt. „Kombinat Wielkiej Chemii”.

M. A.

Z I Narady Podkomisji Aparatury Pomiarowej w Gliwicach

W dn. 10.12. ub. r. odbyła się w Gliwicach w lokalu NOT pierwsza ogólnochemiczna Narada dyskusyjna, zorganizowana przez Podkomisję Aparatury Pomiarowej SITPChem, przy współudziale NOT, Oddział Gliwice.

W naradzie wzięło udział ok. 50 uczestników, reprezentujących prawie wszystkie gałęzie przemysłu.

Naradę zagał przewodniczący Podkomisji kol. mgr inż. Szymusik, witając zebranych i wypuklając ważność zagadnienia właściwej gospodarki pomiarowej na zakładzie.

Aparatura pomiarowa jest niezmiernie cennym narzędziem w ręku ruchowców, czy to w walce o bezpieczeństwo pracy, czy w walce o obniżkę kosztów produkcji i norm zużycia.

Aparatura rejestrująca pozwala uchwycić dokładnie przebieg procesu, stwierdzić rzetelność obsługi, wynagrodzić sumiennemu robotnikowi specjalną premią, pozwala przy wnikliwej analizie na wprowadzanie różnych ulepszeń, na zmianę parametrów w kierunku jak najlepszego prowadzenia reakcji dla otrzymania optymalnej wydajności.

Należy jaknajostrożniej zwalczać błędne, ale bardzo powszechne mniemanie, jakoby aparatura pomiarowa służyła tylko do kontrolowania pracowników. Aparatura kontrolno-pomiarowa służy w pierwszym rzędzie robotnikowi obsługującemu aparat, służy kierownikowi działu, służy kierownikowi produkcji i naczelnemu inżynierowi.

Dotychczasowe doświadczenia wykazały, że nie można aparatury pomiarowej pozostawić dobrej woli kierowników oddziałów, czy mistrzów, którzy nie zawsze mają odpowiednie podejście do tych zagadnień.

Narada zorganizowana została celem umożliwienia MPChem zebrania materiału do wydania odpowiednich zarządzeń. Liczny udział Kolegów na Naradzie świadczy dobitnie o tym, że sprawa ta jest pierwszorzędnej wagi i leży na sercu wielu chemików.

Ze względu na to że, referat kol. mgr inż. Zarebskiego był drukowany w „Chemiku”, Naradę rozpoczęto koreferatem kol. mgr inż. Hellera. Koreferent uzupełnił wywody referenta, wskazując na konieczność wyodrębnienia warsztatu zegarmistrzowskiego, naprawy wag oraz na konieczność posiadania odpowiednio dużego magazynu części zamiennych i rezerwowych.

W dyskusji zabierali głos kol.: Zarebski — Biprochem, Heller — ZPA Tarnów, Krzetuski — Biprochem, Gęsiorowski — CZPNieorg, Olszewski, Paczosi — CZPBarwn., Kopr — ZPA Knurów, Piwowarczyk — Boruta, Waśko — Żarów, Krzyżanowski — ZChem Dwory, którzy przedstawili trudności, na jakie napotyka w swej praktyce.

Specjalne wypowiedzi absolwentów Oddz. Pom. Technikum Gliwickiego kol., kol. Krzyżanowskiego i Piwowarczyka nacechowane dużą znajomością tematu dały niejako przekrój najbardziej piekących zagadnień, na jakie napotyka pomiarowiec na Zakładzie.

Obszernie omawiana była zasadnicza sprawa organizacyjna komu powinien podlegać Oddział Pomiarowy. Ustalono, że Oddział ten powinien podlegać Naczelnemu Technikowi.

W dyskusji poruszono również sprawę własnego organu fachowego. Naradzie Podkomisja uzyskała możliwości zorganizowania w czasopiśmie „Chemik” kącika Pomiarowego (1,5—2 str.) i również zamieszczania w „Przemyśle Chemicznym” artykułów i wiadomości z zakresu techniki pomiarowej.

Do wiadomości uczestników Narady podano, że od 1.1.54 r. NOT wydaje nowe czasopismo: „Pomiary — Automatyka — Kontrola” o charakterze międzybranżowym.

W pracach Podkomisji brali między innymi udział przedstawiciele Ministerstwa w osobach mgr inż. Zawady, mgr inż. Dacko, mgr inż. Paśsia, mgr inż. Radlińskiego, co wskazuje na duży stopień zainteresowania Ministerstwa sprawą aparatury pomiarowej.

PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII

OPRACOWANY PRZEZ

OSRODEK DOKUMENTACJI PLACÓWEK NAUKOWO – BADAWCZYCH MPCHEM

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK V

WARSZAWA, MARZEC 1954

NR 3

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

71W 546.56—36:661.95:546.171.5 25 — 3,54

D'ans J., Mattner J. (Technisch-Chemisches Institut der Technischen Univ. Berlin-Charlottenburg): **Kataliza spowodowana obecnością wodorotlenku miedziowego w roztworach nadtlenku wodoru i kwasu nadoctowego, jak również przy otrzymywaniu hydrazyny metodą Raschiga, oraz jej uniknięcie przez dodatek wodorotlenku magnezowego.** „Katalysen durch Kupferhydroxyd bei Wasserstoffperoxyd und Acetpersäure-Lösungen sowie bei der Raschigschen Hydrazin Synthese und ihre Verhinderung durch Magnesiumhydroxyd.“ *Angew. Chem.*, t. 64, Nr 16, sier. 52, s. 448: A 4, 5 str., 3 wykr., 4 tabl., 19 poz. bibl. — Wykazano, że obecność wodorotlenku magnezu w roztworach zawierających ciężkie metale (specjalnie miedź) powoduje strącenie ich. Miedź np. działa katalitycznie w kierunku rozkładu nadtlenku wodoru, kwasu nadoctowego, przeszkadza w procesie otrzymywania hydrazyny metodą Raschiga sprzyjając ubocznym reakcjom. Dodatek wodorotlenku magnezu pozbawia miedź jej własności katalitycznych. Opisano doświadczenie przy stabilizacji roztworów nadtlenku wodoru za pomocą $\text{Hg}(\text{OH})_2$, przy hydrolizie kwasu nadoctowego, przy otrzymywaniu hydrazyny i bardzo czystej wody.

72W 620.191.2 25 — 3,54

Marle F.: **Jak Anglia prowadzi walkę z rdzą.** „Comment l'Angleterre conduit la lutte contre la rouille“. *Chimie et Ind.* t. 69, kw. 53, Nr 4, s. 726: A4, 5 str. — Organizacje walki z korozją (Komitet korozyjny, zależny od British Iron and Steel Research Association). Mechanizm korozji (stal, straty roczne), korozja pod wpływem powietrza i wody (przewody kanalizacyjne, korozja morska), korozja podziemna. Prowadzone badania i wyniki (szybkość korozji w powietrzu jest funkcją jego wilgotności, obróbki materiału, czasu ekspozycji: zmniejszenie korozji w wodzie przez dodatek chromu do stali). Omówiono stosowane powłoki ochronne.

73W 545.723 25 — 3,54

Urusowskaja L. G., Frank-Kamienieckij D. A. (Czornorieczenskiej chemiczkiej zawod im. M. I. Kalinina): **Katalityczny analizator gazowy dla mieszaniny amoniakalno-powietrznej.** „Katalityczeskij gazoanalizator dla ammiaczno-wozdušnoji smiesi“. *Zawod. Łab.*, t. 14, Nr 1, stycz. 48, s. 12; B5, 4,5 str., 1 fot., 4 rys., 1 wykr., 3 poz. bibl. — Proces katalitycznego utleniania amoniaku kontroluje się w fabrykach wyłącznie wskazaniami termopary, mierzącej temperaturę gazów po wyjściu ze strefy kontaktowej. Zawartość amoniaku w mieszaninie gazowej stwierdza się raz na dobę metodą Reicha. W podanej pracy stwierdzono, zgodnie z teorią cieplnego układu niejednorodnych egzotermicznych reakcji, że przy dostatecznej szybkości gazu, rozgrzanie cienkiej platynowej nitki, na której zachodzi utlenienie amoniaku, jest proporcjonalne do stężenia amoniaku i równe teoretycznemu rozgrzaniu. Temperaturę nitki z dużą dokładnością oznacza się z oporu elektrycznego. Skonstruowano przyrząd, pozwalający w sposób ciągły automatycznie kontrolować skład mieszaniny powietrzno-amoniakalnej. Przyrząd stanowi katalityczny analizator gazowy oparty na pomiarze rozgrzewania katalizującej powierzchni. Przyrząd jest zaopatrzony w skalę, uwzględniającą zmiany stężenia amoniaku od 8 do 12%, przy czym podziałka odpowiada 0,1% amoniaku w mieszaninie.

74W 542.48:541.123.3.012.6 25 — 3,54

Litwinow N. D.: **Izotermiczna równowaga para-ciecz w układach trzech całkowicie miesających się cieczy. Izotermiczne frakcjonowane oddestylowywanie i suszenie.** „Izotermičeskoje rawnowiesje par-żidkosti w sistiemach i z trioch nieograniczenno rastworimych židkosti“. *Izotermičeskaja frakcionirowannaja otgonka i wysychanje*. *Z. fiz. Chim.* t. 27, Nr 1, stycz. 53, s. 41; B5, 9 str., 4 wykr., 2 tabl., 2 poz. bibl. — Artykuł teoretyczny, dotyczący możliwości przewidywania składu pary nad cieczą mieszaniną trójskładnikową podczas destylacji izobarycznej. Skład pary dla mieszaniny doskonalej można wyliczyć w każdym momencie destylacji przy pomocy dość skomplikowanego równania,

jeżeli są znane prężności cząstkowe par poszczególnych składników na początku destylacji.

75W 545.3 25 — 3,54

Czernichow Ju. A., Bolszakowa G. A. (Gosudarstwiennij institut riedkich i malych metalow.): **Elektroliza wewnętrzna z zastosowaniem warstewek ochronnych.** „Wnutriennij elektroliz s primienieniem zaszczytnych plonok“. *Zawod. Łab.*, t. 14, Nr 1, stycz. 48, s. 3; B5, 8,5 str., 1 rys., 6 tabl., 23 poz. bibl. — Stosując metodę elektrolizy wewnętrznej z zastosowaniem warstewek ochronnych z kolodium na anodzie, stwierdzono możliwość całkowitego wytrącenia stosunkowo dużych ilości (rzędu 100 mg) rtęci, srebra, miedzi, bizmutu, ołowiu, cyny, indu i kadmu, jak również molibdenu. Ostatni wytrąca się na katodzie w postaci tlenków. Metoda elektrolizy wewnętrznej z zastosowaniem warstewek ochronnych, zabezpieczając przed zjawiskiem cementacji na anodzie, wykazuje dużą prostotę i wszystkie zalety metod przeponowej i bezprzeponowej. Anody pokryte kolodium, są b. trwałe i mogą służyć do wielokrotnych oznaczeń. Przyrząd stanowi szeroka zlewka o pojemności 500 ml, platynowa elektroda siatkowa jako katoda i metalowa anoda w formie pałeczki o średnicy 10 mm. Podano warunki wytrącania metali; rodzaje metali stosowanych jako anody, środowisko, temperatura, czas trwania oznaczenia.

76W 547.26—118.541.623 25 — 3,54

Kabacznik M. J., Mastriukowa T. A.: **Przyczynek do teorii równowagi tautomerycznej. Komunikat 3. Zagadnienie pseudomerii. Budowa i własności dwualkilotiofosforinów.** „K teorii tautomier-nowo rawnowiesja. Soobszczenje 3. Wopros o psiewdomierji. Strojenje i swojstwa dialkilotiofosfitow“. *Izw. Akad. Nauk SSSR*, Nr 1, stycz. 53, s. 163; B5, 14 str., 2 tabl., 34 poz. bibl. — Rozpatrzono mechanizm przemian tautomerycznych z teoretycznego punktu widzenia oraz na przykładzie dwualkilotiofosforinów, które w roztworze wykazują obecność pięciwartościowego fosforu, w związkach z metalami obecność trójwartościowego fosforu: alkilowanie tych związków prowadzi do eterów kwasów alkilotiofosfinowych. Odrzucono teorię rezonansu.

III. CHEMIA ORGANICZNA

77W 547.826.1—233 25 — 3,54

Carboni S. (Pisa, Istituto di chimica farmaceutica dell' Università): **Badania w dziedzinie pirydyny. 1. Kwas 2-amino-5-nitronikotynowy.** „Ricerche nel campo della piridina. I. L'acido 2-amino-5-nitro-nicotino“. *Gazz. chim. ital.* t. 83, Nr 7/8, lip.-sierp. 53, s. 637; B5, 9,5 str., 20 poz. bibl. — Podano syntezę kwasu 2-nitroaminonikotynowego, kwasu 2-amino-5-nitro-nikotynowego, kwas 2-hydroksy-5-nitronikotynowego, kwasu 2-hydroksynikotynowego, 2-amino-5-nitropirydyny. Wykazano, że podany jako kwas 2-amino-5-nitronikotynowy związek otrzymany przez Ratha jest przypuszczalnie dwunitro-pirakrydonem. Udowodniono przez odbudowę do 2-amino-5-nitropirydyny, że otrzymany przez autora związek jest w istocie kwasem 2-amino-5-nitronikotynowym.

78W 547.564.4:547.551.2 25 — 3,54

Bory, Mentzer M. C. (Lab. de Chimie Biologique de la Faculté des Sciences de Lyon): **Nowe syntezы amin drugorzędowych.** „Nouvelles synthèses d'amines secondaires“. *Bull. Soc. chim. Fr.* 53, s. 814; A4, 2 str., 14 poz. bibl. — Stwierdzono, że przy pomocy wodoru glinowo-litowego lub borowodoru litu pewne aminy zostają zredukowane do amin drugorzędowych. Otrzymano N-metylo-o-anizydyne z N-formylo-o-anizydyne, N-etyloanilinę z acetanilidu, p-chloro-N-etyloanilinę i 2,4-dwuchloro-N-etyloanilinę z odpowiednich acetanilidów, N-metylo-o- i p-anizydyne z odpowiednich N-formyloanizydyne.

79W 547.419.5:547.558.5 25 — 3,54

Topczijew A. W., Namietkin N. S.: **Bezpośrednia synteza alkilo i arylohalogenosilanów.** „Priamoj sinzez alkil i arilgaloidsilanow“. *Z. obszcz. Chim.*, t. 23, nr 1, stycz., s. 76, B5, 8 str., 9 tabl. —

Chemia Organiczna

5 poz. bibl. — Opracowano metodę bezpośredniej syntezy metylobromosilanów i fenylobromosilanów wychodząc z bromku metylu względnie bromobenzenu i mieszaniny złożonej ze sproszkowanego krzemu (80%) i sproszkowanej miedzi (20%). Reakcje prowadzono w rurze ze szkła molibdenowego i ustalono, iż optymalną temp. reakcji dla metylobromosilanów jest 330–340°C, zaś dla fenylobromosilanów 410–420°C.

80W 541.651:547.548 25 — 3,54

Jagupolski L. M., Marienec M. S. (Instytut organiczkiej chemii Akademii Nauk Ukrainy SSR): **Reakcje soli czwartorzędowych heterocyklicznych zasad z aromatycznymi nitrochloro związkami**. „Wzajemodziałanie czterwartecznych solej gietierocikliczeskich osnowanij z aromaticzeskimi nitrochlorosojedinenijami”. Z. obszcz. Chim., t. 23, Nr 3, marz. 53, s. 481; B5, 7 str., 3 tabl., 7 poz. bibl. — Zsyntetyzowano 18 barwników w drodze kondensacji metylenowych zasad i soli czwartorzędowych heterocyklicznych zasad z aromatycznymi nitrochloro związkami. Stwierdzono, iż wprowadzenie w pierścień benzenowy elektrododatnich podstawników powoduje przesunięcie maksimum absorpcji barwnika w stronę fal długich, elektroujemnych podstawników — w stronę fal krótkich.

81W 547.419.1.07 25 — 3,54

Pudowik A. N. (Chimiczeskij institut im. A. E. Arbuzowa Kazanskowo filia Akademii Nauk SSSR): **Przylączanie kwasów dwualkilofoforawych do imin. Nowa metoda syntezy estrów kwasów aminofosfinowych**. „Prisojedinenije dialkilfosforistych kislot k iminam. Nowyj metod sintieza efrow aminofosfinowych kislot”. Dokl. Akad. Nauk SSSR., t. 83, Nr 6, kw. 52, s. 865; B5, 4 str., 5 poz. bibl. — Podano oryginalną metodę syntezy pochodnych estrów kwasów fosfinowych, polegającą na przylączeniu kwasu dwualkilofoforowego do nienasyconych elektrofilnych związków, a następnie zmydlaniu otrzymanych estrów.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

82W 546.621.04:547.831.7.09:545.8 25 — 3,54

Goon E., Petley J. E., Mc Mullen W. H., Wiberley S. E. (Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N. Y.): **Fluorymetryczne oznaczanie glinu. Zastosowanie 8-hydroksychinolinu**. „Fluorometric determination of aluminium. Use of 8-quinolinoline”. Anal. Chem., t. 25, Nr 4, kw. 53, s. 608; A4, 2,5 str., 2 wyk., 2 tabl., 11 poz. bibl. — Opracowano ilościową metodę oznaczania glinu za pomocą pomiaru fluorescencji jego związku z 8-hydroksychinoliną w roztworze chloroformowym. Metoda pozwala oznaczać zawartości 0-16 µg. glinu w 50 ml. chloroformowego roztworu. Metoda nadaje się do oznaczania zawartości glinu w stalach i brązach w ilościach poniżej 1%, po rozpuszczeniu próbki i oddzieleniu przeszkadzających metali na drodze elektrolizy z rżciową katodą. Roztwór do pomiaru wymaga pH=8,0 ± 1,5, jest trwały w czasie, nie zmienia się w granicach temperatur 10–40°C, Fe, Ti i V w ilościach równych zawartości glinu nie przeszkadzają. Podano dokładny sposób postępowania.

83W 545.82:547.233.0.04 25 — 3,54

Peser M., Poirier P. (Service Scientifique Roussel-Uclaf): **O wykrywaniu i oznaczaniu pierwszorzędowych amin alifatycznych przy pomocy barwnej reakcji**. „Sur la recherche et le dosage des amines aliphatiques primaires, par reaction colorée”. Bull. Soc. chim. Fr. Nr 7-8, lip.-sierp. 53, s. 759; A4, 2 str., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Stwierdzono, że pierwszorzędowe aminy alifatyczne w obecności analogicznych amin drugo- i trzeciorzędowych dają z roztworem chlorku p-nitro-fenylo-dwuazoniowego czerwone zabarwienie. Pomiar przeprowadza się na spektrofotometrze.

84W 546.135—3.04:545.171 25 — 3,54

Haight G. P. Jr. (Department of Chemistry, the George Washington University, Washington D. C.): **Oznaczanie chloranów i nadchloranów obok siebie**. „Determination of chlorate and perchlorate in the presence of one another”. Anal. Chem., t. 25, Nr 4, kw. 53, s. 642; A4, 2 str., 2 tabl., 7 poz. bibl. — Podano dokładny opis metody oznaczania chloranów i nadchloranów obecnych obok siebie albo osobno. Chlorany bez nadchloranów redukuje się amalgamowanym cynkiem w reduktorze Jonesa w obecności molibdenianów i oznacza powstałe chlorki. Chlorany w obecności nadchloranów redukuje się również amalgamowanym cynkiem bez molibdenianów. Nadchlorany same i po zredukowaniu i oznaczeniu chloranów redukuje się znanym nadmiarem

chlorków lub siarczanu cynawego, gotując w atmosferze azotu 30–40 minut. Następnie miareczkuje się nadmiar soli cynawej nadmanganianem również w atmosferze azotu.

85W 545.37 25 — 3,54

Korner K. F. (Physiol.-Chem. Abtlg. des Allg. Krankenhauses St. Georg, Hamburg): **Błąd miareczkowania**. „Der Titrierfehler”. Z. anal. Chemie, t. 138, Nr 2, 53, s. 111; A5, 3,5 str., 1 tabl. — Wyprowadzono zależność matematyczną procentowego błędu miareczkowania od normalności roztworu analizowanego i znanego oraz określono jego wielkość w przypadku miareczkowań potencjometrycznych i opartych na zmianie barwy.

86W 545.81:546.284.04 25 — 3,54

Thung-Whei Chow D., Robinson R. J. (Chemical and Oceanographic Laboratories, University of Washington, Seattle 5, Wash.): **Postacie krzemianów nadające się do oznaczeń kolorymetrycznych**. „Forms of silicate available for colorimetric determination”. Anal. Chem., t. 25, Nr 4, kw. 53, s. 646; A4, 2,5 str., 2 wyk., 5 tabl., 8 poz. bibl. — Zbadano możliwość oznaczania kolorymetrycznego (metodą z bieżącym molibdenowym) krzemionki w zależności od stosunku Na₂O : SiO₂. Stwierdzono, że całość SiO₂ oznacza się jeżeli stosunek ten jest większy niż 1 : 1. Jeżeli wynosi on między 1 : 1 i 1 : 2, to całość SiO₂ jest oznaczana tylko dla stężeń mniejszych niż 360 mg/l. Krzemionka zawarta w wodach morskich nawet dla stosunku Na₂O : SiO₂ większego niż 1 : 2 jest oznaczana kolorymetrycznie w całości. W tym przypadku nawet koloidalna krzemionka jest po pewnym czasie przeprowadzona w stan jonowy i możliwa do oznaczenia.

87W 545.2 25 — 3,54

Linde H. W., Rogers L. B., Hume D. N. (Department of Chemistry and Laboratory for Nuclear Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.): **Automatyczne miareczkowanie termometryczne**. „Automatic thermometric titrations”. Anal. Chem., t. 25, Nr 3, marz. 53, s. 404; A4, 4 str., 2 rys., 4 wyk., 4 tabl., 20 poz. bibl. — Opisano układ składający się z mostka dla czułego termometru oporowego, samopiszącego potencjometru i biurety o stałej szybkości przepływu. Układ rejestruje zmiany temperatury zachodzące w miarę dodawania płynu mianowanego. W punkcie równoważnikowym następuje załamanie krzywej. Metoda nadaje się do miareczkowań alkacymetrycznych i strąconych w dużym zakresie stężeń w środowisku wodnym i niewodnym, w emulsjach, ściekach. Dokładność oznaczeń dobra.

88W 545.2:547.233.04 25 — 3,54

Fritz J. S. (Iowa State College, Ames Iowa): **Różnicowe miareczkowanie amin**. „Differential titration of amines”. Anal. Chem., t. 25, Nr 3, marz. 53, s. 407; A4, 3,5 str., 10 wyk., 1 tabl., 13 poz. bibl. — Miareczkowanie w środowisku niewodnym. Stwierdzono, że zastosowanie acetonitrylu, jako rozpuszczalnika dla próbki i dwuosanu, jako rozpuszczalnika dla kwasu nadchlorowego, umożliwia oddzielne miareczkowanie poszczególnych amin w mieszaninie: amina alifatyczna — amina aromatyczna. Miareczkowanie przeprowadza się potencjometrycznie (elektrody szklana i kalomelowa), bądź wizualnie wobec dwu wskaźników eozyna Y i fiolet metylowy. Pierwszo i drugorzędowe aminy alifatyczne mogą być miareczkowane oddzielnie po dodaniu aldehydu salicylowego osłabiającego zasadowość amin pierwszorzędowych.

89W 546.284.04:545.83 25 — 3,54

Corey R. B., Jackson M. L. (University of Wisconsin, Madison, Wis.): **Analiza krzemianów szybką półmikrochemiczną metodą**. „Silicate analysis by a rapid semimicrochemical system”. Anal. Chem., t. 25, Nr 4, kw. 53, s. 624; A4, 4 str., 3 tabl., 1 rys., 10 poz. bibl. — Opracowano półmikrometodę oznaczania w krzemianach Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na i K. Zużywa się 2 próbki po 0,1 g. Jedną stapia się z Na₂CO₃ i oznacza SiO₂, TiO₂ i Al₂O₃ kolorymetrycznie oraz CaO + MgO wersenianem. W drugiej (też 0,1 g) po odparowaniu z HF i H₂SO₄ oznacza się Na i K — fotometrią płomieniową: Fe₂O₃, TiO₂ i Al₂O₃ kolorymetrycznie oraz Ca wersenianem wobec nureksydu i Mg wersenianem wobec czerni kw. eriochromowego E. T. 1 pracownik może zanalizować 8 próbek w ciągu jednego dnia. Podano szczegółowo aparaturę, odczynniki i bieg postępowania. Wyniki zgodne z wzorcowymi próbkami.

Chemia Analityczna

90W 545.727.3:547.314.2.04 25 — 3,54

Striżewskij I. I. (Institut awtogenicznej obrabotki mietallow): **Nowe metody oznaczania acetyleny w mieszaninach gazowych i powietrzu.** „Nowyje metody opriedielenja acetilena w gazowych smiesiach i wozduschie”. Zawod. Lab. t. 14, Nr 1, stycz. 48, s. 24; B5, 9,5 str., 2 rys., 38 poz. bibl. — Zestawienie, ocena i porównanie metod stosowanych do ilościowego oznaczania acetyleny za pomocą odczynników miedziowych, rtęciowych, azotowych, azotanu srebrowego oraz metod kolorymetrycznych i fotometrycznych. Podano ponadto metody pozwalające wykrywać wiązanie acetylenowe w dwupodstawionych związkach acetyleny, sposób identyfikacji dwuacetyleny w obecności acetyleny, metodę analizy mieszaniny składającej się z acetyleny oraz jedno i dwuwinyloacetyleny, metodę analizy wymienionej mieszaniny w powietrzu w obecności pary ksyleny i chlorobenzenu, metodę oznaczania jedno i dwualkiloacetyleny, zawierających 4 lub 5 atomów węgla, w obecności węglowodorów parafinowych, olefinowych lub dwuolefinowych.

V. CHEMIA BIOLOGICZNA

91W 546.41.04:546.46.04:543.9:616.1507 25 — 3,54

Kaufmann E. (Fabrikationsabteilung des Blutspendedienstes des Schweiz. Roten Kreuzes): **Nowa metoda oznaczania wapnia i magnezu w surowicy i płazmie.** „Über eine neue Methode zur Bestimmung von Kalzium und Magnesium in Serum und Plasma”. Schweiz. Apoth. Ztg. (Zürich), tyg., t. 90, Nr 44, list. 52, s. 797; B5, 4,5 str., 2 poz. bibl. — Jako substancję do oznaczania wapnia i magnezu w surowicy i płazmie używano aminokwasów z co najmniej dwiema resztami kwasowymi przy każdym azocie aminowym. Zastosowano kwas cyjanooctowy, kwas etylenodwuaminoocteroctowy oraz sól dwusodową kwasu etylenodwuaminoocteroctowego. Oznaczanie prowadzono, tworząc związki kompleksowe.

92W 615.5:577.159:547.587.12 25 — 3,54

Lormand Ch., Desbordes J., Bonet-Maury P. (Institut du Radium): **Mierzenie zdolności przenikania hialuronidazy, przy pomocy izotopu radioaktywnego.** Zastosowanie do p-aminosalicylanu sodu. „Mesure du pouvoir diffusant de l'hyaluronidase au moyen d'isotopes radio-actifs. Application au para-amino-salicylate de sodium”. Ann. pharm. franc. (Paris), mies., t. 10, Nr 3, marz. 52, s. 173; B5, 4,5 str., 4 wykr. — Podano dotychczasowe metody badania szybkości przenikania substancji do żywej tkanki. Do badania szybkości przenikania soli kwasu p-amino-salicylowego, pod wpływem enzymu — hialuronidazy, zastosowano sól radioaktywny 24 N. Stwierdzono zwiększenie przenikania podczas równoczesnego użycia hialuronidazy.

93W 577.174.5:547.96:577.12 25 — 3,54

Roberts S. (University of California, Los Angeles, California): **Wpływ kory nadnerczy na uruchamianie tkankowych rezerw białkowych.** „The influence of the adrenal cortex on the mobilization of tissue protein”. J. biol. Chem., t. 200, Nr 1, stycz. 53, s. 77; A5, 11,5 str., 7 rys., 41 poz. bibl. — Badania autorów wykazują, że działanie hormonów kory nadnerczy polega na uruchamianiu i regulacji przemieszczania tkankowych rezerw białkowych. Autorzy przypuszczają, że przemieszczanie zachodzi głównie w formie albuminy osocza. W związku z tym notowano wzrost lub obniżenie katabolizmu w różnych organach pod wpływem podawania hormonów kory nadnerczy.

94W 547.92:542.98 25 — 3,54

Camerino B., Alberti C., Vercelone A. (Milano Laboratori Sperimentali e di Recherche della Soc. An Farmaceutici Italia): **Dwuhydroksylowanie mikrobiologiczne progesteronu.** „Dihydrossilazione microbiologica del progesterone”. Gazz. chim. ital., t. 83, Nr 7-8, lip. sierp. 53, s. 684; B5, 8,5 str., 16 poz. bibl. — Podano progesteron mikrobiologicznemu utlenianiu przy pomocy *Mucor corymbifer* i otrzymano szereg pochodnych dwuhydroksylowych. Z wydajnością 20% wyizolowano 6 β, x-dwuhydroksyprogesteron i dwuhydroksyprogesteron o nieustalonych położeniach grup hydroksylowych.

95W 546.47:581.13:591.1.05 25 — 3,54

Chester C., Rolinson G. (Department of Botany, University of Nottingham): **Rola cynku w metabolizmie roślin.** „The role of zinc in plant metabolism”. Biol. Rev. (Cambridge), kwart., t. 26,

Nr 3, sierp. 51, s. 239; B5, 13 str., 79 poz. bibl. — Wykazano, że cynk jest niezbędnym pierwiastkiem do życia organizmów żywych. Omówiono jego rolę w metabolizmie u kilku roślin wyższych, u grzybów i zwierząt.

96W 577.16/18C 25 — 3,54

Gerszenowicz Z. S., Minkina A. J. (Nauczno-issledowatelskij biologiceskij institut Uniwersiteta, Rostow n/D): **Oddziaływanie wzajemne timiny i kwasu askorbinowego.** „Wzaimodiejstwie tiamina i askorbinowej kisloty”. Biochimija, t. 16, Nr 1, luty 51, s. 36; B5, 5 str., 5 wykr., 20 poz. bibl. — Przeprowadzono badania nad wpływem timiny na utlenianie kwasu askorbinowego. W doświadczeniach z roztworem wodnym, jak również w obecności jonów miedzi, które są potężnym katalizatorem utleniania, tiamina (Witamina B₁) okazała się stabilizatorem, wstrzymującym utlenianie kwasu askorbinowego w stadium jego przemiany w kwas dehydroaskorbinowy. Uważa się, że stabilizacja ta wywołana jest specyficzną rolą grupy aminowej, występującej w pierścieniu pirymidynowym timiny.

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

A. Kwasy, zasady, sole, chemikalia

97W 66.074.395 25 — 3,54

Maffezzoni U.: **Produkcja cyjanowodoru z metanu, amoniaku i powietrza.** „La fabrication de l'acide cyanhydrique a partir du methane, de l'ammoniac et de l'air”. Chimie et Ind., t. 69, maj 53, Nr 5, s. 842; A4, 5,5 str., 8 fot., 1 rys., 2 wykr., 9 poz. bibl. — Omówiono teorię reakcji $\text{NH}_3 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{HCN} + 3\text{H}_2$, obliczono stałą reakcji na podstawie spadku energii swobodnej i zmian entalpii układu. Na podstawie wykresu wyznaczono minim. temperaturę reakcji. Jako kontakty stosowano Pt, Pt.Rh 5%, Pt.Rh 10% w postaci siatki oraz platynę osadzoną na nośnikach tlenkowych. Podano uzyskane wydajności. Przedyskutowano trwałość kontaktów siatkowych.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

B. Przerób produktów suchej destylacji

98W 662.74 25 — 3,54

Ferrero P. (Société Carbochimique): **Gaz z węgla kamiennego jako surowiec przemysłu chemicznego.** „Le gaz de houille matière premiere pour l'industrie chimique”. Chimie et Ind. t. 69, czerw. 53, Nr 6, s. 1033; A4, 10 str., 1 rys., 4 wykr., 3 tabl., 12 poz. bibl. — Przy produkcji wodoru z gazu otrzymuje się jako produkty uboczne metan, etan, etylen i inne węglowodory. Największe znaczenie posiadają dwa pierwsze. Ilość etyleny można zwiększyć na drodze termicznej z etanu. Omówiono ten proces, jak również chemię etyleny oraz syntezy: tlenku etyleny, glikolów etylenowych, etanoloamin i innych pochodnych. Podano również przerób metanu na wartościowsze produkty (gaz do syntezy, dodatek do gazu koksowniczego, cyjanowodor, pochodne chlorowe itd.).

C. Masy plastyczne, gumy

99W 678.77:679.567.1.02:p.678.674.074 25 — 3,54

Popper Fr.: **„Vulcollan” — nowy kauczuk poliestrowy.** „Vulcollan — the new polyester rubber”. Rubb. Age, t. 72, Nr 1, kw. 53, s. 81; A4, 3 str., 3 rys., 6 poz. bibl. — Podano wykaz prac, które doprowadziły do otrzymania w Niemczech nowego typu kauczuku, występującego pod nazwą „Vulcollan”. Omówiono szczegółowo syntezę „Vulcollanu”, która obejmuje 3 procesy: 1) otrzymanie liniowego poliesteru przez kondensację alkoholi dwuwodorotlenowych (np. glikolu) z dwukarboksylowymi kwasami (np. adypinowym), 2) wbudowanie do poliesteru wiązań poprzecznych przez reakcję z dwuizocyjanianem, 3) końcowe utwardzenie poliesteru przez dodanie wody, glikolu, dwuaminy lub dwuizocyjanianu. Podano koszty produkcji „Vulcollanu” i omówiono właściwości nowego kauczuku, z których na wyróżnienie zasługuje duża odporność na ścieranie, utlenianie i starzenie, zdolność niepęcznienia w oleju i benzenie, duża odporność na rozzerwanie i dobra elastyczność.

100W 678.113.2:546.47—31; p.678.4.031:678.021.122 25 — 3,54

Jones H. C., Klamann C. A. (New Jersey Zinc Co. Palmerton, Pa): **Tlenek cynku w lateksie. II. Wpływ tlenku cynku na trwałość koloidu.** „Zinc oxide in latex. II. The influence of zinc oxide

Technologia Organiczna

on colloidal stability". Rubb. Age, t. 73, Nr 1, kw. 53, s. 63; A4, 7 str., 4 wykr., 9 tabl., 8 poz. bibl. — Omówiono własności lateksu, jego budowę. Podano wyniki badań nad trwałością samego lateksu i lateksu z dodatkiem tlenku cynku. Badania prowadzono w środowisku alkalicznym. Jako miernik chemicznej trwałości lateksu przyjęto zmiany jego lepkości. Stwierdzono, że dodatek tlenku cynku wpływa ujemnie na trwałość chemiczną lateksu. Stwierdzono, że sposób utleniania cynku na tlenek wywiera duży wpływ na rozpuszczalność ZnO i z kolei na trwałość lateksu a dodatek soli amonowych do tlenku cynku powoduje szybkie zmniejszenie trwałości lateksu.

101W 676.489.3:679.57; p.678.489.3:678.7—498.036.2 25 — 3,54

Muhlstepp W. (Schkopau): **Impregnacja papieru i tektury dyspersjami z tworzyw sztucznych.** „Imprägnierung von Papier und Pappe mit Kunststoffdispersionen". Chem. Tech., t. 4, Nr 4, kw. 52, s. 181; A4, 2,5 str. — Omówiono potrzebę impregnacji papieru i tektury do pakowania środków żywnościowych, smarów itp. oraz wymagania stawiane tym artykułom. Podano krytyczny przegląd różnych środków impregnacyjnych ze specjalnym uwzględnieniem dyspersji polioctanu winylu, polistyrenu, kopolimerów butadienu i chlorku winylu, a także chlorowanego kauczuku. Autor wyróżnia specjalnie dwa typy kopolimerów: Butadien-styren: Igetex S 3 (35% styrenu) i Igetex SS (50% styrenu), dające dobre filmy, odporne na różne węglowodory i wodę, po wulkanizacji. Trzecim dobrym typem jest Vinitex L 50 kopolimer chlorku winylu i winylidenu, dający elastyczny film, odporny na wodę, słabe kwasy i zasady. Autor poruszył szereg problemów technologicznych i ekonomicznych samej impregnacji.

102W 679.574.121:679.574.126:541.24.08 25 — 3,54

Fuchs O. (Frankfurt/ Main-Höchst Farbwerke, Höchst): **Frakcjonowanie wielkich polimerów metodą rozpuszczania.** „Die Fraktionierung von Hochpolymeren nach dem Löseverfahren". Makromol. Chem. t. 7, Nr 3, stycz. 52, s. 259; A5, 11 str., 1 rys., 9 wykr. — Opracowano prostą i szybką, nie wymagającą wielkiej ilości substancji, metodę frakcjonowania wielkich polimerów. Metoda polega na stopniowym rozpuszczaniu błony z badanej substancji w specjalnym aparacie b. prostej konstrukcji. Wyniki oznaczeń za pomocą tej metody są zgodne z otrzymanymi metodami frakcjonowania przez wytrącanie oraz frakcjonowania parą rozpuszczalników. Do badań użyto polioctanu winylu i polialkohol winylowy. Podano pośrednią metodę oznaczania stopnia polimeryzacji polialkoholu winylowego.

103W 679.5:667.034.2 25 — 3,54

Evans J. G., Landells G.: **Syntetyczne polimery, używane do wykończania tkanin.** „Synthetic polymers in textile finishing". Plastics Inst. Franc., (London), t. 21, Nr 43, stycz. 53, s. 63; A5, 17 str., 11 poz. bibl. — Omówiono wymagania stawiane syntetycznym polimerom, używanym w przemyśle włókienniczym. Podano mechanizm procesu, zachodzącego między formaldehydem, a włóknem celulozowym (sztuczny jedwab). Omówiono zastosowanie produktów kondensacji formaldehydu z mocznikiem, jako środków zapobiegających gnieniu tkanin i związków metylo melaminowych, oraz żywic ketonowo-aldehydowych (kondensowanych w środowisku alkalicznym), jako środków zapobiegających kurczeniu się materiałów i zwiększających ich trwałość. Wymieniono inne zastosowania syntetycznych żywic w dziedzinie ulepszania własności tkanin. Przedyskutowano teoretycznie możliwości procesów chemicznych między polimerami, a włóknem celulozowym. Wskazano na wielką przyszłość silikonów, jako środków do otrzymywania elastycznych nieprzemakalnych materiałów. Omówiono zastosowanie polimerów addycyjnych (polichlorek winylu, polioctan winylu, polialkohol winylowy, polietylen i inne) w dziedzinie ulepszenia własności tkanin i podkreślono specjalną rolę jaką odgrywa polimer winylo-pirolidonu przy barwieniu włókien.

104W 679.5.053.8; p.678.5/8:678.057.74 25 — 3,54

Colin R.: **Kilka rozważań na temat wtryskarek.** „Quelques considerations sur les machines a injection". Industr. Plastiques-mod. (Paris), mies., t. 4, Nr 6, czerw. 52, s. 30; A4, 4 str., 4 rys., 5 fot. — Dokonano krytycznej analizy urządzeń do formowania wtryskowego mas termoplastycznych z punktu widzenia ogrzewania. Omówiono kształt i wymiary cylindra, wprowadzenie dla lepszego ogrzewania „torpedo", sprzężenie wtryskarki z wytłaczarką dla wstępnego uplastycznienia. C. dalszy nastąpi.

105W 678.771.24:620.193.22:661.666.4 25 — 3,54
p.678.762.2:678.019.32/33:678.046.2

Kuzminskij A. S., Lubezanskaja L. J., Chitrowa N. G., (Nauczno-issledowatel'skij instytut rieżinowej promyslnosti): **Wpływ sadzy na procesy utleniania w kauczukach i gumach.** „Wlijanie saż na razvitie oksidatit'nych processow w kauczukach i rieżinach". Dokl. Akad. Nauk SSSR, Nr 82, Nr 1, stycz. 52, s. 121; B5, 3 str., 4 wykr. 6 poz. bibl. — Zbadano wpływ sadzy na kinetykę utleniania kauczuku butadienowego. Stwierdzono, że dodatek sadzy w ilości 10—50% wpływa hamująco na reakcję utleniania i zmniejsza w znacznym stopniu ilość pochłanianego przez gumę tlenu.

106W 679.574.1:542.952.6:543.86:547.391.3.26 25-3,54
p.678.744.33.012

Bauer W.: **Szybka metoda określania zupełności polimeryzacji metakrylanów.** „Schnellmethode zur Bestimmung der Vollständigkeit der Polymerisation von Methakrylharzen". Kunststoffe, t. 40, Nr 3, marz. 50, s. 94; A4, 0,5 str. — Podano metodę wykrywania resztek niespolimeryzowanego monomeru w polimetakrylanach. Polega ona na zanurzeniu próbki w ogrzanej łaźni glicerynowej. Występowanie na powierzchni próbki pęcherzy w ciągu 30 sekund świadczy o niedostatecznej polimeryzacji.

107W 668.395:678.771.24; 25-3,54
p.668.395:678.762.2

Voigt P. (Halle): **Klej z tworzywa jako element łączący.** „Kunststoffkleber als Verbindungselement". Chem. Tech., t. 4, kw. 52, s. 177; A4, 4,5 str., 8 fot., 2 rys., 3 tabl. — Sprecyzowano ogólne wymagania stawiane klejom. Opisano klej butadienowy o nazwie „Plastikator 32" podając recepturę, warunki wulkanizacji, sposób klejenia i metodę badań wytrzymałości. Klej ten dał dobre wyniki przy łączeniu metali, stopów, bakelitu, materiałów ceramicznych, tektury itp. Podano przykłady reperacji różnych części maszyn i przedmiotów opisanym klejem.

108W 679.5.06:538.74:687.052:676.05 25-3,54
p.678.5/8.067

Albrecht K.: **Tworzywa prasowane do budowy części maszyn.** „Presstoffe für Maschinenbau — Elemente". Chem. Techn., t. 4, Nr 8, sierp. 52, s. 381; A4, 1 str. — Omówiono na przykładach zastosowanie tego typu tworzyw do budowy maszyn, poruszając zagadnienie tolerancji wymiarów i techniki formowania. Jako przykłady podano: kompaszy okrętowe, maszyny do szycia i maszyny włókiennicze.

VII. F. Farby i lakiery

109W 667.722/723 25-3,54

Silikony dla przemysłu lakierniczego. „Silikone für die Lackindustrie." Farbe u. Lack (Hannover), mies., t. 58, Nr 1, stycz. 52, s. 20; A4, 33 wiersze, 1 poz. bibl. Silikony mają wielostronne zastosowanie przy produkcji lakierów, bądź w samym procesie wytwarzania lakieru, bądź celem nadania pożądanych własności lub zapobieżenia występowaniu pewnych wad w produkcie gotowym. Podano przykłady.



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 Instytutów MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G” — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.

Przegląd Techniczny — organ główny Naczelnej Organizacji Technicznej. — Nr 3/54 zawiera następujące artykuły:

- Ku czci II Zjazdu Polskiej Zjednoczonej Partii Robotniczej.
- Wzmocnić rolę nauki w rozwoju polskiej metalurgii — min. inż. I Borejdo.
- O rozwój twórczej krytyki piśmiennictwa technicznego — inż. J. W. Czarnowski.
- Technika polska okresu Odrodzenia — dr J. Pazdur.
- Skrawanie szybkościowe i skrawanie narzędziami typu Kolesowa — prof. inż. J. Kaczmarek.
- Nowoczesne metody określania stopnia zanieczyszczenia powietrza i gazów w ośrodkach przemysłowych — inż. W. Pieślak.

- Szybkościowa metoda wiercenia obrotowego w polskim przemyśle naftowym — inż. Z. Turkowski.
- Higiena produkcji w przemyśle spożywczym — inż. W. Plewko.
- Ogólnokrajowa konferencja planowania i rozrachunku wewnętrzzakładowego — dr inż. Z. Zbichorski.
- Uwagi pracownika przemysłu na tle obrad nad sprawami organizacji przedsiębiorstwa — W. Laskowski.

Nowiny techniczne z prasy zagranicznej. Wolna Trybuna. Sprawy organizacyjne NOT i stowarzyszeń. Krytyka i bibliografia. Biuletyn CIDNT. Przegląd Dokumentacyjny Zagadnień Dokumentacji. Biuletyn GUM.

Cenne maszyny i użytki oczekują nabywców

Przedsiębiorstwo Demontażu Wraków w Gdyni, ul. Węglowa 1 (tel. 39-77), po dwuletniej działalności posiada szereg bardzo cennych obiektów do zbycia.

Z rozbioru wraków „Gneisenau“, kilku małych statków handlowych i łodzi podwodnych uzbierało się mnóstwo wartościowych obiektów, których jeszcze nie udało się zbyć. Około 1.500 ton maszyn, sprzętu okrętowego i armatury rozproszono wśród licznych zakładów przemysłowych. Przedsiębiorstwo posiada w tej chwili:

4 silniki Diesla MAN od 250 — 400 KM,

5 turbin parowych z generatorami prądu stałego po 400 — 600 KM; turbinę parową 10.000 KM ze statku w bardzo dobrym stanie,

5 wentylatorów z napędem turbinowym 400 KM,

1 agregat DEUTZA (mały),

kilkanaście kotłów okrętowych wodno i ogniorurkowych,

1 małą sprężarkę na 200 at,

kilkadziesiąt butli do sprężonego powietrza — dużych rozmiarów,

kilkadziesiąt węzownic stalowych do podgrzewania ropy,

duży wybór pomp zenzowych, przewalowych z napędem turbinowym lub elektrycznym, pompy ropowe, pompy WHORTINGTONA, pompy do smarów,

kilkadziesiąt drzwi stalowych, hermetycznych różnych rozmiarów nadających do schronów lub pomieszczeń, jak skarbce, zbiory dokumentów itp.,

zespół ciężkiej armatury stalowej dla 60 at (jak zawory dużych średnic, wymienniki ciepła, zasuw, garnki kondensacyjne itp.),

zbiorniki miedziane, węzownice, aparaty destylacyjne z brązu i miedzi,

armaturę lekką stalową i brązową o wymiarach 650 mm do 60 mm,

windy parowe różnych wielkości,

stal użytkową (wały okrętowe) o średnicy 600 — 300 mm,

biały metal łożyskowy (ca 300 kg),

armaturę elektryczną na 220 Volt prądu stałego (bardzo duże ilości o dużych amperażach), bezpieczniki, wyłączniki, rozruszniki, skrzynki wodoszczelne.

Ponadto P.D.W. wycina blachy z kadłubów na zamówienie klientów w grubościach od 6 — 12 mm.

Osoby, które zamierzają zwiedzić nasze magazyny w Gdyni — Węglowa 1, muszą zaopatrzyć się w delegację i wystarać się na miejscu przy ul. Chrzanowskiego w Gdyni o jednorazową przepustkę do portu (wydawaną bez zastrzeżeń). Magazyny w Szczecinie w n/Ekspozyturze przy ul. St. Dubois 20 można zwiedzać bez przepustki portowej.

Wszelkie pisemne zapytania prosimy kierować pod adresem: Przedsiębiorstwo Demontażu Wraków, Gdynia ul. Węglowa 1.

Komunikat

Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego organizuje zaoczny kurs pogłębiający wiadomości z dziedziny urządzeń i aparatów chemicznych dla inżynierów i techników.

Uczestnikami kursu mogą być wszyscy członkowie Stowarzyszenia.

Zgłoszenia pisemne lub osobiste przyjmuje Kierownictwo Kursu w Gliwicach ul. Marcina Strzody 11 w budynku „Bipromchem“.

Sekretariat kursu czynny w poniedziałki, środy i piątki każdego tygodnia od godz. 16.00 do godz. 19.00.

Kurs obejmować będzie wiadomości z zakresu technologii oraz konstrukcji budowy urządzeń i aparatów chemicznych.

Szczegółowy program kursu podany będzie w najbliższym czasie we wszystkich ośrodkach Stowarzyszenia. Kurs trwać będzie około 12 miesięcy.

Po ukończeniu kursu wydawane będą zaświadczenia.

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

- BRYŚ S., PUFAL Z.: Spawanie cynku i jego stopów. S. 84, zł 5.70
- CIUPAK M.: Organizacja dyspozytorskiego systemu zarządzania w przemyśle lekkim. S. 68, zł 5.—
- DZIKOWSKI A.: Bezpieczeństwo i higiena pracy w rzemiośle kowalskim. S. 34, zł 2.—
- GORYŃSKI J.: Standardy budowlane. Budownictwo mieszkaniowe. S. 155, zł 10.70
- HORA E.: Mechanizacja przeładunku i składowania materiałów budowlanych. S. 102, zł 7.—
- KAFEL M.: Mały ilustrowany słownik techniki wydawniczej. S. 112, zł 15.— (w oprawie)
- MAĆZENSKI Z.: Poradnik budowlany dla architektów. S. 840, zł 74.50 (w oprawie)
- NECHAY J.: Jak przygotować beton. Seria „Będę fachowcem”. S. 59, zł 3.—
- RAKOWSKI A., KNOPF M.: Mechanizacja fabryki farb i lakierów. S. 52, zł 3.50
- ROGUSKI A.: Urządzenia do kompensacji ziemnozwarciowej. Działanie i eksploatacja. S. 51, zł 3.50
- ROSENBERG S.: Materiały ogniotrwałe. Metody badań laboratoryjnych i kontroli technicznej. S. 195, zł 15.60
- SKŁODOWSKI A., ZANOZIŃSKI Z.: Bezpieczeństwo i higiena pracy w rzemiośle ślusarskim. S. 50, zł 3.50
- SWIGON S.: Uchwyty i przyrządy z masami zaciskającymi. S. 56, zł 5.—
- Technologia kwasu siarkowego. Opracowali: Malin K. M., Arkin N. L., Borieskow G. K., Slinko M. G. Tłum. z ros. S. Bretsznajder. S. 393, zł 45.20 (w oprawie)
- WALEWSKI A.: Bezpieczeństwo i higiena pracy w rzemiośle blacharskim i kotlarskim. S. 40, zł 3.50

KSIĄŻKI WYDANE POPRZEDNIO

- BLASZCZUK A.: Automatyczna regulacja procesów chemicznych. 1953, s. 80, zł 6.20
- BORMAN H., MAJCHERT-PLANETA N., PEREC M.: Pokrycia galwaniczne. 1953, s. 171, zł 11.70
- CHOMIAKOW W. G., MASZOWIEC W. P., KUŹMIN Ł. Ł.: Technologia przemysłu elektrochemicznego. Tłum. z ros. J. Wojtowiec i M. Wojtowiec, s. 580, zł 54.— (w oprawie)
- CHUDZYŃSKI S.: Regenerat kauczuku. 1953, s. 88, zł 5.80
- DOBROWOLSKI A.: Chemia i technologia laków i pigmentów. 1953, s. 328, zł 31.—
- DOŁGOW N. B.: Kataliza chemii organicznej. Tłum. z ros. ze społ. 1953, s. 532, zł 43.70 (w oprawie)
- DRINBERG A. J.: Technologia substancji błonotwórczych. Żywie naturalne i syntetyczne. Pokosty, lakiery i farby. Tłum. z ros. W. Gajewski i E. Górecki. 1953, s. 604, zł 64.20 (w oprawie)
- FORYST J.: Wytrawianie stali. 1953, s. 48, zł 2.60
- HOBLER T.: Ruch ciepła i wymienniki. 1953, s. 536, zł 57.— (w oprawie)
- JABŁONSKI S., SKUPIŃSKI S., WALEWSKA Z.: Szybkie metody analizy jakościowej stali i stopów. Analiza kropłowa. Wyd. 2, 1953, s. 128, zł 10.—
- KIELCEW W. W., TESNER P. A.: Sadza. Własności, produkcja i zastosowanie. Tłum. z ros. J. Bruss. 1953, s. 176, zł 13.80
- KŁONOWSKI Z., KNOPF M.: Malowanie rdzochronne. 1953, s. 96, zł 6.20
- MYRONOWICZ M.: Anodowe wytwarzanie powłok na aluminium. 1953, s. 56, zł 3.50
- NIESIOŁOWSKI M., ZAWADA E.: Przemysł chemiczny w planie 6-letnim. 1953, s. 107, zł 4.90
- POZIN M. E.: Technologia soli mineralnych. Tłum. z ros. ze społ. 1953, s. 548, zł 46.—
- RAJKOWSKI S.: Preparaty galenowe. 1953, s. 68, zł 4.80
- STÄPF H.: Podstawy chemii i technologii dla zatrudnionych w przemyśle. Tłum. z niem. Z. Bańkowski. 1953, s. 376, zł 28.50 (w oprawie)
- SUREWICZ W., WINCZAKIEWICZ A.: Metody badania papieru. 1953, s. 86, zł 7.70
- SMIAŁOWSKI M.: Podstawy chemii fizycznej. 1953, s. 260, zł 12.— Zatwierdzono do użytku szkolnego przez CUSZ
- ŚWIĘTOŚŁAWSKI W.: Fizykochemia węgla kamiennych i procesu koksovania. 1953, s. 231, zł 27.— (w oprawie)
- Technologia sody amoniakalnej. Opracowali: Grycza W., Kamiński S., Leszczyński S., Pischinger E. 1953, s. 231, zł 16.30
- TURSKI J. S.: Barwniki kadziowe. Indygo i indygoidy. 1953, s. 384, zł 56.50 (w oprawie)
- Wybrane zagadnienia inżynierii chemicznej. Praca zbiorowa. 1953, s. 559, zł 59.— (w oprawie)

**Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki
i u kolporterów zakładowych**