

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK XI (34)

NR 3

MARZEC 1955

Treść

Zadania przemysłu chemicznego w 1955 r.	Str. 109	J. Kulesza i W. Madaliński — Otrzymywanie p-metylo- acetofenonu przez utlenianie p-cymenu kwasem azotowym	141
J. Potyński — Klimatyzacja przemysłowa	110	A. Basiński i M. Lango — Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu, cz. III	145
D. Froński — Normalizacja w resorcie przemysłu che- micznego	113	J. Minczewski i J. Tromszczyński — W sprawie ozna- czania wody metodą acetylenową	147
S. Bretsznajder — Absorpcja dwutlenku siarki w roztwo- rach zasadowego siarczanu glinowego, cz. V	115	A. Hulanicki i B. Gluck — Kolorymetryczna metoda oznaczania zawartości srebra w emulsjach foto- graficznych	149
T. Adamski i M. Klimek — Z badań nad procesem tzw. kaustyfikacji sody	117	A. Stankiewicz — Gazowa komora korozyjna	151
J. Kępiński — Dwutlenek chloru, cz. II	124	M. Kranz — Otrzymywanie kwasu solnego w labora- torium	152
W. Tomassi i W. Jodzewicz — O łatwym sposobie wy- twarzania niektórych elektrod drugiego rodzaju i o zachowaniu się tych elektrod w środowisku nie- typowym	129	PATENTY POLSKIE	154
A. Orszagh — O badaniu mieszanin ciekłych, cz. II	133	ZE ŚWIATA	154
L. Jakubowicz — Badania nad składem krajowego wo- sku montanowego	135	KRONIKA ZAGRANICZNA	156
S. Galinowski i S. Świątły — O pochodnych bromowych kwasu 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowego	140	Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ	157
		GŁOSY CZYTELNIKÓW	159
		PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	



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

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	стр.		
Задачи химпромышленности в 1955 г.	109	Problems of Polish Chemical Industry in 1955	
Д. Потынский — Промышленная климатизация	110	Industrial Air Conditioning — by J. Potyński	
Д. Фронский — Стандартизация в химпромышленности	113	Standardization in Chemical Industry — by D. Froński	
С. Брэтшнайдер — Адсорбция двуокиси серы в растворах основного сернокислого аммония, ч. V	115	Absorption of Sulphur Dioxide in Solutions of Basic Aluminium Sulphate, Part V — by S. Bretsznajder	
Т. Адамский и М. Климак — Исследования процесса так называемой каустификации соды	117	From the Study of the Process of Caustic Soda Preparation — by T. Adamski and M. Klimek	
И. Кемпинский — Двуокись хлора, ч. II	124	Chlorine Dioxide, Part II — by J. Kępiński	
В. Томасси и В. Иодзевич — Несложный способ производства электродов второго рода и поведение этих электродов в нетипичной среде	129	An Easy Method of Preparing Some Second Kind Electrodes and the Behaviour of these Electrodes in Non-Typical Medium — by W. Tomassi and W. Jodziewicz	
А. Орсаг — Исследования жидких смесей, ч. II	133	Investigation of Liquid Mixtures, Part II — by A. Orszagh	
Л. Якубович — Исследования состава местного монтанового воска	135	Investigation of the Composition of Indigenous Montan Wax — by L. Jakubowicz	
С. Галиновский и С. Святлый — Бромпроизводные 1,1' динафтил — 8,8' дикарбоновой кислоты	140	Bromine Derivatives of 1,1'-Dinaphthyl-8,8'-Dicarboxylic Acid — by S. Galinowski and S. Światły	
Я. Кулэша и В. Мадалинский — Получение п-метилацетофенона окислением п-цимола азотной кислотой	141	Preparation of Methyl Acetophenone by Oxidation of p-Cymene with Nitric Acid — by J. Kulesza and W. Madaliński	
А. Басинский и М. Лянго — Новые методы количественного определения кадмия, ч. III	145	New Methods of Quantitative Determination of Cadmium, Part III — by A. Basiński and M. Lango	
Г. Минчешский и Я. Тромщинский — Определение воды ацетиленовым методом	147	Concerning the Acetylene Method of Determining Water — by J. Minczewski and J. Tromszczyński	
А. Хуляницкий и Б. Глюк — Колориметрический метод определения содержания серебра в фотографических эмульсиях	149	Colorimetric Method of Determining Silver in Photographic Emulsions — by A. Hulanicki and B. Gluck	
А. Станкевич — Газовая коррозионная камера	151	Corrosion Gas Chamber — by A. Stankiewicz	
М. Кранц — Получение соляной кислоты в лаборатории	152	Preparation of Hydrochloric Acid in Laboratory — by M. Kranz	
ПОЛЬСКИЕ ПАТЕНТЫ	154	POLISH PATENTS	
ЗА РУБЕЖОМ	154	FROM THE WORLD	
ЗАГРАНИЧНАЯ ХРОНИКА	156	CHRONICLE	
ИЗ НОВЫХ КНИГ	157	BOOK REVIEW	
ПОЧТОВЫЙ ЯЩИК	159	LETTERS TO THE EDITOR	
БИБЛИОГРАФИЯ		БИБЛИОГРАФИЯ	

WARUNKI PRENUMERATY

Prenumerata normalna	Prenumerata ulgowa (1/2 ceny prenum. norm.)
Kwartalna	27,—
Półroczna	54,—
Roczna	108,—
Zgłoszenia przyjmują wyłącznie urzędy pocztowe oraz listonosze w miejscach i miejscach. Termin zgłaszania prenumeraty upływa z dniem 10 każdego miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.	
Pojedyncze zeszyty „Przemyślu Chemicznego“ można nabywać jedynie w Wydziale Zbytu Czasopism Technicznych NOT W-wa, Czackiego 3/5. Zakupu można dokonać osobiście względnie przesyłką pocztową po uprzednim wpłaceniu należności (za zeszyt i koszty przesyłki) na konto PKO W-wa, I-21338/113, z wyszczególnieniem opłaconych zeszytów. Cena pojedynczego numeru zł 9,— porto zł 0,45.	
Z prenumeraty ulgowej mogą korzystać członkowie stowarzyszeń technicznych NOT, członkowie klubów racjonalizacji i techniki oraz studenci szkół wyższych. Zgłoszenia (tylko zbiorowe) przeoddziały wojewódzkie NOT oraz koła naukowe studentów przysyłać PPK „Ruch“, Warszawa, ul. Srebrna 12 Centralna Ekspedycja, po uprzednim wpłaceniu należności na konto PKO Nr I-14000/114.	

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, inż. Borucki Tadeusz, inż. Miernik Stanisław, prof. Świętosławski Wojciech, prof. Urbański Tadeusz, inż. Zieliński Wacław, inż. Głowacka Maria, inż. Szatański Bolesław

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 6.85.84. Redaktor Naczelny inż. F. Wajngot
Administracja. Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 6.74.61.

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

Nakł. 2.950 egz. Obj. ark. druk. 4,25. Pap. druk. sat. kl. V, 60 g, 86×122.
Oddano do składania 22.1.55. Podpisano do druku 18.4.55. Druk ukończono 21.4.55.
Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 95c/55. B-6 5037.

Zadania przemysłu chemicznego w 1955 r

66.013 (438), 1955

Ministerstwo Przemysłu Chemicznego wykonało i przekroczyło zadania Narodowego Planu Gospodarczego za rok 1954 prawie we wszystkich podstawowych wskaźnikach.

Analizując wyniki uzyskane w roku 1954 na tle niewykonania planu w latach poprzednich, należy stwierdzić, że osiągnięcia te są skutkiem wyraźnej poprawy realizacji zadań planu inwestycyjnego, wzmocnienia dozoru i podniesienia poziomu eksploatacji maszyn i urządzeń, wyrażającego się w poważnym obniżeniu strat z tytułu awarii, przestojów itp. Aczkolwiek nie został w pełni wykonany plan oddawania obiektów do użytku, zostały jednak oddane do eksploatacji podstawowe inwestycje, które mają decydujący wpływ na realizację zadań produkcyjnych, jak I-szy ciąg amoniaku w Kędzierzynie, produkcja karbidu w Oświęcimiu, dwusiarczku węgla w Tomaszowie, nowe maszyny włókiennicze w Chodakowie, oddział celulozy w Jeleniej Górze, superfosfatu granulowanego w Lubniu i wiele innych.

Tak więc, o ile straty z tytułu nieuruchomionych w terminie inwestycji wyniosły w roku 1953 ca 70,0 mil. zł. niemiennych, to w roku 1954 oceniane są one na ca 15,0 mil. zł.

Poważne wzmocnienie dozoru zarówno nad przestrzeganiem reżimów produkcyjnych w opanowanych procesach wytwórczych, jak nad konserwacją i właściwą eksploatacją maszyn i urządzeń, wzmocnienie kierownictwa i usprawnienie organizacji pracy — to dalsze poważne osiągnięcia, które zapewniły zwycięską realizację planu 1954 r.

Poniższe zestawienie ilustruje te osiągnięcia.
Ilość awarii wynosiła

w 1952 r. —	1.216
w 1953 r. —	673
w 1954 r. —	543

Najpoważniej zadecydowały o niewykonaniu całego szeregu podstawowych asortymentów i niewykonaniu planu kosztów przez wiele zakładów niedociągnięcia naszej służby technicznej.

W roku 1954 nie uzyskano założeniowych zdolności produkcyjnych w większości podstawowych obiektach, oddanych do eksploatacji w roku 1954, a nawet w roku 1953, jak np. w produkcji amoniaku w Kędzierzynie, karbidu, włókna ciętego w Jeleniej Górze, betanaftolu, dwuchromianu sodu itd.

Poza przemysłem farmaceutycznym, centralne zarządy nie osiągnęły większości wskaźników techniczno-ekonomicznych, wynikających z Narodowego Planu Gospodarczego.

Zadania roku 1955 przewidują wzrost produkcji globalnej przemysłu o 10,5% w stosunku do roku 1954. Produkcja amoniaku wzrasta o 64%, nawozów azotowych o 66%, środków owadobójczych o 34%, włókien ciętych o 8,5%, penicyliny o 28%.

Przewidywany wzrost produkcji jest wynikiem wprowadzenia do ruchu nowych inwestycji w około 60% planowanego wzrostu, oraz podwyższenia wydajności procesów i pełniejszej eksploatacji w około 40%. Poziom inwestycji w chemii kształtuje się od dwóch lat na tej samej wysokości zgodnie z uchwałami II Zjazdu Partii.

Zachodzi pytanie, czy w takiej sytuacji należy liczyć się z obniżeniem progresji wzrostu produkcji w latach 1955—1956? Przemysł chemiczny ma wszelkie dane, aby w oparciu o ukończone i zaawansowane inwestycje utrzymać dotychczasowe wskaźniki wzrostu produkcji pod warunkiem ujawnienia i wykorzystania istniejących rezerw na drodze postępu technicznego.

Plan obniżki kosztów zakłada oszczędność w przemyśle chemicznym 2,4% na kosztach produkcji porównywalnej wobec uzyskanych w roku 1954 oszczędności w wysokości 2,3%. Obniżenie kosztów stałych i ruchu powinno przynieść 40% zakładanej oszczędności, oszczędności materiałowe — dalsze 40%. Pozycja obniżki kosztów wynikająca z obniżenia

zużycia materiałów jest w warunkach dużego marnotrawstwa, jakie istnieje w naszym przemyśle, niewielka, stanowi bowiem zaledwie 1,1% ogółu nakładów materiałowych.

Wobec przedstawionej powyżej sytuacji nienadążania przemysłu w zakresie usprawnienia techniki należałoby oczekiwać, że plan postępu technicznego na rok 1955 będzie zawierał specjalnie mobilizujące zadania.

W rzeczywistości plan techniczny w poważnej części potwierdza zadania, które były już stawiane w poprzednich latach i nie zostały zrealizowane.

Powodem niskiego ustawienia zadań w planie technicznym jest niepełne przygotowanie naszego przemysłu do realizacji tych zadań, o czym świadczy niewykonanie podstawowych założeń planu technicznego w roku 1954 i w latach poprzednich. Realizacja planu roku 1955 w zakresie produkcji, a szczególnie w zakresie obniżki kosztów własnych, wymaga nie tylko wykonania, ale pogłębienia zadań planu postępu technicznego. Dla realizacji takiego programu konieczne jest, aby personel inżynieryjno-techniczny naszych zakładów żył zagadnieniami postępu technicznego i realizował plan techniczny na codzień w równym stopniu, jak obecnie zajmuje się realizacją planu produkcji.

Trzeba powiedzieć, że w roku 1955 przemysł nasz znacznie lepiej jest przygotowany pod względem kadr do podjęcia walki o postęp techniczny. Stan zatrudnienia pracowników inżynieryjno-technicznych podniósł się w okresie planu 6-letniego z 4.812 do 12.970, z tym że nadal odczuwa się poważny brak mechaników i elektryków. Zostały utworzone instytuty naukowe, biura projektów itd. Młodzi i zupełnie niedoświadczeni inżynierowie z lat 1949—51 zdobyli już pewną praktykę i doświadczenia fabryczne. Liczne wyjazdy na praktyki zagraniczne dopełniły również wykształcenia naszych techników i stworzyli kadrę, na której można polegać i przed którą należy stawiać poważne i odpowiedzialne zadania.

Przy omawianiu sprawy kadr nie sposób jest ominąć zadań zwiększenia wydajności pracy i co za tym idzie obowiązujących na 1955 r. limitów zatrudnienia.

Corocznie obserwowane znaczne przekroczenie założonych planem wskaźników wydajności pracy wykazuje, że w etaty-zacji zakładów przemysłu chemicznego kryły się znaczne rezerwy. Rezerwy te zostały w poważnym stopniu ujawnione i zdyskontowane w planie na rok 1955 dając w efekcie podwyższenie wskaźnika wydajności pracy o 4,6%.

Na temat zadań planu 1955 r. odbyły się w ciągu ostatnich miesięcy narady w centralnych zarządach przemysłu i na terenie Ministerstwa. Narady te potwierdziły w zasadzie pełną realność planu na 1955 r., jak również wykazały, że przemysł chemiczny przystąpił od pierwszych dni roku z całą energią do realizacji planów.

Analizując sytuację w poszczególnych centralnych zarządach trzeba podkreślić następujące najważniejsze zagadnienia:

Centralny Zarząd Przemysłu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych miał poważne niepowodzenia produkcyjne w miesiącu styczniu. Odkładane w związku z realizacją rocznego planu remonty z IV kwartału zbiegły się w styczniu br. Niedostateczne wydobycie anhydrytu w okresie świąt doprowadziło do obniżenia zapasów surowca w Wizowie poniżej ilości zabezpieczającej normalną rytmiczną produkcję. W efekcie plan kwasu siarkowego za miesiąc styczeń został wykonany w 96,4%.

Na specjalnej konferencji przygotowanej bardzo starannie przez Centralny Zarząd Przemysłu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych zostały postawione przed zakładami konkretne zadania produkcyjne dla zabezpieczenia planu I kwartału z uwzględnieniem istniejącej trudnej sytuacji.

Konferencja wykazała i ujawniła konkretne rezerwy w wysokości 13 tys. ton, jakie można uzyskać dla podwyższenia produkcji kwasu siarkowego na drodze usprawnienia technologii i poprawy wskaźników zużycia w ramach przyznaných

limitów surowcowych i sprecyzowała przy tym te zadania dla poszczególnych zakładów.

Poza powyższego zostały ostro napiętnowane dotychczasowe niedociągnięcia w zakresie uzysku fluoru i produkcji krzemofluorku sodu i wysunięto wnioski zabezpieczające zwiększenie produkcji w roku 1955. Z powyższej pobieżnej oceny widać, że Centralny Zarząd Przemysłu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych rozpoczęła realizację planu 1955 r. przy pełnej mobilizacji sił i istnieją podstawy do twierdzenia, że pomimo niepowodzeń w styczniu wykona zadania zarówno w okresie I kwartału jak i w roku 1955. Najważniejszym zadaniem Centralnego Zarządu Syntezy Chemicznej jest pełne wykorzystanie zdolności produkcyjnych urządzeń zainstalowanych w ZPA Kędzierzyn.

Plan produkcji amoniaku nie jest przez Zakłady w Kędzierzynie wykonywany.

Dla opanowania sytuacji w Kędzierzynie podjęte zostały liczne środki między innymi:

- Przeprowadzona została kontrola gospodarki energetycznej, która wykazała poważne zaniedbania i podała sposoby usprawnienia gospodarki parą dla zabezpieczenia potrzeb produkcji.
- Grupa fachowców z Instytutu, Zakładów w Tarnowie i Chorzowie pracuje w Kędzierzynie nad opanowaniem technologii procesów produkcyjnych.

W miesiącu styczniu został opanowany ruch pieca karbidowego w Oświęcimiu. W związku z tym podwyższono zadania planowe dla zakładu na miesiące luty i marzec, co pozwoliło na zwiększenie produkcji azotniaku w związku z akcją wiosenną wysyłki nawozów dla rolnictwa. Równocześnie w oparciu o dodatkową produkcję karbidu będzie można zwiększyć produkcję kwasu octowego, przeznaczając nadwyżki dla celów eksportowych.

Centralny Zarząd Przemysłu Nieorganicznego osiągnął z końcem roku 1954 dużą stabilizację produkcji w podstawowych swoich zakładach sodowych. Stabilizacja ta została utrzymana w I kwartale br. i dotychczasowa realizacja wskazuje na pełną realność wysokiego planu produkcji sody. W I kwartale uruchomiona została przez powyższy Centralny Zarząd półtechnika doświadczalna produkcji związków fluoru.

Zadanie to obok zabezpieczenia produkcji sody jest najważniejszym zagadnieniem tegoż Centralnego Zarządu w I kwartale.

Ocena przeprowadzona na konferencji w Centralnym Zarządzie Przemysłu Włókien Sztucznych wykazała całkowitą realność planu tegoż Zarządu na rok 1955.

Miesiąc grudzień i pierwsze dekady stycznia wykazały jednak, że plan w Tomaszowskich Zakładach Włókien Sztucznych jest zagrożony. Nie jest to powodowane warunkami technicznymi lecz wynika w pierwszym rzędzie z obniżenia dyscypliny pracy zarówno wśród robotników, jak pracowników inżynierjo-technicznych Zakładów.

Plan Zakładów Przemysłu Włókien Sztucznych w Gorzowie jest realny, jednak niedostatecznie wnikliwe kierowanie poszczególnymi etapami procesu powoduje załamanie planu na odcinku technologii, co miało miejsce w grudniu ub. r. i w styczniu br. Poważne zadania, jakie w następnych latach stoją przed Zakładami w Gorzowie, wymagają wzmocnienia kierownictwa i personelu inżynierjo-technicznego zarówno na drodze zwiększenia ilości zatrudnionych techników, jak

podwyższenia kwalifikacji istniejącego personelu przez praktyki zagraniczne. Sytuacja Centralnego Zarządu Przemysłu Gumowego jest trudna w związku z niewielkimi inwestycjami w tym Centralnym Zarządzie na przestrzeni ostatnich lat.

Plan 1955 r. jest realny. W I kwartale występowały trudności w zaopatrzeniu przemysłu w kauczuk, co spowodowane było wysokim przekroczeniem planu IV kwartału. Dla zabezpieczenia właściwej gospodarki surowcowej zostały wydane polecenia zabraniające przekroczenia planu w I kwartale i określające stosunek zużycia kauczuku naturalnego do syntetycznego.

Najważniejszym zadaniem na rok 1955 jest dla Centralnego Zarządu Przemysłu Barwników i Półproduktów osiągnięcie 17 mil. zł obniżki kosztów. Trudności polegają nie tyle na uzyskaniu tak wysokiej obniżki, ile na braku sprecyzowanego planu działania i negatywnym ustosunkowaniu się do tego zadania przemysłu barwnikarskiego. Przegląd sytuacji w zakładach podległych temu Zarządowi wykazuje jednak poważne możliwości oszczędnościowe. Zakłady „Boruta” i „Wola” muszą zwrócić większą uwagę przede wszystkim na poprawę jakości i wydajności barwników a ponadto na obniżenie norm zużycia surowców. Zakłady „Rokita” mają bardzo duże możliwości w związku z tradycyjną już produkcją formaliny oraz z całą wytwórczością przejmowaną z „Boruty”, która w „Rokicie” prowadzona jest na większą skalę bardziej nowoczesnymi metodami. Zakłady „Azot” oprócz wielkiej oszczędności wynikającej z powiększenia produkcji azotynu powinny dać zapowiadaną poprawę jego wydajności, a ponadto obniżyć kosztów w produkcji żelazocyjanek w i obu procesach elektrolizy.

Z tego krótkiego przeglądu widać że Centralny Zarząd Przemysłu Barwników i Półproduktów posiada w produkcji porównywalne rezerwy kilkunastomilionowe i powinien cały wysiłek swego aparatu technicznego nastawić na ich zdyskontowanie.

Przeprowadzony w styczniu i lutym przegląd postawionych przed przemysłem chemicznym zadań na rok 1955 wykazał, że:

- Narodowy Plan Gospodarczy dla Ministerstwa Przemysłu Chemicznego na rok 1955 jest w pełni realny i jest z powodzeniem realizowany od początku bieżącego roku.
- Istnieją duże rezerwy w planie produkcji i planie obniżenia kosztów własnych, które powinny zostać ujawnione w roku 1955 i w pełni zdyskontowane w roku 1956.

Dla realizacji zadań Narodowego Planu Gospodarczego i zabezpieczenia dalszego szybkiego rozwoju i wzrostu przemysłu chemicznego inżynierowie i technicy muszą w pełni wykonywać i pogłębiać zadania wynikające z planu technicznego przemysłu.

W roku 1955 należy wprowadzić bardziej wnikliwą i szczegółową kontrolę wykonywanych zadań planu technicznego i obniżki kosztów przez prowadzenie analizy działalności gospodarczej przedsiębiorstw w oparciu o szybką operatywną sprawozdawczość oraz rzetelne i prawidłowo sporządzone bilanse.

Wyniki działalności przedsiębiorstw będą co miesiąc oceniane przez ich kolektyw kierowniczy, Centralne Zarządy i Ministerstwo i staną się podstawą do ustalenia strategii walki o pełną realizację i przekroczenie zadań Narodowego Planu Gospodarczego w roku 1955 we wszystkich wskaźnikach.

Artykuły referatowe

Klimatyzacja przemysłowa

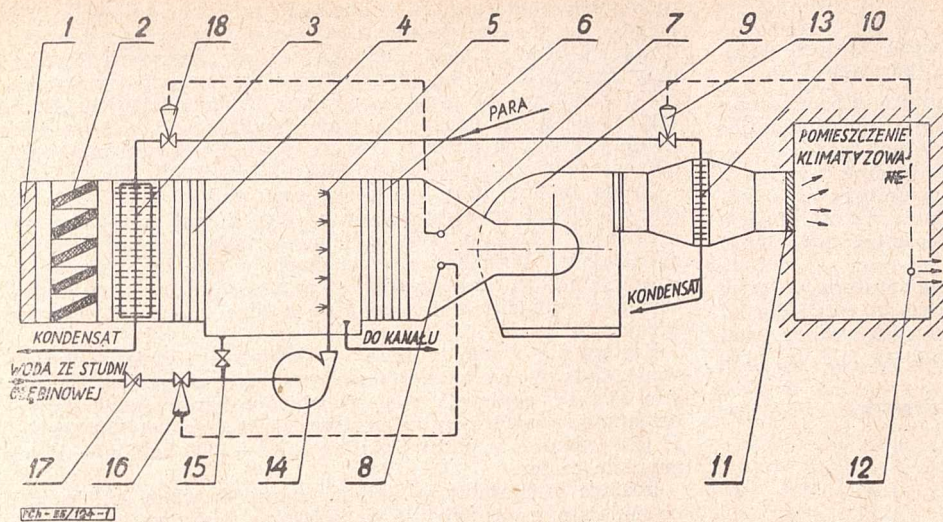
J. Potyński

628.84

Klimatyzacja czyli obróbka powietrza znajduje w przemyśle chemicznym coraz częstsze zastosowanie. W warunkach technicznych takich procesów technologicznych jak otrzymywanie włókna sztucznego, wyrób górniczych materiałów wybuchowych, produkcja materiałów fotochemicznych i innych coraz częściej wysuwane są żądania, aby temperatura otoczenia nie wahała się więcej niż 1, 2 czy 3°C, a wilgotność względna maksymalnie 5 czy 10%. Aby warunki te zagwarantować, konieczne jest urządzenie klimatyzacyjne o regulacji automatycznej. Urządzenia takie są obecnie projektowane i wykonywane w kraju i coraz szerzej stosowane w przemyśle.

Schemat najczęściej obecnie projektowanego urządzenia przedstawiono na rys. 1

Na rysunku 1 przedstawiono schemat najprostszy stosowany w tych wypadkach, gdy nie możemy wykorzystywać ponownie powietrza wyciąganego z pomieszczenia. Jeśli ponowne wykorzystanie powietrza jest możliwe, stosujemy wentylator wyciągowy i powietrze cyrkuluje z niewielkim tylko dodatkiem powietrza świeżego. W tym wypadku schemat regulacji komplikuje się, gdyż termostaty regulujące wilgotność działają wtedy nie tylko na zawory membranowe, ale również i na dźwignie regulujące przy pomocy żaluzji stosunek powietrza świeżego do powietrza cyrkulującego. W tym wypadku wprowadza się do układu przełącznik, który synchronizuje działanie zaworów membranowych i dźwigni.



Rysunek 1 — Schemat urządzenia klimatyzacyjnego obecnie stosowanego

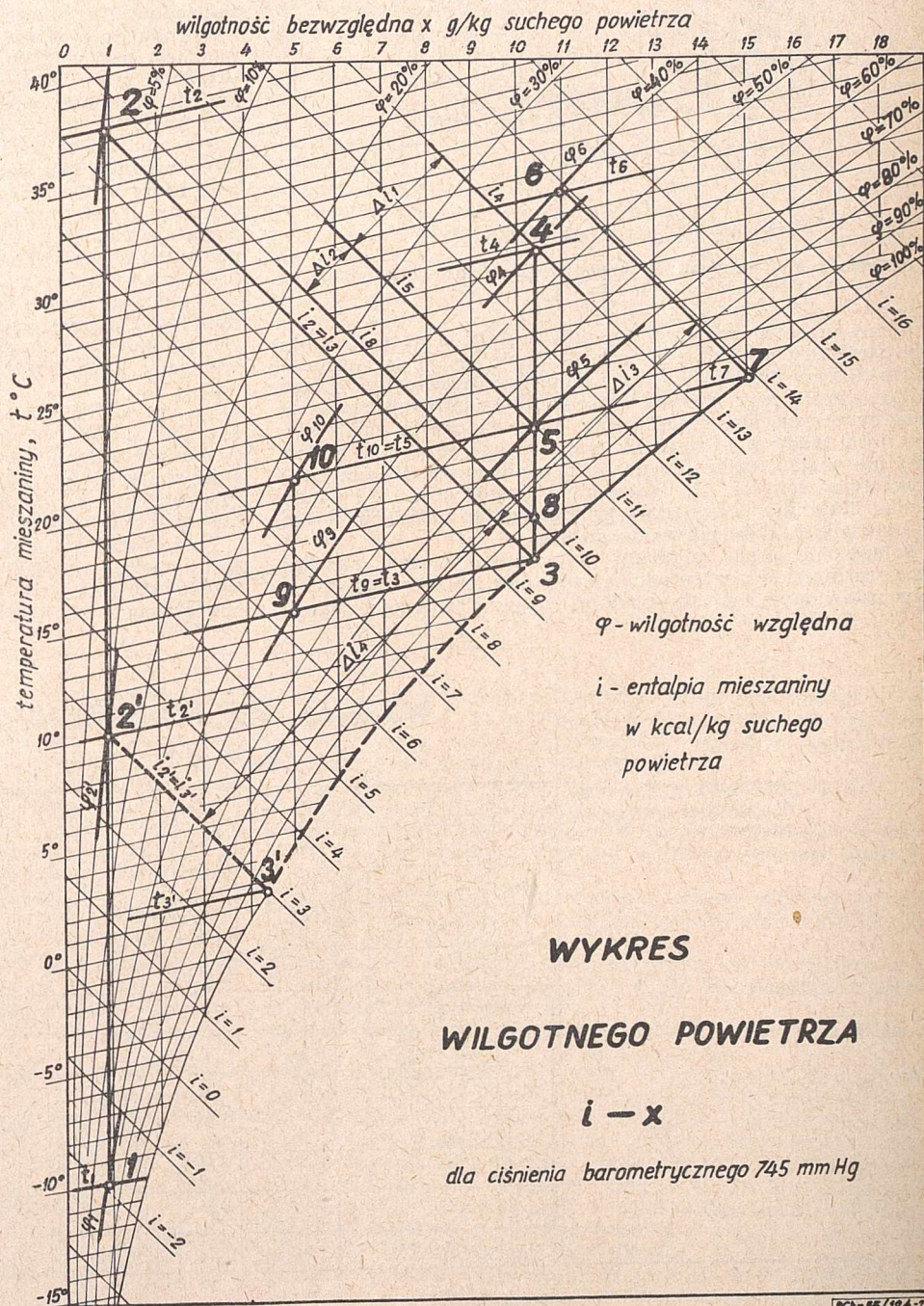
1. Czerpnia powietrza
2. Filtr
3. Nagrzewnica wstępna
4. Kierownice powietrza
5. Dysze wodne
6. Eliminatory kropli wody
7. Czujka termostatu zimowego regulującego wilgotność
8. Czujka termostatu letniego regulującego wilgotność
9. Wentylator
10. Nagrzewnica wtórna
11. Kratka nawiewna w pomieszczeniu klimatyzowanym
12. Czujka termostatu regulującego temperaturę
13. Zawór membranowy parowy
14. Pompa wodna
15. Zawór odcinający wodny
16. Zawór membranowy wodny
17. Zawór odcinający wodny
18. Zawór membranowy parowy

Obecnie stosuje się wyłącznie regulację pneumatyczną, w której impulsy termostatów przenoszone są na zawory membranowe i dźwignie za pomocą sprężonego powietrza, ale jest już w opracowaniu regulacja elektryczna, która pozwoli na osiągnięcie większej dokładności. Proces obróbki powietrza wg schematu na rys. 1 przebiega w sposób następujący:

Powietrze czerpane jest z otoczenia czerpnią (poz. 1) przez filtry (poz. 2), nagrzewnicę wstępną (poz. 3) i kierownice (poz. 4) i przechodzi do komory dysz (poz. 5), gdzie się nawilża. Eliminatory (poz. 6) usuwa krople wody z powietrza, a wentylator (poz. 9) tłoczy powietrze przez nagrzewnicę wtórną (poz. 10) i kratkę (poz. 11) do klimatyzowanego pomieszczenia, skąd powietrze uchodzi na zewnątrz. Procesy zachodzące w poszczególnych urządzeniach przedstawione zostały na wykresie powietrza wilgotnego i — x na rys. 2.

Założono, iż w zimie temperatura otoczenia będzie wynosiła t_1 przy wilgotności φ_1 , a w lecie t_6 przy wilgotności φ_6 . Przyjęto, że straty ciepła pomieszczenia klimatyzowanego wynoszą w zimie Δi_1 kcal/kg powietrza nawiewanego, a zyski ciepła w lecie na Δi_2 kcal/kg powietrza nawiewanego. Założono również, iż w pomieszczeniu nie ma żadnego przyrostu wilgotności. Temperaturę powietrza w pomieszczeniu przy otworach wylotowych założono t_5 , a wilgotność φ_5 .

W zimie parametry powietrza początkowo odpowiadają punktowi 1. W nagrzewnicy wstępnej odbywa się przemiana wg linii stałej wilgotności bezwzględnej 1 — 2, w komorze dysz wg stałej entalpii 2 — 3, w nagrzewnicy wtórnej wg linii stałej wilgotności bezwzględnej 3 — 4 i w pomieszczeniu wg linii 4 — 5. W lecie początkowe parametry powietrza odpowiadają punktowi 6, nagrzewnica wstępna jest wyłączona, a w komorze dysz odbywa się przemiana w przybliżeniu wg linii 6 — 7 — 3, w nagrzewnicy wtórnej wg linii 3 — 8, a w pomieszczeniu wg linii 8 — 5. Stałą temperaturę w p. 3, która warunkuje utrzymanie w pomieszczeniu stałej wilgotności φ_5 przy temperaturze t_5 , utrzymują termostaty poz. 7 i 8. W zimie termostat poz. 7 w razie podwyższenia temperatury w p. 3



WYKRES

WILGOTNEGO POWIETRZA

$i - x$

dla ciśnienia barometrycznego 745 mm Hg

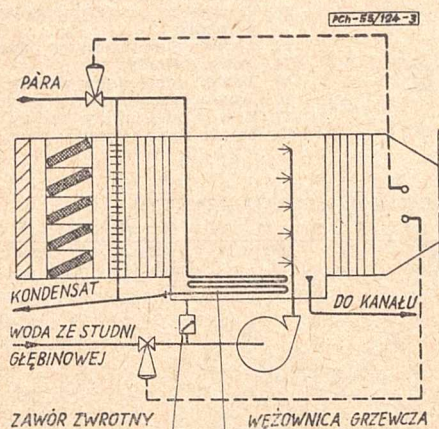
Rysunek 2 — Wykres wilgotnego powietrza $i-x$ dla ciśnienia barometrycznego 745 mm Hg

przymyka, a w razie obniżenia otwiera, zawór regulacyjny parowy nagrzewnicy wstępnej (poz. 18). W lecie termostat poz. 8 działa na zawór regulacyjny wodny (poz. 16) przy wzroście temperatury otwierając go, a przy spadku zamykając.

Termostat poz. 12 utrzymuje stałą temperaturę w pomieszczeniu przy wylocie powietrza (t_5), przymykając lub otwierając zawór regulacyjny parowy nagrzewnicy wtórnej (poz. 13).

Utrzymanie stałej wilgotności zależy jak wynika z wykresu na rys. 2 od utrzymania w p. 3 stałej temperatury przy wilgotności bliskiej 100%. Jeśli ten drugi warunek nie będzie spełniony, to mimo dobrego działania termostatów wilgotność w p. 5 będzie mniejsza od żądanej.

Wypadek taki zachodzi wtedy, gdy temperatura w lecie obniża się i zawór regulacyjny poz. 16 przymyka wodę doprowadzaną na dysze. Przy całkowitym zamknięciu zaworu, jeśli np. parametry powietrza zewnętrznego wynoszą t_9 i ϕ_9 , uży-



Rysunek 3 — Schemat ulepszonej komory klimatyzacyjnej
Rysunek 4

skujemy przebieg procesów wg linii 9 — 10, a więc otrzymamy parametry powietrza w pomieszczeniu $t_{10} = t_5$ i ϕ_{10} zamiast ϕ_5 . Przy częściowym przymknięciu zaworu regulacyjnego (które zresztą przy obecnie stosowanej konstrukcji zaworów membranowych jest nieosiągalne) przy znacznym zmniejszeniu ilości wody w dyszach nie zostanie ona rozpylona i również nie nastąpi całkowite nawilżanie powietrza. W zimie zamykamy zawór poz. 17, a otwieramy zawór poz. 15, i wtedy woda cyrkuluje cały czas w obiegu uzupełniana tylko w niewielkich ilościach wodą świeżą.

Polepszenie pracy regulacji wilgotności można uzyskać przez zastąpienie zaworu odcinającego poz. 15 zaworem zwrotnym ustawionym tak, aby otwierał się przy zamknięciu zawo-

ru regulacyjnego poz. 16, a zamykał przy jego otwarciu. Wymagałoby to odpowiedniego ciśnienia w rurociągu doprowadzającym wodę zimną. Zamiana ta jest korzystna zarówno przy zaworach regulacyjnych obecnej konstrukcji tzw. o działaniu skrajnym jak przy zaworach o działaniu ciągłym. Układ taki pozwoli na uzyskanie stałej wydajności dysz (a więc dobrego rozpylenia wody) i co za tym idzie zagwarantuje wilgotność powietrza za komorą dysz bliską 100%.

Drugą zmianą, jaką należałoby wprowadzić w układzie klimatyzacyjnym przedstawionym na rys. 1, jest zastąpienie nagrzewnicy wstępnej podgrzaniem w zimie wody w komorze nawilżającej. Wymiana bowiem ciepła w układzie para-powietrze jest bardzo niekorzystna, gdyż z powodu niskiego współczynnika wymiany ciepła wymaga bardzo dużych powierzchni grzejnych.

Zastąpienie wymiany para — powietrze wymianą para — woda pozwoli na zmniejszenie powierzchni grzejnych przeszło 25 razy, ponieważ w nagrzewnicach parowo-powietrznych osiągnięcie współczynnika przewodzenia ciepła $k=30 \text{ kcal/m}^2 \cdot 1^\circ$ jest trudne a w parowo-wodnych $k=1000 \text{ kcal/m}^2 \cdot 1^\circ$ jest zupełnie realne.

Różnica temperatur w układzie para — woda byłaby nieco mniejsza, co spowoduje zmniejszenie zysku na powierzchni wymiany tylko o kilkanaście procent.

Całkowite wyeliminowanie nagrzewnicy wstępnej mogłoby spowodować trudności ruchowe, ponieważ nagrzanie wody z powodu dużej bezwładności cieplnej układu obniży czułość regulacji, przy dużych mrozach zaś może nastąpić obmarzanie przedniej części komory. Zmniejszenie nagrzewnicy o 70% da jednak duże oszczędności materiałowe i bardzo uprości jej konstrukcję.

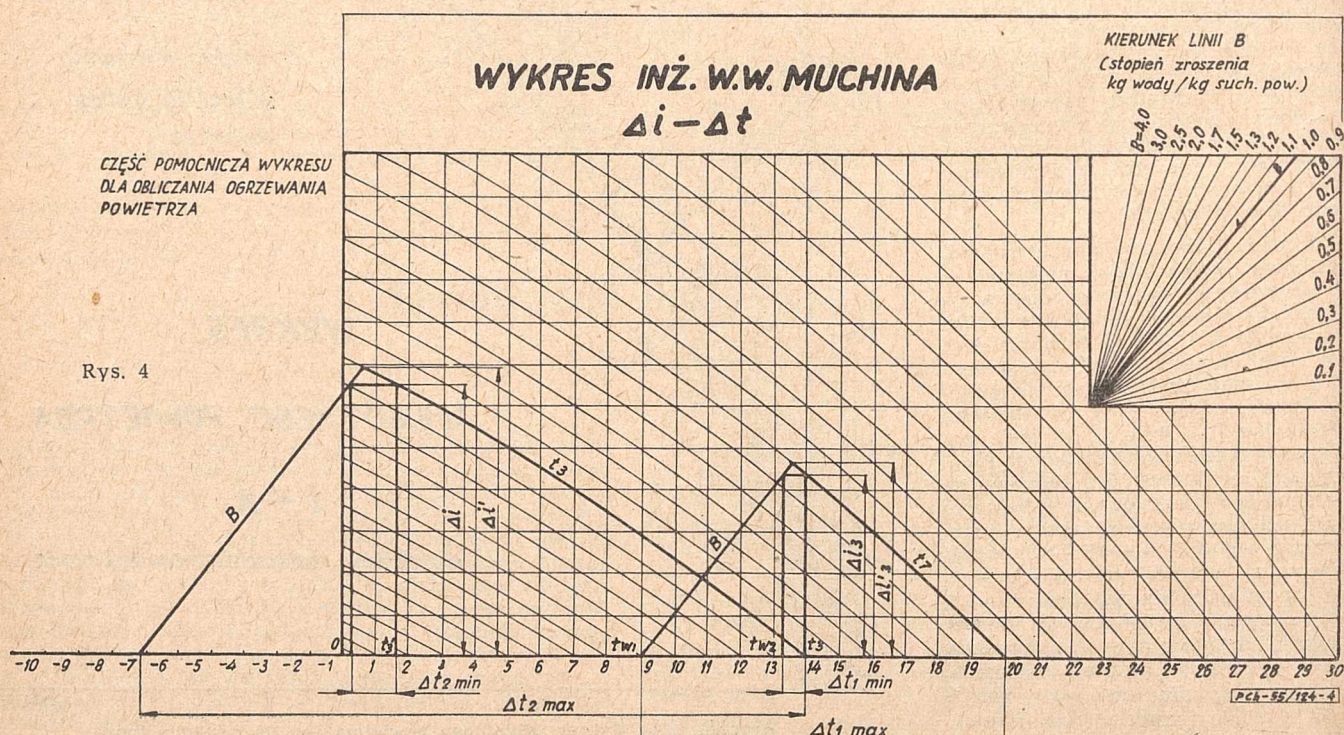
Schemat takiej komory przedstawiono na rysunku 3.

Na rysunku tym zamieniono również zawór odcinający poz. 15 ze schematu na rys. 1 na zawór zwrotny. Poza tym zaworem i dodatkową węzownicą w komorze dysz wszystkie pozostałe elementy jak na schemacie rys. 1. Proces obróbki powietrza w takiej komorze został przedstawiony na wykresie i — x na rysunku 2.

W zimie powietrze w nagrzewnicy wstępnej ogrzewa się wg linii 1 — 2', a następnie w komorze dysz nawilża się i ogrzewa wg linii 2' — 3' — 3. Dalsze przemiany oraz obróbka powietrza w lecie przebiegają identycznie jak w urządzeniu na rys. 1.

Ujęcie obliczeniowe wymiany ciepła między parą w węzownicy a wodą w wannie komory nie przedstawia żadnych trudności. Obliczenia łatwo mogą być przeprowadzone przy zastosowaniu ogólnie znanych wzorów z ruchu ciepła. Trudnością zagadnienia, jest obliczenie wymiany ciepła między kropkami wody w komorze a powietrzem.

W układzie z podgrzaniem wody rola komory nawilżającej jest zupełnie analogiczna w zimie i w lecie, gdyż w obu wypadkach następuje wymiana ciepła między nawilgoconym powietrzem i rozpyloną wodą, a zmienia się tylko kierunek



ruchu ciepła. Wobec tego możemy zastosować również i dla obliczenia nagrzania powietrza wykres W. W. Muchina wykonany dla chłodzenia. Wykres ten podaje zależność między parametrami powietrza a temperaturą wody w komorze nawilżającej, ponieważ współczynniki napływu ciepła z gazu do cieczy i z cieczy do gazu praktycznie mało różnią się od siebie. Na rysunku 4 przedstawiono na wykresie W. W. Muchina proces ochładzania i ogrzewania powietrza.

Lewa część wykresu ze skalą w stopniach ujemnych jest częścią pomocniczą dodaną do właściwego wykresu Muchina w celu rozszerzenia go również na ogrzewanie.

Przy założeniu sprawności komory dysz η teoretyczna ilość ciepła odebrana w lecie od 1 kg powietrza będzie wynosiła:

$$\Delta i'_3 = \frac{\Delta i_3}{\eta},$$

a teoretyczna ilość ciepła doprowadzona do 1 kg powietrza w zimie wyniesie:

$$\Delta i'_4 = \frac{\Delta i_4}{\eta}$$

Rzeczywiste ilości ciepła, które należy odprowadzić w komorze dysz Δi_3 i Δi_4 , odczytano z wykresu i — x na rysunku 2.

Przy założeniu współczynnika zroszenia B_1 równego stosunkowi ilości wody chłodzącej rozpylonej w komorze przez dysze w ciągu godziny do ilości powietrza suchego przepływającego przez komorę w ciągu godziny, znajdujemy na wykresie rys. 4 temperaturę wody chłodzącej w dyszach $t_{w1} = t_7 - \Delta t_{1\max}$ oraz temperaturę końcową wody $t_{w2} = t_3 - \Delta t_{1\min}$. Analogicznie temperatura wody ogrzewającej w dyszach będzie wynosić $t_{w3} = t'_3 + \Delta t_{2\max}$ a temperatura końcowa wody $t_{w4} = t_3 + \Delta t_{2\min}$, przy czym z wykresu odczytamy tylko $\Delta t_{2\max}$ i $\Delta t_{2\min}$, a t_{w3} i t_{w4} znajdziemy na podstawie obliczeń.

Ponieważ wykres Muchina kończy się na 0°C, co dla ogrzewania nie zawsze będzie wystarczające, można dla temperatur powietrza t'_3 niższych o kilka stopni od zera stosować metodę obliczeniową polegającą na zastosowaniu wzorów na obliczanie wydajności ciepła przy wymianie przeciwpądowej.

$$Q = k \cdot F \cdot \frac{\Delta t_p - \Delta t_k}{\lg \frac{\Delta t_p}{\Delta t_k}},$$

gdzie:

k — współczynnik przechodzenia ciepła, kcal/m² h 1°

F — powierzchnia wymiany ciepła, m²

t_p — początkowa różnica temperatur między czynnikami, °C

t_k — końcowa różnica temperatur między czynnikami, °C

Ze wzoru tego można wyznaczyć iloczyn $k \cdot F$ dla danej komory i dla danej ilości ciepła zakładając:

$$\Delta t_p = t_{w4} - t_3 \quad \Delta t_k = t_{w3} - t'_3$$

i zmieniając temperatury powietrza tak, aby mieściły się one jeszcze na wykresie Muchina. Następnie należy wyznaczyć średnią logarytmiczną różnicę temperatur i z niej temperaturę początkową i końcową wody ogrzewającej dla rzeczywistych temperatur powietrza.

Mając temperatury wody ogrzewającej obliczamy ogólnie znanymi metodami powierzchnię węzownicy parowej podgrzewającej wodę.

Oczywiście wszystkie założenia upraszczające, które zastosowano przy powyższym obliczeniu, obciążają je dużym błędem. Jeśli jednak zdamy sobie sprawę, że średnie różnice temperatur między wodą i parą wynoszą praktycznie przy tego rodzaju urządzeniach przy użyciu pary 3 atn około 115°, a między wodą i powietrzem około 15°, to dając na węzownicy rezerwę 20% w powierzchni grzejnej zabezpieczamy się przed błędami rzędu 150% w obliczaniu średniej różnicy temperatur między wodą a powietrzem. Jeśli bowiem powiększymy o 20% powierzchnię grzejną, to przy tym samym przepływie ciepła różnica temperatur może być o 20% mniejsza, co dla podanych wyżej wartości wynosi 23°C.

Przy założeniu stałej temperatury pary nastąpi podniesienie się temperatury wody o 23°, a więc i średniej różnicy temperatur między wodą a powietrzem z 15°C na 38°C, tj. o 150%.

Jak wynika z powyższego uproszczonego obliczenia nawet bardzo mało dokładne metody obliczenia wymiany ciepła między wodą a powietrzem są w tym wypadku zupełnie wystarczające i zaprojektowanie komory klimatyzacyjnej z węzownicą grzejną obliczoną wg powyższej metody przy niewielkiej rezerwie na powierzchni grzejnej węzownicy nie przedstawia żadnego ryzyka. Dokładniejsze metody obliczeniowe mogą być opracowane dopiero po przeprowadzeniu odpowiednich prób i pomiarów na wykonanych komorach nowego typu.

Otrzymano 6.VII.54

Normalizacja w resorcie przemysłu chemicznego

D. Froński

Biprochem — Gliwice

658.516 : 66.013

Komisja Normatywów Projektowania Ministerstwa Przemysłu Chemicznego opracowała w ostatnich dwóch latach i użyła zatwierdzenie przez Ministra Przemysłu Chemicznego blisko 80 resortowych norm z dziedziny aparatury chemicznej. Normy te obejmują zasadnicze elementy aparatów jak: kołnierze, króćce, wzmocnienia, i ciecowskazy, włazy, dna płaskie, stożkowe i sitowe oraz płaszczki, a także aparaty, jak: płaszczowo-rurkowe wymienniki ciepła, kolumny rektyfikacyjne i inne. Podstawą ich opracowania były „normalia Nichimmaszu”, tj. radzieckie resortowe normy przemysłu chemicznego. Niekiedy opracowanie ograniczało się do doboru odpowiednich krajowych materiałów, wyrobów hutniczych i metalowych oraz pasowań i tolerancji, przeważnie jednak należało szerzej uwzględnić krajowe warunki pracy i możliwości wykonawcze. W żadnym jednak przypadku nie odstąpiono od podstawowego rozwiązania projektowego normy radzieckiej.

Toteż niezwykle interesujący jest zbiorowy artykuł inżynierów: I. I. Sałamatowa, I. S. Jermakowa, F. N. Szachowa i J. W. Szulikowa pod tytułem: „Zasady i metodyka normalizacji i unifikacji w budowie urządzeń chemicznych”, który ukazał się w numerze 3/54 radzieckiego miesięcznika „Standartizacija”. W artykule tym autorzy norm, pracownicy naukowcy i konstruktorzy „Nichimmaszu” przedstawili sprawozdanie z pracy normalizacyjnej i unifikacyjnej przeprowadzonej w ciągu kilku lat w odniesieniu do podstawowych aparatów i urządzeń chemicznych, której wynikiem były właśnie wspomniane normalia.

Wielokrotnie mniejsza skala tych zagadnień w naszym przemysle chemicznym nie może wpłynąć na zmniejszenie naszego zainteresowania tą pracą, która stworzyła niezbędne prze-

ślanki dla przedstawienia w Związku Radzieckim budowy urządzeń chemicznych na produkcję wielkoseryjną i dla zaszczepienia nowych zasad projektowania, znacznie upraszczających pracę konstruktorów i projektantów.

Schematycznie — praca normalizacyjna da się sprowadzić do następujących zagadnień:

- zmniejszenie ilości istniejących typów i wielkości w każdej grupie urządzeń, możliwe w danym stadium normalizacji,
- wyбір najbardziej efektywnych z punktu widzenia wskaźników konstrukcyjnych i techniczno-ekonomicznych typów aparatów i maszyn,
- znalezienie rozwiązań konstrukcyjnych ułatwiających wykonywanie maszyn i urządzeń dzięki maksymalnemu ujednoliceniu części i zespołów,
- rozpracowanie szeregów parametrów i rozwiązań konstrukcyjnych dla nowych maszyn i urządzeń.

Dla wyboru typów (ustalenia klasyfikacji) i zestawienia parametrów i rozwiązań konstrukcyjnych były wykorzystywane archiwa i doświadczenia technologiczne zakładów produkujących urządzenia chemiczne. Jednakże indywidualny charakter wykonawstwa w tych zakładach nie pozwolił ograniczyć się tylko do analizy i wyboru typów (na podstawie wielokrotności zastosowania) z wyprodukowanych uprzednio urządzeń. Należało tu wykorzystać całą wiedzę w dziedzinie procesów technologicznych i aparatów w tym celu, ażeby znaleźć całkowite rozwiązanie zagadnień z uwzględnieniem czynników konstrukcyjnych, technologicznych, trwałości i innych.

Pośród różnorodnych istniejących typów urządzeń ustalono w wyniku analizy i badania ograniczoną ilość technicznie

uzasadnionych konstrukcji nie drogą prostego wyboru, lecz przez tworzenie typów zestawowych. Do norm wprowadzono konstrukcje zmodyfikowane i zmodernizowane, przez co podkreślony został przodujący charakter normalizacji w budowie urządzeń chemicznych.

W związku z pracami normalizacyjnymi powstały liczne zagadnienia wymagające specjalnych badań naukowych.

W większości przypadków badania te były połączone z konstrukcyjno-analitycznymi i statystycznymi metodami analizy, niekiedy wybór był dokonany tylko na podstawie próby praktycznej.

Normalizacja prowadzona szeroko od strony konstrukcji może w rezultacie połączyć interesy producentów (odnośnie wprowadzenia metod produkcji średnio- i wielkoseryjnej) z interesami użytkowników do uzyskania szerokiego asortymentu typów i wymiarów aparatury dostosowanej do konkretnych warunków technologii chemicznej.

Dla każdej specyficznej grupy urządzeń chemicznych zadania normalizacji konstrukcyjnej były rozwiązywane osobno. Uwaga normalizatorów była zwrócona przede wszystkim na spawaną aparaturę typu pojemnościowego, obciążającą znaczną część programu produkcyjnego zakładów budowy urządzeń chemicznych (rozmaite zbiorniki, mierniki, mieszalniki, reaktory itp.). Podstawową cechą aparatów typu pojemnościowego z punktu widzenia producentów okazuje się przewaga robót kotłarsko-spawalniczych. Analiza konstrukcji takich aparatów wykazuje, że — pomijając różnorodność typów i rozmaite przeznaczenie — wszystkie one w istocie rzeczy przedstawiają rozliczne kojarzenia obrotowych płaszcz (cylinder, kula, stożek) z odpowiednimi urządzeniami i armaturą. Ta okoliczność pozwala wyrzec się normalizacji aparatów jako całości i przeprowadzić normalizację głównych zespołów i części, z których można złożyć aparat dowolnego typu i wymiarów. Dlatego właściwa praca w dziedzinie aparatury pojemnościowej przeistoczyła się w normalizację jej części i zespołów.

Organizacja wspomnianego wyżej składania aparatów jest możliwa tylko w tym przypadku, kiedy jedno z wykonanych części czy zespołów o potrzebnych wymiarach można połączyć z drugimi drogą spawania lub innym sposobem bez jakichkolwiek zabiegów uzupełniających. Takie założenie normalizacji jest szeroko stosowane w rozlicznych dziedzinach budowy maszyn, a w szczególności w budowie obrabiarek. W zastosowaniu do spawanej aparatury typu pojemnościowego znormalizowano 12 głównych elementów (patrz tablica). Jest oczywiste, że aparaty składające się z części i zespołów znormalizowanych odpowiadają swemu przeznaczeniu w równym stopniu jak indywidualne. Co się zaś tyczy ich projektowania i wykonania, to są one znacznie prostsze i ekonomicznie bardziej racjonalne.

Tablica

L.p.	Nazwa zespołu i części aparatu	Ilość typów przed normal. po normaliz.
1	Dna i kołnierze spawane	30 10
2	Płaszcz i koszulki	28 7
3	Łapy	24 2
4	Kołnierze	48 5
5	Rurki wymienników ciepła	7 3
6	Cieczowskazy	8 2
7	Włazy	21 4
8	Mieszadła	10 4
9	Króćce	45 6
10	Kołpaki aparatów kolumnowych	29 4
11	Podpory aparatów z obrotowymi bębni	7 3
12	Wzierniki	24 2

Normy części i zespołów opracowane na podstawie konstrukcyjnej analizy aparatury pojemnościowej zostały rozszerzone na całą aparaturę chemiczną. W rezultacie pojawiły się znormalizowane elementy z cechami unifikacji, pozwalające przez różnorodność ich składanie otrzymać dowolny aparat z dodaniem tylko nielicznych części i zespołów specyficznych dla konkretnego, funkcjonalnego przeznaczenia aparatu. Opisana zasada normalizacji otworzyła nowe drogi rozwoju możliwości wytwórczych aparatury chemicznej w zakładach produkujących tę aparaturę.

Dla realizacji głównych prac normalizacyjnych i unifikacyjnych przyjęto dwie metody:

1. metoda konstrukcyjnej analizy części i zespołów dla określenia najważniejszych i ekonomicznych w wykonaniu i eksploatacji konstrukcji,
2. metoda naukowo-badawcza łącząca w sobie przeprowadzanie eksperymentów przy badaniu typowych chemicz-

nych procesów technologicznych z pracami dla określenia zależności intensywności procesów od kształtu części i zespołów, a także całych aparatów.

Pierwsza metoda była wykorzystana głównie dla 12 elementów konstrukcyjnych szeroko rozpowszechnionej aparatury pojemnościowej podanych w tablicy. Z całego mnóstwa typów i wymiarów zostały wybrane konstrukcje o najbardziej odpowiednim kształcie. Następnie konstruktorzy poddali je starannej analizie. Każda część i zespół były doprowadzane do najprostszych form konstrukcyjnych, co umożliwia łatwe łączenie ich z innymi częściami i zespołami, a także wykonanie ich przy pomocy prostych urządzeń z najmniejszą ilością odpadów i bez nadmiernych nieusprawliwionych zapasów trwałości. Po uzgodnieniu takich konstrukcji z zakładami-wytwórcami aparatury i z biurami projektującymi wydawano normę elementu aparatu.

Należy zauważyć, że w skład konstrukcyjnej analizy normalizowanego elementu wchodziło obowiązkowo ustalenie koniecznego minimum parametrów, jak: wymiarów roboczych, nominalnych przelotów, ciśnień i innych wynikających z potrzeb eksploatacyjnych.

Druga metoda normalizacji i ujednolicenia była stosowana w odniesieniu do aparatów specjalnych przeznaczonych dla procesów chemicznych w zasadzie jednorodnych.

Do takich aparatów należą w szczególności kolumny rektyfikacyjne, które są szeroko stosowane w licznych gałęziach gospodarki narodowej.

Wstępna analiza norm i metod obliczeń stosowanych dotychczas w projektowaniu i budowie kolumn rektyfikacyjnych wykazała, że normalizację ich powinna wyprzedzać poważna praca naukowo-badawcza. Praca ta została przeprowadzona w laboratoriach charkowskiej filii „Nichimmaszu”.

Do kategorii aparatów przeznaczonych zasadniczo do jednorodnych procesów technologicznych należą także aparatura wymiany ciepła obejmująca szeroko rozpowszechnione wymienniki ciepła płaszczowo-rurkowe. Ten termin obejmuje aparaty rozlicznego technologicznego przeznaczenia: właściwe wymienniki ciepła do wymiany ciepła między pracującymi płynami, kondensatory, deflegmatory, chłodziarki i podobne. Głównym specyficznym elementem konstrukcyjnym całej tej grupy aparatów jest wiązka rurek odpowiedniej długości i średnicy ograniczona dnami sitowymi i płaszczem. Ukształtowanie konstrukcyjne płaszcza z króćcami, kołnierzami itp. osiąga się drogą doboru i kojarzenia normalnych elementów aparatury typu pojemnościowego.

Naukowo-badawcze prace nad normalizacją płaszczowo-rurkowych wymienników ciepła były przeprowadzone także w laboratoriach charkowskiej filii „Nichimmaszu”. Przewidywały one badanie naprężeń spowodowanych cieplnymi deformacjami w rurkach i płaszczu w rezultacie ich pracy w niejednakowych warunkach temperatur. Dla normalnej pracy wymienników ciepła było konieczne znalezienie najbardziej prawidłowych konstrukcyjnych rozwiązań mających na celu usunięcie powstających termicznych naprężeń. W ten sposób zostały wybrane i znormalizowane dwa typy wymienników ciepła płaszczowo-rurkowych: z kompensatorami falistymi w zastosowaniu do aparatów pracujących przy małych ciśnieniach i z ruchomym dnem sitowym, tak zwaną „pływającą głowicą”, z dławikiem w korpusie lub w króćcu.

W odróżnieniu od metodyki normalizacji przyjętej w odniesieniu do kolumn rektyfikacyjnych, gdzie było konieczne określenie najbardziej ekonomicznego konstrukcyjnego kształtu ich części i zespołów z uwzględnieniem intensyfikacji procesu rektyfikacji, metodyka pracy w odniesieniu do wymienników ciepła sprowadzała się głównie do ograniczenia ilości wymiarów średnic, długości i racjonalnego rozmieszczenia rurek zastosowanych w wymiennikach ciepła. To doprowadziło w konsekwencji do mechanizacji poszczególnych operacji wykonania aparatów i obniżenia ich ciężaru bez naruszenia ich eksploatacyjnej jakości.

Wszystkie pozostałe elementy wymienników ciepła, jak już powiedziano wyżej, czerpie się z ogólnych norm na aparaturę typu pojemnościowego. W ten sposób wymienniki ciepła składają się całkowicie ze znormalizowanych części i zespołów.

Analogiczna metodyka była stosowana przy normalizacji pozostałych typów wymienników ciepła, wyparek i szeregu innych.

Natomiast całkowicie niepodobna do opisanej wyżej, była metodyka przyjęta przy normalizacji szeregu nowych maszyn i aparatów z różnymi schematami kinematycznymi. Do nich należą centryfugi, filtry, mieszalniki walcowe i inne.

Wszystkie omówione przykłady wykazują z całą oczywistością bezpodstawność istniejących poglądów, że produkcję indywidualną, seryjną lub masową charakteryzują tylko rozmiary wydajności końcowej, tj. gotowej, towarowej produkcji.

Zastosowanie metod produkcji maszyn i aparatów drogą kojarzenia znormalizowanych i ujednoliconych części i zespołów pozwala na zorganizowanie seryjnej, a także masowej produkcji (na przykład kołpaków dla kolumn rektyfikacyjnych) tych zespołów i części, a więc składanie z nich różnych maszyn i aparatów.

Przytoczone przykłady wykazują, że praca normalizacyjna daje efektywne i technicznie prawidłowe wyniki tylko w tym przypadku, jeżeli organizacyjnie obejmuje ona całość kształtowania i jest prowadzona na dostatecznie wysokim poziomie z wykorzystaniem środków i metod naukowo-badawczych. Na współczesnym etapie rozwoju nauki normalizacja stanowi już dostatecznie samodzielną gałąź techniki mającą swoje własne teoretyczne prawa i ustrój, oparte często o doświadczenia praktyczne. Czas i środki użyte na prace normalizacyjne powinny być usprawiedliwione i opłacone wysoką jakością wydawanych norm. Normy te powinny być opracowywane na podstawie współczesnych osiągnięć nauki i techniki tak, ażeby stały się w zakładach produkcyjnych bodźcem postępu technicznego.

Doświadczenie potwierdza, że opracowanie pełnego szeregu parametrów maszyn powinno wyprzedzać ich normalizację konstrukcyjną. Nie należy ograniczać normalizacji parametrów tylko do tych zakresów, które są już opanowane przez przemysł i tym samym zmieniać normy parametrów w zwykły katalog.

Prace naukowo-badawcze

Absorpcja dwutlenku siarki w roztworach zasadowego siarczanu glinowego

V Określenie obszaru reakcji utleniania zaabsorbowanego dwutlenku siarki tlenem

S. Bretsznajder

66.074.378.1 : 546.623.226-81.09

Obliczono szybkość dyfuzji tlenu z fazy gazowej do roztworu zasadowego siarczanu glinowego w temperaturze 20°C. Znalezione, że dyfunduje dwa razy więcej tlenu niż w tym czasie reaguje z zaabsorbowanym dwutlenkiem siarki. Stąd wynika, że omawiana reakcja przebiega w obszarze kinetycznym w niskich temperaturach. Zapewne powyżej 70°C reakcja zachodzi w obszarze dyfuzyjnym.

W pracach ogłoszonych wspólnie z W. Augustynem^{1) 2)} przedstawiliśmy wyniki doświadczeń nad zależnością szybkości reakcji utleniania dwutlenku siarki, zaabsorbowanego w roztworze zasadowego siarczanu glinowego, od takich parametrów jak stopień przemiany, prężność cząstkowa tlenu w fazie gazowej, stężenia dwutlenku siarki i zasadowego siarczanu glinowego, stopień zasadowości roztworu, temperatura, obecność katalizatora i działanie światła.

Znaleźliśmy, że w warunkach naszych doświadczeń proces przebiega jako reakcja rzędu zerowego — do chwili osiągnięcia ok. 70—90% przemiany szybkość reakcji jest stała i nie zależy od stopnia przemiany. Bezwzględna szybkość reakcji (ilość dwutlenku siarki reagująca w jednostce czasu) prawie nie zależy od stężenia dwutlenku siarki w roztworze; natomiast okazało się, że szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do prężności cząstkowej tlenu w fazie gazowej nad roztworem.

Poczynione przez nas obserwacje mogłyby być wyjaśnione, gdyby przyjąć, że rozpatrywana reakcja przebiega w obszarze dyfuzyjnym tzn., że procesem najwolniejszym, decydującym o szybkości całkowitej reakcji, jest dyfuzja tlenu z fazy gazowej do roztworu.

Ponieważ w fazie gazowej nad roztworem tlen znajduje się w znacznym nadmiarze w stosunku do ilości zaabsorbowanego w roztworze dwutlenku siarki ulegającego utlenieniu, można przyjąć, że wskutek dyfuzji tlenu z fazy gazowej do roztworu i wiązania tam tlenu jego prężność cząstkowa w fazie gazowej zmienia się nieznacznie. W tym przypadku szybkość dyfuzji tlenu do roztworu nie będzie zależała od stopnia przemiany i, jeżeli dyfuzja tlenu jest procesem ograniczającym szybkość reakcji chemicznej, reakcja powinna przebiegać według równania rzędu zerowego zgodnie z naszymi obserwacjami.

W celu sprawdzenia, czy istotnie obserwowane szybkości reakcji utleniania zaabsorbowanego dwutlenku siarki tlenem są tego rzędu co szybkość dyfuzji tlenu z fazy gazowej do

Normy powinny wprowadzać, choćby na najbliższe tylko lata, ścisły porządek do projektowania i wykonywania maszyn i aparatów ustalonych szeregami parametrów opracowywanych na podstawie przeprowadzonych prac naukowych i badawczych oraz wszechstronnej analizy konstrukcyjnej. Nie należy także pomijać faktu, że pełnowartościowość norm podnosi się znacznie, jeżeli prace normalizacyjne są prowadzone w stałym, ścisłym kontakcie z użytkownikami i producentami maszyn i aparatów.

Normy resortowe są niejako wstępem do norm państwowych. Więcej lub mniej długotrwałe sprawdzenie ich w produkcji i eksploatacji stwarza podstawy do przeobrażenia ich w normy państwowe.

Ażeby to jednak nastąpiło — stadium norm resortowych powinno być dla tych norm okresem życia szczególnie intensywnego. Powinny one być jak najszerszej stosowane, a to w celu wszechstronnego ich skontrolowania i nagromadzenia jak najbogatszego materiału krytycznego. Przy adaptacji normaliów radzieckich popełniono niewątpliwie wiele błędów, jednak błędy te mogą być usunięte tylko w wyniku ich wykrycia i wytknięcia.

Toteż w interesie ogólnym należy zaapelować o nadsyłanie krytyki pod adresem Komisji Normatywów Projektowania Ministerstwa Przemysłu Chemicznego.

cieczy, została obliczona obecnie szybkość dyfuzji tlenu w warunkach zbliżonych do warunków wykonania naszych doświadczeń, przeprowadzonych w temperaturze 20°C.

Ilość gazu, przenikającego w jednostce czasu przez powierzchnię zetknięcia faz gazowej i ciekłej (N mmoli/godz), można obliczyć ze znanego wzoru:

$$N = K_c \cdot F \cdot (C^0 - C) \quad (1)$$

We wzorze tym K_c jest współczynnikiem sumarycznym przenikania masy odniesionym do ciekłej warstewki granicznej (wyrażonym w cm/sek), F jest wielkością powierzchni zetknięcia się faz (cm²), C^0 jest stężeniem roztworu nasyconego gazu w cieczy absorbującej (w mmolach/cm³), C jest stężeniem gazu dyfundującego w masie roztworu.

Wielkość cząstkowego współczynnika przenikania masy po stronie cieczy:

$$k_c = \frac{D(C + C^0)}{B \cdot C_{sr}} \quad (2)$$

We wzorze tym oznaczają:

D — współczynnik dyfuzji gazu w głąb cieczy wyrażony w cm²/sek

B — grubość warstewki granicznej cieczy, przez którą odbywa się dyfuzja

C_{sr} — średnie stężenie rozpuszczalnika w warstewce granicznej.

W rozważanym przypadku wielkości współczynników przenikania masy K_c i k_c dla procesu rozpuszczania tlenu w roztworze siarczanu glinowego nie są znane, jak również nie jest znana grubość granicznej warstewki cieczy B . Chociaż pozostałe wielkości (F , C^0 , C , C_{sr} , D) są znane, w zasadzie nie można dokonać obliczenia ilości tlenu dyfundującego do roztworu bez wykonania pomiarów wielkości cząstkowego współczynnika przenikania masy dla przypadku dyfuzji tlenu do roztworu siarczanu glinu K_{O_2} . Pomiar taki jest jednak trudny wobec niskiej rozpuszczalności tlenu w roztworach zasadowego siarczanu glinowego³⁾ oraz trudności dokładnego oznaczania stę-

zeń tlenu rozpuszczonego w takich roztworach. W obliczeniu może tu być pomocna oznaczona przez autora wartość współczynnika cząstkowego przenikania masy po stronie cieczy w przypadku dyfuzji dwutlenku siarki w głąb takiego samego roztworu zasadowego siarczanu glinowego, równa $k_{SO_2} = 10 \text{ cm/godz.}^4)$.

Znając tę wartość można oszacować wartość współczynnika cząstkowego przenikania masy dla tlenu K_{O_2} w analogicznych warunkach pomiaru na podstawie następującego rozumowania:

W rozpatrywanym tu przypadku rozcieńczonych roztworów gazów (roztwór zasadowego siarczanu glinowego nasyconego tlenem zawiera w temp. 20°C 0,000753% wag O_2 ³⁾, roztwór nasycony dwutlenkiem siarki w tych warunkach — 1,43% SO_2 ⁵⁾) można przyjąć popełniając mały błąd, że

$$\frac{C^o - C}{C^o_{sr}} \cong 1 \quad (3)$$

Wtedy z porównania wartości k_c dla przypadków dyfuzji tlenu i dwutlenku siarki otrzymuje się:

$$\frac{k_{SO_2}}{D_{SO_2}} = \frac{k_{O_2}}{D_{O_2}}; k_{O_2} = k_{SO_2} \cdot \frac{D_{O_2}}{D_{SO_2}} \quad (4)$$

Wzór (4) opiera się na założeniu, że grubość warstewki granicznej ciekłej B w rozpatrywanych przypadkach dyfuzji tlenu i dwutlenku siarki jest jednakowa, gdy są zachowane jednakowe wszystkie pozostałe warunki procesu, co może nie jest zupełnie ściśle, ale błąd tu popełniany wobec niskich stężeń gazów dyfundujących nie może być duży.

Dalej przyjęto w rozważaniu, że stosunek współczynników dyfuzji tlenu i dwutlenku siarki do roztworu zasadowego siarczanu glinowego będzie równy stosunkowi współczynników dyfuzji wspomnianych gazów do wody. Wynika to z przybliżonych wzorów Othmera⁸⁾.

Według Arnolda⁹⁾ współczynnik dyfuzji gazu A w głąb cieczy B można obliczyć w przybliżeniu ze wzoru:

$$D = \frac{0,00278}{G \cdot C \cdot \sqrt{\mu(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})}} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (5)$$

We wzorze tym G jest to stała równa jedności dla przypadku dyfuzji gazu do cieczy. C jest stałą charakterystyczną dla danej cieczy, μ — współczynnik dynamiczny lepkości cieczy (wyrażony w cP). Wielkości v_A i v_B są to udziały objętości molowych substancji A i B według tablicy podanej przez Le Bas⁷⁾, M_A i M_B — odpowiednie ciężary cząsteczkowe.

W rozważanym przypadku:

$$v_{O_2} = 25,6; v_{H_2O} = 18,9; v_{SO_2} = 44,8$$

Z wzorów (4) i (5), biorąc pod uwagę, że w przypadkach dyfuzji tlenu i dwutlenku siarki w głąb roztworu zasadowego siarczanu glinowego mamy jednakowe wartości stałych G i C oraz lepkości μ , otrzymujemy:

$$\frac{D_{O_2}}{D_{SO_2}} = \frac{\left[\left(\frac{1}{v_{SO_2}} \right)^{1/3} + \left(\frac{1}{v_{H_2O}} \right)^{1/3} \right]^2 \cdot \sqrt{\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{H_2O}}}}{\left[\left(\frac{1}{v_{O_2}} \right)^{1/3} + \left(\frac{1}{v_{H_2O}} \right)^{1/3} \right]^2 \cdot \sqrt{\frac{1}{M_{SO_2}} + \frac{1}{M_{H_2O}}}} \quad (6)$$

Po podstawieniu do wzoru (6) odpowiednich wartości v i M znaleziono $D_{O_2}/D_{SO_2} = 0,93$

Szukana wartość cząstkowego współczynnika przenikania masy dla tlenu k_{O_2} będzie równa zgodnie z równaniem (4):

$$k_{O_2} = 0,93 \cdot 10 = 9,3 \text{ cm/godz} = 0,0026 \text{ cm/sek}$$

Rozpuszczalność tlenu w temperaturze 20°C w roztworze zasadowego siarczanu glinowego o zasadowości $n_A = 2,50$ i stężeniu $100 \text{ g Al}_2\text{O}_3/1$ jest równa

$$C^o = 0,000293 \text{ mmoli/cm}^3$$

W przypadku słabej rozpuszczalności dyfundującego gazu główny opór procesowi dyfuzji stawia graniczna warstewka ciekła; w porównaniu z nim opór dyfuzji przez warstewkę gazową jest bardzo mały i może być pominięty. Wtedy można przyjąć, że obliczona tu wartość cząstkowego współczynnika przenikania masy k_c jest prawie równa wartości współczynnika sumarycznego K_c występującego w równaniu (1).

W warunkach rozważanych tu doświadczeń wielkość powierzchni zetknięcia się faz gazowej i ciekłej była równa w przybliżeniu $F = 56 \text{ cm}^2$.

Ponieważ właściwa reakcja utlenienia w roztworze przebiega szybko, można w przybliżeniu założyć, że stężenie tlenu w masie cieczy poza warstewką graniczną jest małe, tzn. $c \cong 0$.

Ilość tlenu dyfundującego z fazy gazowej do cieczy w ciągu 1 godziny będzie, zgodnie z równaniem (1), równa:

$$N = 0,0026 \cdot 56 \cdot (0,000293 - 0) \cdot 3600$$

$$N = 0,153 \text{ mmoli } O_2/\text{godz.}$$

W rozważanych doświadczeniach utleniania próbka zazwyczaj zawierała 1,25 mola zaabsorbowanego dwutlenku siarki. Według reakcji sumarycznej 1 mmol tlenu utlenia 2 mmole dwutlenku siarki, zatem w ciągu 1 godziny powinno przereagować w próbce:

$$\frac{0,153 \cdot 2}{1,25} \cdot 100 = 24,6\%$$

ilości wprowadzonej dwutlenku siarki.

W rzeczywistości zostało znalezione doświadczalnie⁴⁾, że w rozpatrywanym przypadku szybkość reakcji odpowiada tylko 13,2% przemiany substratów w ciągu 1 godziny. Wynika stąd, że szybkość dyfuzji tlenu jest dwukrotnie większa od obserwowanej szybkości reakcji chemicznej, zatem że proces dyfuzji nie jest najwolniejszy spośród zachodzących procesów i nie ogranicza sumarycznej szybkości reakcji, która wobec tego zachodzi w obszarze kinetycznym a nie dyfuzyjnym.

Należy jednak zauważyć, że różnica pomiędzy obliczoną szybkością procesu dyfuzyjnego a obserwowaną szybkością reakcji nie jest bardzo wielka. Można przyjąć, biorąc zwłaszcza pod uwagę możliwe odchylenia wynikające z niedokładności przyjętego sposobu obliczania, że reakcja przebiega zapewne w obszarze kinetycznym ale na pograniczu obszaru dyfuzyjnego.

Obliczenia współczynnika temperaturowego szybkości reakcji utleniania zaabsorbowanego dwutlenku siarki tlenem potwierdzają ten wniosek.

W przypadku powolnego przebiegu reakcji (np. w obszarze temperatur od 20° do 60°C lub wówczas gdy reaguje roztwór o wysokim stężeniu soli glinowej — ok. $100 \text{ g Al}_2\text{O}_3$ w litrze) obserwowane są wysokie wartości temperaturowego współczynnika szybkości reakcji rzędu 1,85 — typowe dla reakcji chemicznej.

Przeciwnie, gdy reakcja przebiega ze znaczną szybkością, np. w temperaturze powyżej 70°C lub w roztworze rozcieńczonym zasadowego siarczanu glinowego, zawierającym $33,3 \text{ g Al}_2\text{O}_3$ w litrze, znalezione wartości współczynnika temperaturowego szybkości reakcji są niskie, rzędu od 1,2 do 1,4 — typowe dla procesów, na szybkość których wpływa decydująco szybkość dyfuzji jednego z reagentów.

Otrzymano 6.XI.54.

Краткое изложение

Определена скорость диффузии кислорода из газовой фазы в раствор сернокислого алюминия при температуре 20°C . Найдено, что кислорода диффундирует два раза большее количество чем в то же самое время реагирует с абсорбированной двуокисью серы. Из этого следует, что описанная реакция протекает в кинетической области в пониженных температурах. Вероятно выше 70° реакция протекает в диффузионной области.

Summary

The rate of diffusion of oxygen from gaseous phase to the solution of basic aluminium sulphate at 20°C has been calculated. It has been found that the amount of oxygen which diffused was twice as high as that which simultaneously reacted with the adsorbed amount of sulphur dioxide. The conclusion is that the reaction occurred in the kinetic range at low temperatures. Probably, the reaction occurred in diffusion range when the temperature was above 70°C .

Literatura

1. Bretsznajder S., Augustyn W., *Przem. Chem.*, (33) 10, 250 (1954)
2. Bretsznajder S., Augustyn W., *Przem. Chem.*, (33) 10, 295 (1954)
3. Bretsznajder S., Marczevska K., praca nie opublikowana
4. Bretsznajder S., Górska-Wojtkowska A., praca nie opublikowana
5. Bretsznajder S., Augustyn W., *Przem. Chem.*, (33) 10, 135 (1954)
6. Arnold J. H., *Ind. Eng. Chem.*, 22, 1091 (1930); *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 3937 (1930)
7. Ramm W. M., *Absorpcjonnyje processy w chemiczeskoj promyszlennosti*, Moskwa—Leningrad 1951
Le Bas, *The Molecular Volumes of Liquid Chemical Components*, London 1951
8. Othmer D. F., Thaker M. S., *Ind. Eng. Chem.*, 45, 589 (1953)

Z badań nad procesem tzw. kaustyfikacji sody

Wpływ reaktywności wapna na szybkość osadzania się wytworzonego węglanu wapnia

T. Adamski i M. Klimek

Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice

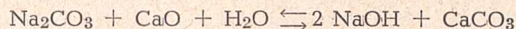
641.322.1

Badano wpływ różnych czynników na szybkość osadzania się węglanu wapnia powstającego w procesie kaustyfikacji sody. Stwierdzono, że najkrótszy czas osadzania otrzymuje się przez stosowanie wapna wypalonego w granicach temperatur 900° — 1050° (maksimum). Zaobserwowane fakty pozwalają na znaczną poprawę ekonomii procesu kaustyfikacji sody.

Исследовано влияние разных факторов на скорость осаждения карбоната кальция, получаемого в процессе каустификации соды. Установлено, что наиболее короткое время осаждения достигается применением извести обожженной в пределах от 900° до 1050°C. На основании наблюдаемых фактов возможно в значительной степени улучшить экономику процесса каустификации соды.

The influence of several factors on the rate of sedimentation of calcium carbonate formed in the process of caustic soda preparation has been investigated. It has been found that the maximum rate of sedimentation was obtained by using lime burned at temperature from ca 900 to 1050°C max. Thanks to the phenomena observed the economy of the process of caustic soda preparation can be considerably improved.

Wodorotlenek sodowy otrzymuje się w fabrykach sody przez działanie tlenku wapnia na roztwór sody w reakcji:



Fizykochemiczne podstawy tej reakcji są dość dobrze opracowane i jeśli chodzi o potrzeby ruchu nie przedstawiają poważniejszych problemów. Równowaga reakcji dochodzi w warunkach ruchowych do 84 — 88%, przy czym soda, która nie przereagowała, pozostaje w roztworze. Istnieją możliwości wydzielenia pozostałej sody w toku procesu zagęszczania roztworu wodorotlenku sodu i wykorzystania jej w następnym cyklu tak, iż pod tym względem ekonomia procesu nie przedstawia wiele do życzenia.

Jednym z trudniejszych problemów technologicznych tego procesu jest zagadnienie oddzielania osadu wytworzonego węglanu wapnia od roztworu. Oddzielanie mechaniczne na filtrach obrotowych stosowane zwykle w podobnych przypadkach nie daje się w tym procesie zrealizować, a to z następujących przyczyn:

1° Szybkość sączenia osadów jest niewielka.

2° Jako tkaniny filtrujące należałoby używać gęstych siatek z metalu Monela. Osady węglanu wapnia są jednak tak subtelne, iż pewna ilość zawiesiny przechodzi przez filtr, przez co otrzymany ług byłby mętny i zawierałby znaczne ilości wapnia.

Rozwiązanie tego problemu w przemyśle sodowym polega na zastosowaniu dekantacji ciągłej, która przy niskich kosztach eksploatacji daje we właściwych warunkach ruchowych ługi doskonale przezroczyste. Dekantery stanowią zbiorniki cylindryczne o średnicy kilku (7—8) metrów z dnem stożkowym. Po dnie porusza się wolnoobrotowe mieszałko przegarniające osad celem niedopuszczenia do utworzenia się warstwy zbitej niespływającej. Dołem odprowadza się w sposób ciągły gęstą zawiesinę węglanu wapnia w ługu sodowym, od góry — czysty ług przez specjalny przelew. Powierzchnię poziomego przekroju dekanterów potrzebną do uzyskania pewnej produkcji klarownego roztworu wodorotlenku określa szybkość osadzania się zawiesiny węglanu wapnia, a właściwie szybkość osadzania się najsubtelniejszych cząstek tej zawiesiny.

Szybkość dekantacji (s) wynosi zwykle od 4—8 mm/min, lub jak to przyjęto wyrażać w ruchu: od 20 do 40 mm/5 min. Jeżeli oznaczmy przez M masę ługu klarownego produkowa-

nego na dobę, a gęstość jego przez d , to powierzchnię poziomego przekroju dekantera (P) otrzymamy z następującego równania

$$\frac{M}{d} = P \frac{s}{5} \cdot 60 \cdot 24$$

Jeśli oznaczmy przez p procentową zawartość ługu, a przez A dobową produkcję 100% wodorotlenku sodowego, to:

$$A = M \cdot \frac{p}{100}$$

a stąd, po przekształceniu:

$$A = 2,88 \cdot 10^{-3} d p P s$$

Np. dekanter o średnicy 8 m czyli $P = 50 \text{ m}^2$ produkuje przy $s = 40$, $p = 14\%$ (70 dn) i $d = 1,16$ około 93,5 h 100% NaOH na dobę; przy $s = 20$, $p = 12\%$ (60 dn) i $d = 1,13$ tylko 39,2 t na dobę; szybkość sedymentacji osadu decyduje więc bezpośrednio o wydajności dekantera.

Szybkość osadzania się węglanu wapnia można przyspieszyć przez rozcieńczenie ługu, jest to jednak sposób niewłaściwy. Przy takim postępowaniu zwiększyłoby się ilość płynu, jaką należy zdekantować, a przede wszystkim zwiększyłoby się znacznie zużycie pary potrzebnej do podgrzewania ługu.

Zwiększenie przelotowości aparatury jest niewątpliwie zawsze pożądane. Daleko jednak ważniejszą korzyścią, jaką uzyskać można przez poprawienie szybkości sedymentacji, jest możliwość uzyskania ługu o wyższym stężeniu, przez co oszczędzić można znaczne ilości pary.

Jeśli przyjmiemy, iż produkuje się 100-procentowy NaOH, to w przypadku ługu 14% na 100 kg NaOH odparować trzeba:

$$\frac{100 - 14}{14} \cdot 100 = 614 \text{ kg wody,}$$

a w przypadku ługu 12%:

$$\frac{100 - 12}{12} \cdot 100 = 733 \text{ kg wody,}$$

a więc o ok. 20% więcej.

Tak więc dążyć należy koniecznie do dalszego podniesienia stężenia ługu surowego (tzw. słabego), a zatem do poprawienia procesu dekantacji na innej drodze.

W praktyce zakładów sodowych ustalono, iż stężenie ługu powinno wynosić około 14% (70–72 dn), ponieważ dalsze zwiększanie stężenia ługu powoduje niedopuszczalne już zmniejszenie szybkości sedymentacji osadu węglanu wapnia. Podniesienie stężenia do 80 dn (16%), dotychczas nie stosowane, przy którym odparować trzeba by już tylko 525 kg wody, dałoby dalszą oszczędność 14% opału w stosunku do ługu 70 dn.

Problem dekantacji osadów ma więc dwa bardzo ważne aspekty i należyte rozwiązanie jego byłoby źródłem poważnych oszczędności zwłaszcza wobec wielkości tej produkcji.

W praktyce ruchowej obserwuje się dość duże wahania szybkości dekantacji, których przyczyna była jak dotąd niewyjaśniona.

Podstawowe badania ogłoszone w literaturze przeprowadzili w tej dziedzinie J. Harrop i H. O. Forrest¹⁾. Stwierdzili oni, że szybszą dekantację uzyskuje się przez:

- a) kaustyfikację wapnem palonym zamiast mlekiem wapiennym,
- b) stosowanie nadmiaru sody w stosunku do wapna,
- c) skrócenie czasu kaustyfikacji,
- d) stosowanie wapna o małej zawartości magnezu,
- e) stosowanie wapna palonego świeżego.

Używając pewnego, bliżej nieokreślonego gatunku wapna, uzyskali oni w swych badaniach w najlepszym przypadku przy 25% niedomiarze wapna i 10-minutowej kaustyfikacji szybkość dekantacji około 140 mm/5 min, zarazem jednak tylko 75% przereagowania. Przy 13% niedomiaru wapna szybkość dekantacji spadła do 85 mm/5 min, a konwersja poprawiła się do 88%.

W warunkach ruchowych naszych zakładów spełnione były już od dawna warunki a, b, d i e, gdyż kaustyfikację prowadzi się bezpośrednio świeżym wapnem palonym niegaszonym, przy ok. 14% nadmiaru sody w stosunku do wapna, a kamień wapienny używany do produkcji wapna zawiera zaledwie 0,6% MgO. Jedynie czas kaustyfikacji wynoszący około 2 godzin był w stosunku do wymagań Harropa i Forresta za długi.

Według Te Pang Hou²⁾ szybkość dekantacji jest tym większa, im wyższa jest temperatura w czasie kaustyfikacji i im bardziej rozcieńczony jest roztwór.

Pierwszy warunek był w ruchu spełniony, gdyż kaustyfikację prowadzi się w temperaturze zbliżonej do temperatury wrzenia, drugi zaś jest nie do przyjęcia ze względów ekonomicznych.

Inne możliwości poprawienia dekantacji wspomniane przez tegoż autora polegają na stosowaniu wstępnego lasowania wapna roztworem sody aż do otrzymania suchej, sypkiej masy oraz na unikaniu intensywnego mieszania w czasie kaustyfikacji. Te warunki, bliżej zresztą nie sprecyzowane, wymagałyby przeprowadzenia zmian w samej aparaturze, są więc również, na razie przynajmniej, nie do przyjęcia.

De Keyser i Degueldre⁴⁾ badali zmiany postaci krystalograficznej CaCO_3 zachodzące przy strąceniu węglanu wapnia z roztworów wodnych soli wapniowych. Stwierdzili oni, że początkowo powstaje zawsze węgiel bezpostaciowy, który zależnie od warunków, a zwłaszcza w zależności od temperatury, krystalizuje szybko na kalcyt, aragonit lub fateryt.

Charmadarian i Pietrow³⁾ badali m. in. wpływ koloidów (białka, żelatyny) na szybkość sedymentacji osadów węglanu wapnia w procesie kaustyfikacji i stwierdzili istotnie pewną nieznaczłą poprawę szybkości sedymentacji przy zastosowaniu takich dodatków.

Wszystkie te dane z literatury, poza tym, że nie były przydatne dla ruchu, nie pozwalały na ustalenie istotnych przyczyn dużych wahań obserwowanych w produkcji. Przeprowadzone przez nas badania systematyczne doprowadziły nie tylko do wyjaśnienia przyczyny wahań szybkości sedymentacji, lecz również do stwierdzenia, iż istnieją możliwości dokonania poważnego ulepszenia tego procesu i uzyskania znacznych oszczędności.

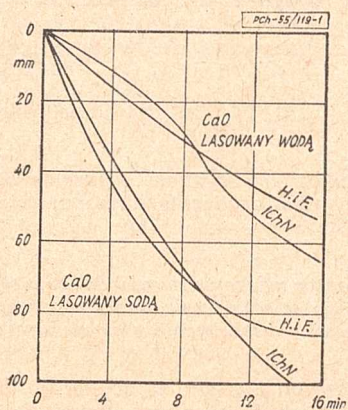
Technika doświadczeń zastosowana przez nas była bardzo prosta. Kaustyfikację prowadzono w naczyniu cylindrycznym niklowym o pojemności około 1 litra. Do roztworu sody znajdującego się w naczyniu i ewentualnie podgrzanego wprowadzano odpowiednią ilość wapna palonego technicznego, pochodzącego z produkcji jednego z zakładów, lub wypalonego w laboratorium i mieszając mechanicznie podgrzewano szybko ciecz do wrzenia. Czas kaustyfikacji liczono od chwili osiągnięcia temperatury wrzenia. Po skończeniu reakcji przelewano całą zawartość do wysokiego cylindra szklanego o średnicy 45 mm i wysokości 770 mm otoczonego płaszczem szklanym, przez który przepływa para wodna. Poziom osa-

du obserwowano co 60 sek, a w miarę postępu dekantacji w dłuższych odstępach czasu.

Doświadczenia i wyniki*)

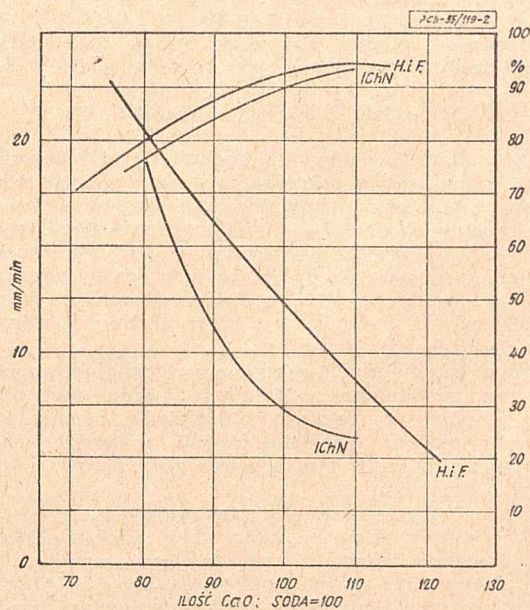
1) Powtórzenie doświadczeń Harropa i Forresta. Celem nawiązania do tej pracy odtworzyliśmy w miarę możliwości ściśle szereg doświadczeń tych autorów. Autorzy ci nie podają żadnych bliższych danych o jakości wapna stosowanego do doświadczeń, przypuszczaliśmy, że wystąpią w związku z tym poważniejsze różnice. Wyniki przedstawione są na wykresach 1 i 2, na których podaliśmy obok krzywych H. i F. krzywe uzyskane przez nas (IChN).

Na rysunku 1 porównano kaustyfikację mlekiem wapiennym z kaustyfikacją wapnem niegaszonym. Jak widać z wykresu szybkości osadzania się, wyniki nasze mało odbiegają od wyników autorów zagranicznych, co świadczy o tym, że pracowaliśmy w warunkach podobnych, chociaż nasze warunki pracy były cokolwiek gorsze.



Rys. 1.
Porównanie szybkości osadzania się węglanu wapnia w pracach Harropa i Forresta oraz IChN przy stosowaniu wapna technicznego z zakładów sodowych.

Rysunek 2 podaje zależność szybkości osadzania się i stopnia kaustyfikacji od nadmiaru wapna. Wyniki i tym razem



Rys. 2.
Zależność szybkości osadzania się węglanu wapnia i stopnia kaustyfikacji od nadmiaru wapna w pracach Harropa i Forresta oraz IChN przy stosowaniu wapna technicznego z zakładów sodowych

są zbliżone i również nieco gorsze w naszych doświadczeniach. Jak już o tym wspomniano wyżej, zasadnicze warunki wpływające z referowanej pracy zagranicznej były w zakładzie spełnione, na tej drodze nie należało więc oczekiwać dalszej poprawy.

2) Prawo Stokesa. Przyjmując, iż w pierwszym przybliżeniu obowiązywać powinno prawo Stokesa, wykonaliśmy szereg pomiarów szczegółowych z oznaczeniem wielkości cząstek zawiesiny, ciężaru właściwego cieczy i fazy stałej oraz lepkości roztworu.

*) Dla wyrażania stężeń posługujemy się bardzo wygodnym systemem tzw. „dywizji” stosowanym przez fabryki sody. Roztwór o stężeniu 20 dn/20 ml jest roztworem jednonormalnym.

Pomiary te nie wniosły nic szczególnego, toteż nie przytaczamy ich szczegółowo.

Wielkość cząstek wahała się od 1,75 do 4,6 mikronów, a szybkość dekantacji obliczona z równania Stokesa powinna była wynosić od 11 do 19 mm/5 min. Szybkość dekantacji obserwowana była większa i wynosiła zależnie od warunków od 16 do 33 mm/5 min, jednak bez wyraźnej prawidłowości. Różnica pomiędzy wynikami obliczonymi a obserwowanymi pochodzi m. in. stąd, iż oznaczano wielkość cząstek pojedynczych, podczas gdy w rzeczywistości tworzą się drobne skupiska, co przyspiesza dekantację.

Przyjmując pewną ograniczoną słusność prawa Stokesa dla tego przypadku zauważymy, że poważniejszej poprawy szybkości dekantacji spodziewać się należało jedynie przez powiększenie cząstek węglanu wapnia.

3) Wapno lasowane na sucho. Pewną ilość wapna przetrzymano przez okres kilku tygodni w zamkniętym eksykatorze nad wodą. Otrzymano w ten sposób wapno gaszone w postaci suchego proszku. Inną porcję wapna zgaszono przez opryskiwanie wodą. Wyniki otrzymane potwierdzają dane Te-Pang Hou, gdyż uzyskano istotnie znaczne przyspieszenie dekantacji, jak to widać z tablicy 1.

T a b l i c a 1. Wpływ sposobu gaszenia wapna

Lp	Wapno	Stężenie		Szybkość osadzania się mm/5 min	Stężenie NaOH dn
		Na ₂ CO ₃ dn	CaO dn		
1	niegaszone	62	46,8	30	42,0
2	gaszone w eksykatorze	62	46,8	127	42,0
3	gaszone przez natryskiwanie	62	46,8	107	40,7

Jakkolwiek udaje się w ten sposób poważnie poprawić szybkość sedimentacji, to wynik ten nie ma bezpośredniego znaczenia praktycznego, wymagałby bowiem wprowadzenia poważnych zmian w aparaturze. Na szybkość osadzania się węglanu wapnia w doświadczeniach podanych w tablicy 1 w dużym stopniu wpływa niskie stężenie otrzymanego ługu, a szybkość sedimentacji 127 mm/5 min dla ługu 42,0 dn nie jest bardzo dużą szybkością. Stosując wapno o znacznej reaktywności (co dalej opisano szczegółowiej) uzyskaliśmy w takich samych warunkach szybkość opadania osadu 410 mm/5 min przy stężeniu NaOH 41,4 dn.

4) Wpływ temperatury wypalania wapna. We wszystkich dotychczas wykonanych próbach stosowaliśmy wapno wypalane w piecu szybowym fabryki sody. Postanowiliśmy więc zbadać wpływ samego procesu wypalania wapna na proces kaustyfikacji i dekantacji. W litera-

T a b l i c a 2. Wpływ temperatury wypalania wapna na szybkość osadzania się strąconego węglanu wapnia

Lp	Temperatura wypalania wapna	Stężenie		Szybkość osadzania się mm/5 min	Stężenie NaOH dn
		Na ₂ CO ₃ dn	CaO dn		
1	800	70	70	130	65,0
2	900	70	70	245	69,5
3	900	70	70	237	67,5
4	900	80	72	245	74,5
5	1000	70	70	35	72,8
6	1000	70	70	51	74,0
7	1000	70	70	49	63,7
8	1100	70	70	24	68,0
9	1100	78	70	18	70,0
10	1100	78	70	35	65,0
11	wapno techniczne I	70	70	10	74,8
12	„ „ II	62	57	16	55,3
13	„ „ III	70	70	20	58,1
14	„ „ IV	70	70	11	69,6
15	„ „ V	62	57	12	60,0
16	ruch			ok. 20	ok. 65

turze wpływ ten potraktowany jest jedynie bardzo powierzchownie.

Wapno wypalaliśmy w bryłach wielkości pięści w piecu mufowym elektrycznym z samoczynną regulacją temperatury. Dokładność tej regulacji nie była zbyt wielka ($\pm 20^\circ$), lecz dla naszych celów wystarczająca.

Z obszernego materiału doświadczalnego podajemy tutaj (tabl. 2) krótkie zestawienie charakterystycznych wyników. Podane przykłady wzięte z wielu dziesiątków pomiarów nie są całkowicie porównywalne, gdyż różnią się stężeniem NaOH i warunkami kaustyfikacji. Jednakże w przypadku stosowania wapna wypalanego w wysokiej temperaturze i wapna technicznego inne warunki były raczej korzystniejsze (nadmiar sody, większe rozcieńczenie). Pozostałe warunki były jednak te same. Różnice pomiędzy poszczególnymi gatunkami są jak widać jaskrawe. Równocześnie zaobserwowano wyraźną różnicę w charakterze osadu, gdyż osad otrzymany z wapna wypalanego w niskich temperaturach był wyraźnie gruboziarnisty.

Zaobserwowany przez nas i następnie wielokrotnie potwierdzony fakt dużego wpływu temperatury wypalania wapna na charakter osadu węglanu wapnia ma swój odpowiednik w pracy Brittona, Gregga i Winsora⁵⁾ omawiającej hydratację wapna palonego. Praca ta ukazała się w r. 1952 i stała się nam dostępną już po zakończeniu właściwych naszych badań. Badacze ci także stwierdzili, iż wapno o najlepszych właściwościach i najbardziej aktywne otrzymuje się w temperaturze 900°. Związku z procesem otrzymywania wodorotlenku sodowego autorzy wspomniani nie badali. Wyjaśniają oni również, że wypalanie węglanu wapnia w niskiej temperaturze jest przyczyną zachowania przez jony Ca²⁺ i O²⁻ pierwotnej siatki krystalicznej kalcytu, dzięki czemu otrzymany tlenek wapnia wykazuje wysoką reaktywność. Aktywność badali ci sami autorzy również kalorymetrycznie.

Podobne badania przeprowadzili znacznie wcześniej Ray i Mathers⁶⁾, również jednak tylko w związku z procesem hydratacji wapna.

Najnowsza, niezmiernie ciekawa praca na ten temat wykonana przez Mac Intire'a i Stansela⁷⁾ wykazała, że temperaturę otrzymywania wapna aktywnego można jeszcze bardziej obniżyć, a mianowicie do 700°, przez wypalanie miały kamienia wapiennego w atmosferze pary wodnej. Jednak i ta praca nie łączy otrzymanych wyników z procesem kaustyfikacji.

Jak to wykazemy dalej, węglan wapnia strącony zachowuje się inaczej i nie tworzy formy aktywnej. Wy tłumaczenie polega prawdopodobnie na tym, że węglan strącony ma słabo wykształconą strukturę krystaliczną, zgodnie z pracą Brittona, Gregga i Winsora⁵⁾, skutkiem czego utworzony CaO nie posiada struktury pseudokalcytu, lecz właściwą swą strukturę zwartą, nieaktywną. Konsekwencją tego jest niemożliwość otrzymania dobrego wysoko reaktywnego wapna z odpadów po procesie kaustyfikacji.

5) Temperatura wypalania wapna a jego reaktywność. Niezależnie od właściwych prób nad kaustyfikacją (mając na razie na uwadze ogólnie znany fakt, iż w pewnych przypadkach wapno otrzymane w produkcji może być przepalone) opracowaliśmy prostą termometryczną metodę oznaczania reaktywności wapna.

Metoda przez nas obrana pozwala na szybkie wyznaczenie przybliżonej temperatury w jakiej dane wapno było wypalane oraz przewidywanie szybkości dekantacji w procesie kaustyfikacji. Stwierdzono mianowicie istnienie dość ścisłego związku pomiędzy reaktywnością wapna a szybkością dekantacji.

Reaktywność wapna oznaczamy przez lasowanie odważonej ilości wapna określoną ilością wody i obserwowanie przebiegu temperatury w czasie.

Niewielka aparatura stosowana do tego celu składa się ze zlewki na 100 ml, nie izolowanej cieplnie ze względu na dużą szybkość reakcji, mieszałka szklanego poruszanego motorkiem i termometru.

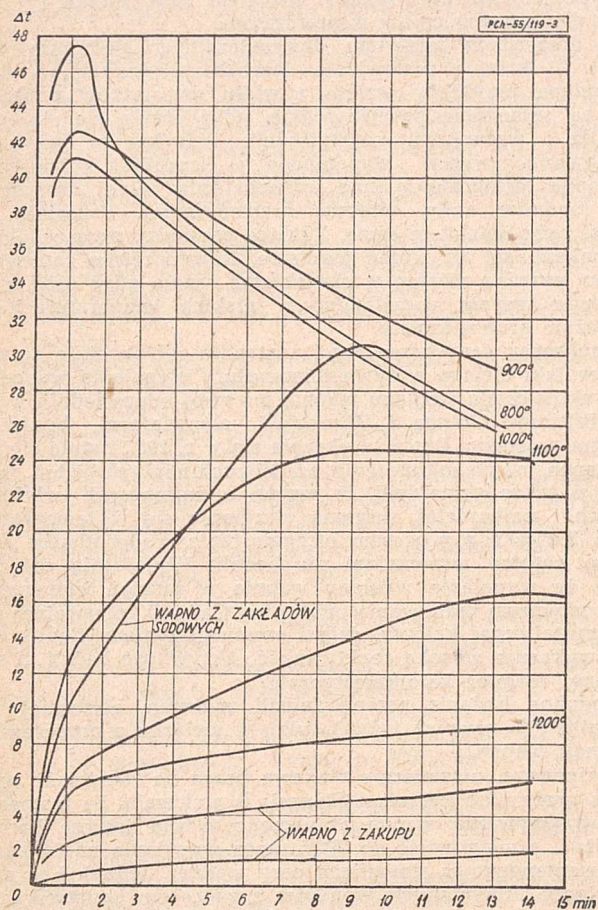
Próbę wapna rozciera się szybko w moździerzu do ziarn poniżej 0,5 mm (odsiać) i odważa 10 g. Do zlewki wlewa się 50 ml wody destylowanej o temperaturze pokojowej, uruchamia mieszałkę i po ustaleniu się temperatury wsupuje szybko wapno notując czas. Odczyty temperatury przeprowadza się co minutę.

Rysunek 3 podaje wyniki otrzymane w próbach laboratoryjnych przy wypalaniu wapna w temperaturach od 800 do 1200°C.

W przyjętych warunkach pomiaru cechą charakteryzującą różne rodzaje wapna jest czas osiągania najwyższej temperatury. Czas ten dla wapna wypalanego w 800 — 1000° wy-

nosi minutę, po czym następuje okres stygnięcia. Wapno wypalane w 1100°C lasuje się znacznie dłużej, a powolniejszy spadek temperatury po osiągnięciu punktu szczytowego (tj. po 10 minutach) świadczy o tym, że proces hydratacji jeszcze

dzony został wielokrotnie w różnych warunkach. Przytaczamy tutaj dla przykładu wyniki niektórych tylko obserwacji najbardziej charakterystycznych (tabl. 3 i rys. 3).



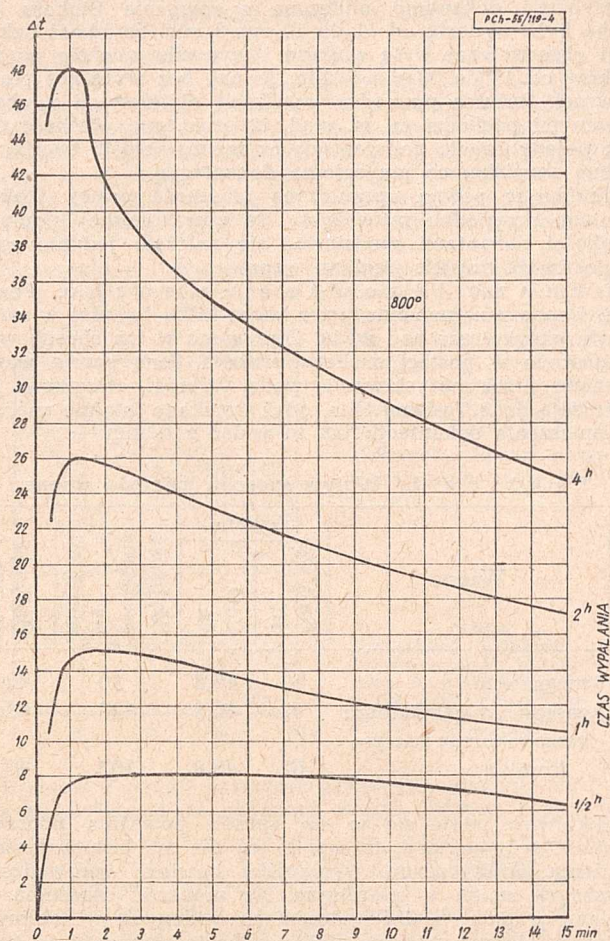
Rys. 3.

Reaktywność wapna wypalanego w różnych temperaturach. Proba termometryczna

nie został ukończony. Wapno otrzymane w 1200°C lasuje się ponad pół godziny.

6) Reaktywność wapna a szybkość osadzania się węglanu wapnia

Ścisły związek istniejący pomiędzy reaktywnością wapna a szybkością osadzania się szlamu węglanu wapnia potwier-



Rys. 4.

Reaktywność wapna wypalanego w temperaturze 800°C w zależności od czasu wypalania

7) Wpływ czasu wypalania wapna na reaktywność

Przy wypalaniu wapna w niskiej temperaturze przedłużanie czasu wypalania nie wpływa na pogorszenie reaktywności. Natomiast w temperaturach wysokich stwierdzić można wybitnie ujemny wpływ długotrwałego wypalania wapna. Z wyników otrzymanych przez nas przytaczamy jedynie część,

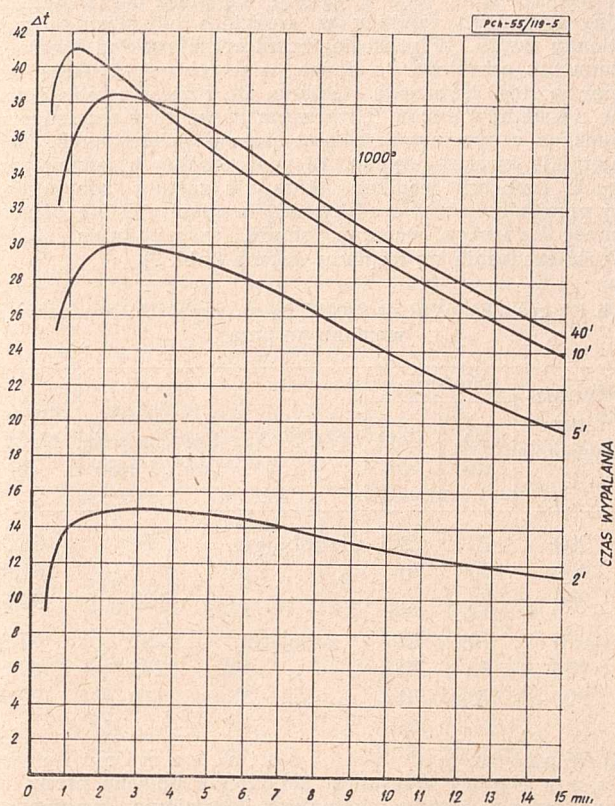
T a b l i c a 3. Porównanie szybkości osadzania się szlamów węglanu wapnia otrzymanych z wapna o wysokiej i niskiej reaktywności

Lp	Temperatura wy- palania wapna °C	Czas kaustyfikacji w min	Temp. kaus- tyfik. °C	Stężenie		Szybkość dekant. mm/5min	Stężenie NaOH dn
				Na ₂ CO ₃ dn	CaO dn		
a) Wapno o dużej reaktywności							
1	900	10	104	78	70	340	67,0
2	900	10	104	70	70	265	61,4
3	900	20	107	80	72	245	74,5
4	900	20	104	63	70	445	51,0
5	900	20	104	70	70	245	69,5
6	900	30	104	70	77	115	69,1
7	900	20	104	80	88	96	80,9
b) Wapno o małej reaktywności							
8	1100	20	104	70	74	17	70,5
9	z zakładu	20	104	70	70	10	74,8
10	„	20	104	52	52	19	41,4
11	z zakupu	30	104	70	70	12	77,0
12	z zakładu	20	104	52	52	12	56,4

a mianowicie dla temperatur 800^o, 1000^o i 1200^o (rys. 4 —6). Odwrócenie się stosunków stwierdziliśmy już przy temperaturze wypalania 1100^o.

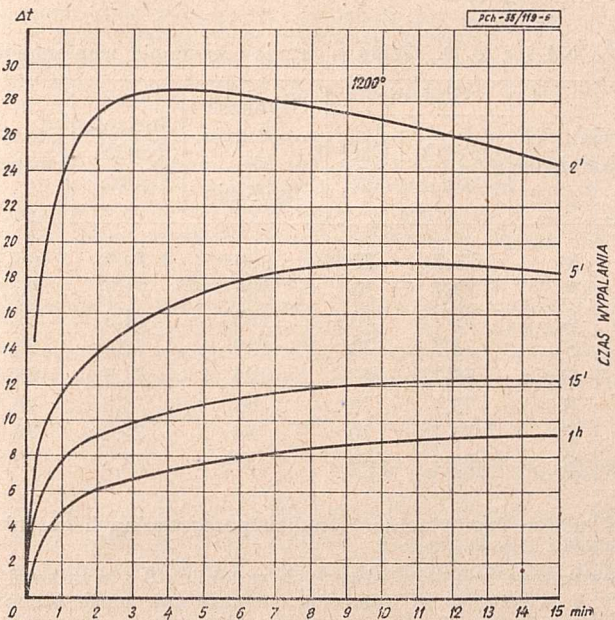
Na wykresach 4 — 6 widoczny jest również wpływ czasu wypalania na stopień wypalenia wapna. W temperaturze 800^o

su hydratacji i związanych z tym strat ciepła do otoczenia, przyrost temperatury w warunkach pomiaru jest znacznie mniejszy. Im dłuższy jest czas wypalania w temperaturze



Rys. 5.
Reaktywność wapna wypalanego w temperaturze 1000°C w zależności od czasu wypalania

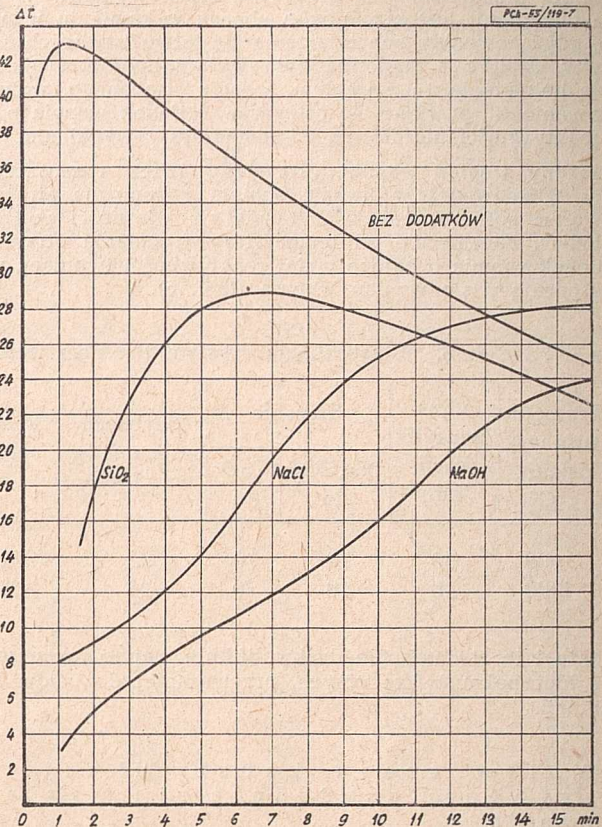
osiąga się całkowite wypalenie dopiero po 4 godzinach, czego dowodem (oprócz analizy) jest ilość ciepła wydzielona w próbie reaktywności (przyrost temperatury).



Rys. 6.
Reaktywność wapna wypalanego w temperaturze 1200°C w zależności od czasu wypalania

Podobnie jest w temperaturze 1000^o, w tym przypadku jednak czasy wypalania są oczywiście znacznie krótsze.

W temperaturze 1200^o uzyskuje się w warunkach laboratoryjnych całkowite wypalenie (93—98% przereagowania) już po 2 minutach. Jednak skutkiem powolnego przebiegu proce-



Rys. 7.
Wpływ zanieczyszczeń na reaktywność wapna wypalanego w 900°C

1200^o, tym powolniejszy jest przebieg hydratacji i niższa maksymalna temperatura reakcji.

Wpływ stopnia wypalenia wapna eliminowany był w procesach naszych w ten sposób, że ilość wapna potrzebną do procesu kaustyfikacji obliczano na podstawie zawartego w nim CaO. Stąd podane w tabelach stężenie CaO (np. 70 dn) oznacza zawsze faktyczną ilość czynnego CaO.

8) Wpływ zanieczyszczeń na reaktywność wapna

Kilka prób kamienia wapiennego impregnowano 5% roztworami szkła wodnego, NaCl i NaOH celem przekonania się o wpływie tych czynników na reaktywność wapna. Impregnacja polegała na zanurzeniu kamienia w ciągu 48 godzin w odpowiednich roztworach. Kamień wypalano następnie w identyczny sposób w 900^o i zbadano reaktywność otrzymanych produktów (rys. 7).

Jak to widać na wykresie szczególnie ujemny wpływ mają NaCl i NaOH. Stwierdzenie to jest ważne dla ruchu, wskazuje bowiem na to, że z błot pokaustyfikacyjnych nie można regenerować wapna do celów kaustyfikacji. Wapno takie ma niską reaktywność, daje więc osady, które się bardzo źle osadzają.

Nie należy również przerabiać ponownie niedopałów wapna, które odrzuca się z lasownika oddziału kaustyfikacji, gdyż są one nasycone ługiem sodowym i po powtórnym wypaleniu dadzą wapno o małej reaktywności.

Wapno zawierające NaOH daje istotnie złe efekty dekantacji, jak na to wskazuje przykład podany w tablicy 4.

T a b l i c a 4. Wpływ NaOH na sedymentację

Lp	Rodzaj dodatku	Stężenie		Szybkość osadzania się mm/5min	Stężenie NaOH dn
		Na ₂ CO ₃ dn	CaO dn		
1	bez	70	70	265	61,4
2	NaOH	70	70	20	65,0

- 9) Własności tlenku wapnia otrzymanego z czystego strąconego węglanu wapnia

Istnieje przekonanie, że przyczyną złych wyników w procesie dekantacji jest krzemionka obecna w kamieniu wapiennym, gdyż powoduje ona tworzenie się łatwo topliwych krzemianów. Jeśli krzemionka była wyłącznie odpowiedzialna za złą dekantację, to z węglanu wapnia strąconego, wolnego od krzemionki, powinno się otrzymywać tlenek wapnia o dużej reaktywności niezależnie od temperatury wypalania.

Strącony węglan wapnia, otrzymany przez rozpuszczenie kredy szlamowanej w kwasie solnym i ponowne strącenie roztworem sody, wykazuje wyraźnie złe własności pod tym względem. Niezależnie od temperatury wypalania otrzymuje się tlenek wapnia o bardzo małej reaktywności tworzący wolno osadzający się węglan wapnia (tabl. 5).

T a b l i c a 5. Kaustyfikacja czystym tlenkiem wapnia

Lp	Temperatura wypalania °C	Czas kaustyfikacji min	Stężenie		Szybkość osadzania się mm/5 min	Stężen. NaOH dn
			Na ₂ CO ₃ dn	CaO dn		

1	900	30	70	70	32	62,0
2	1100	30	70	70	24	68,0

Także i to stwierdzenie dyskwalifikuje wapno regenerowane z błot pokaustyfikacyjnych, przynajmniej do celów kaustyfikacji.

- 10) Wpływ czasu kaustyfikacji na szybkość osadzania się węglanu wapnia

Sprawdzono także wpływ innych czynników badanych przez Harropa i Forresta¹⁾ i stwierdzono, że mimo stosowania wapna o wysokiej reaktywności czynniki te działają nadal. Badano więc między innymi wpływ nadmiaru względnie niedomiaru wapna oraz czasu kaustyfikacji. Znany już dawniej naszemu zakładom korzystny wpływ niedomiaru wapna występuje również w przypadku stosowania wapna o wysokiej reaktywności.

Przedłużanie czasu kaustyfikacji zmniejsza według Harropa i Forresta szybkość osadzania się węglanu wapnia. W tablicy 6 podajemy wyniki serii pomiarów przeprowadzonych z wapnem wypalonym w 900°.

T a b l i c a 6. Wpływ czasu kaustyfikacji na szybkość osadzania się węglanu wapnia

Lp	Temperatura wypalania °C	Czas kaustyfikacji min	Stężenie		Szybkość osadzania się mm/5min	Stężenie NaOH dn
			Na ₂ CO ₃ dn	CaO dn		

1	900	10	78	70	340	67,0
2	900	20	78	70	234	67,5
3	900	60	78	70	150	68,0
4	900	120	78	70	100	67,0

Jak to wynika z tablicy 6 szybkość sedimentacji pogarsza się zdecydowanie i dość regularnie w miarę przedłużania czasu kaustyfikacji. Fakt ten musiałby być uwzględniony w razie wprowadzenia wapna wysoko reaktywnego do ruchu, gdyby zależało na uzyskaniu efektu maksymalnego. W obecnym schemacie produkcyjnym kaustyfikacja trwa ok. 1,5 — 2 godzin, gdyż tyle mniej więcej czasu upływa od chwili zetknięcia się wapna z roztworem sody do rozpoczęcia procesu dekantacji. Jak to jednak stwierdzają pomiary (tabl. 6) nawet dwugodzinna kaustyfikacja daje jeszcze szybko opadający osad.

- 11) Wpływ obecności kwaśnego węglanu sodu w sodzie na czas sedimentacji błot

Roztwór węglanu sodowego stanowiący półprodukt w fabrykacji wodorotlenku sodu otrzymuje się przez ogrzewanie zawiesiny kwaśnego węglanu w wodzie i odpędzenie części dwutlenku węgla. W procesie technicznym rozkład kwaśnego węglanu nie przebiega do końca, więc roztwór zawiera zawsze pewną ilość kwaśnego węglanu. Do roztworu tego dodaje się w normalnym ruchu fabrycznym różne ługi rozcieńczone, pochodzące z przemysłu błot pokaustyfikacyjnych, które zobojętniają kwaśny węglan. W poszczególnych jednak przypadkach, roztwory węglanu, które nie zostały zobojętnione mogą przejściowo zawierać kwaśny węglan. Jak się okazuje, obecność kwaśnego węglanu obniża w wybitnym stopniu szybkość osadzania się węglanu wapnia (tabl. 7).

T a b l i c a 7. Wpływ NaHCO₃ na szybkość osadzania się węglanu wapnia

Lp	Temperatura wypalania °C	Stężenie		NaHCO ₃	Szybkość osadzania się mm/5 min	Stężenie NaOH dn
		CO ₂ dn	CaO dn			

1	900	70	73,5	nie zobojętn.	74	61,3
2	900	70	70	„ „	77	61,9
3	900	70	63	„ „	128	50,5
4	900	70	70	zobojętn.	237	67,5
5	900	70	70	„	245	69,5
6	900	70	70	„	110	70,9

- 12) Wpływ pochodzenia kamienia wapiennego. Wszystkie dotychczas opisane próby wykonane były z jednym gatunkiem kamienia wapiennego, oznaczonym w tablicy 8 literą B. Jest to kamień pochodzący z własnego kamieniołomu zakładu sodowego.

Celem przekonania się, jaki wpływ może mieć gatunek kamienia na własności wapna, zbadano w warunkach identycznych kilka prób kamienia wapiennego pochodzących z innych kamieniołomów, dostarczających sporadycznie zakładowi kamienia. Stwierdzono, że różnice są znaczne, jak to wykazuje tablica 8.

T a b l i c a 8. Wpływ gatunku kamienia wapiennego

Lp	Gatunek kamienia	Stężenie		Szybkość osadzania się mm/5min	Stężenie NaOH dn	Stopień kaustyfik
		Na ₂ CO ₃ dn	CaO dn			

1	M	75,7	70	380	70,7	85,2
2	P	75,7	70	225	71,7	86,0
3	K	75,7	70	168	71,3	81,0
4	S	75,7	70	130	72,1	86,4
5	O	75,7	70	124	72,5	85,5
6	B	75,7	70	93	75,8	86,8
7	C	75,7	70	85	71,0	84,0
8	Z	75,7	70	37	72,3	86,0

W tablicy 9 przytaczamy analizy poszczególnych gatunków kamienia wapiennego.

Porównanie wyników zawartych w tablicy 9 z wynikami tablicy 8 wykazuje, że analiza chemiczna nie może stanowić jedyne kryterium dla oceny przydatności wapna w procesie kaustyfikacji, ponieważ nie widać żadnych ogólniejszych zależności własności wapna od składu chemicznego kamienia. Obserwacje wizualne, które należałoby potwierdzić badaniami rentgenograficznymi, zdają się wskazywać, iż głównym czynnikiem decydującym może być stopień wykształcenia kryształów CaCO₃ w kamieniu wapiennym. Byłoby to zgodne z wynikami badań opisanych w punkcie 9, a wiązałoby się również logicznie z obserwacjami Brittona i współpracowników, przytoczonymi wyżej.

T a b l i c a 9. Analizy różnych gatunków kamienia wapiennego

Lp	Gatunek kamienia	Wilgotność	Straty przy praż.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₄	CO ₂
1	M	0,1	43,6	0,26	0,35	54,8	0,58	0,1	43,5
2	P	0,1	43,6	0,25	0,32	55,1	0,42	0,15	43,7
3	K	0,2	42,4	2,20	1,16	52,6	0,86	0,24	42,1
4	S	ślady	43,6	0,91	0,44	54,4	0,47	0,11	43,3
5	O	0,1	42,9	1,92	0,98	53,5	0,62	0,15	42,6
6	B	0,1	43,7	0,34	0,30	55,0	0,63	0,16	43,8
7	C	0,1	43,6	0,24	0,22	54,9	0,47	0,1	43,9
8	Z	0,1	43,5	0,42	0,72	54,7	0,54	0,12	43,5

T a b l i c a 10. Wyniki uzyskiwane w warunkach optymalnych

Lp	Temp. wypalania °C	Czas kaustyf min	Zobojętn. NaHCO ₃	Temp. kaust. °C	Stężenie		Szybkość osadzania się mm/5 min	Stężenie NaOH dn	Stopień kaust.
					Na ₂ CO ₃ dn	CaO dn			
1	900	10		104	78	70	340	67,0	82,0
2	900	20	Zob. NaHCO ₃	104	75	67,5	310	70,3	82,6
3	900	20	Płyn RS		52	52	370	70,0	83,0
4	900	20	Zob. NaHCO ₃	107	80	72	245	74,5	82,0
5	900	20	Zob. NaHCO ₃		75	70	297	68,5	85,0
6	900	20	Zob. NaHCO ₃		75,7	70	380	70,7	85,2
7	900	20	Zob. NaHCO ₃		75,7	70	225	71,7	86,0

13) I n n e w p ł y w y. Badano jeszcze wpływ zawartości miału w kamieniu wapiennym, wpływ popiołu z koksu oraz czasu przechowywania wapna o dużej reaktywności, nie stwierdzono jednak żadnych poważniejszych różnic.

14) W y d a j n o ś ć p r o c e s u. Przy wykonywaniu pomiarów obserwowano stale również wydajność reakcji. Danych nie przytaczamy (z wyjątkiem tablicy 8 i 10), ponieważ nie odbiegają one od zwykłych stosunków spotykanych w ruchu. Stosując wapno wysokoreaktywne uzyskuje się dobre wydajności pod warunkiem wprowadzenia do reakcji dostatecznej ilości wapna. Duża reaktywność wapna, a więc duża szybkość techniczna reakcji zapewnia w każdym razie znaczne zbliżenie się do równowagi, mimo krótkiego czasu kaustyfikacji.

15) S e d y m e n t a c j a w w a r u n k a c h o p t y m a l n y c h. W tabl. 10 zestawiono kilka wyników otrzymanych w warunkach możliwie jak najkorzystniejszych dla procesu, a więc z użyciem wapna wypalanego w 900° przy krótkim czasie kaustyfikacji, z całkowitym zobojętnieniem NaHCO₃ i przy niedomiarze wapna.

Uzyskane wyniki potwierdzają jeszcze raz, iż warunki te w sumie sprzyjają powstawaniu osadów łatwo oddzielających się od ługu. Wystarczy przypomnieć, iż w warunkach fabrycznych przy stężeniu NaOH wynoszącym tylko 65 dn szybkość sedymentacji wynosi od 20—45 mm/5 min. Jak to

wykazaliśmy uzyskać można szybkości 10 do 15 razy większe, mimo równocześnie zwiększonego stężenia ługu.

Wnioski

1. Szybkość osadzania się węgla wapnia w procesie otrzymywania wodorotlenku sodu z sody zależy od wielu parametrów. Największy i decydujący wpływ na szybkość osadzania się ma jednak sposób wypalania kamienia wapiennego, a mianowicie temperatura wypalania. Temperatura ta nie powinna przekraczać 1000 — 1050°, przy czym za optymalną uważać należy temperaturę 900°. Warunek ten jest bardzo korzystny z punktu widzenia gospodarczego, gdyż wymaga m. in. zmniejszenia ilości paliwa dodawanego w piecu wapienniczym. Zmniejszenie ilości paliwa w piecu wapienniczym powoduje równocześnie wzrost stężenia dwutlenku węgla w gazie, a więc drugi bardzo pożądaný wynik dla przemysłu sodowego. Czas wypalania wapna, który wobec obniżenia temperatury uległby przedłużeniu, nie zmieni się, jeżeli zmniejszona zostanie w pew-

nym stopniu granulacja kamienia. Nie należy więc obawiać się zmniejszenia wydajności pieca.

2. Ważną konsekwencją ekonomiczną naszych spostrzeżeń jest fakt, że przez zastosowanie wapna o dużej reaktywności można podwyższyć stężenie ługów pierwotnych i uzyskać w ten sposób poważną oszczędność paliwa.
3. Przypuszczać należy, że osady o charakterze ziarnistym można będzie łatwiej i dokładniej przemycać na filtrach obrotowych. Wstępne doświadczenia laboratoryjne potwierdzają ten wniosek. Temat ten zostanie jeszcze oddzielnie dokładniej zbadany.

Otrzymano 5.VII.54

Literatura

1. Harrop J., Forrest H. O., *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 362 (1923)
2. Te-Pang Hou, *Manufacture of Soda*, New York 1942
3. Charnadarian M. O., Pietrow A. W., *Ż. prikl. Chim.*, **4**, 464 (1931)
4. De Keyser W. L. Degueldre L., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **59**, 40 (1950)
5. Britton H. T. S., Gregg S. J., Winsor G. W., *J. appl. Chem.*, **2**, 693 (1952)
6. Ray K. W. Mathers F. C., *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 415 (1928)
7. Mac Intire W. H., Stansel T. H., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1548 (1953)

XXIV MIĘDZYNARODOWE TARGI POZNAŃSKIE

W okresie od 3 do 24 lipca rb. odbędą się Międzynarodowe Targi Poznańskie. Będą one miały charakter wybitnie eksportowy zarówno w zakresie towarów, jak i usług. W tegorocznych Targach znajdzie odbicie fakt, że z zacofanego kraju rolniczego o małym przestarzałym przemyśle staliśmy się potęgą gospodarczą w Europie.

Targi Poznańskie będą podsumowaniem osiągnięć i dorobku krajowego minionego dziesięciolecia w ostatnim roku planu 6-letniego.

Przeszło 1000 krajowych zakładów produkcyjnych współzawodniczy w przygotowywaniu eksponatów o najwyższej jakości i w najbogatszym asortymencie; wiele z tych eksponatów stanowi nowości eksportowe będące przejawem polskiej myśli technicznej.

Wznowienie po czteroletniej przerwie Międzynarodowych Targów Poznańskich wzbudziło żywe zainteresowanie sfer gospodarczych za granicą. Wpływają stale zgłoszenia importerów i eksporterów z całego świata, pragnących wziąć udział w XXIV Targach Poznańskich.

Dwutlenek chloru

II. Badania nad otrzymywaniem w skali laboratoryjnej*)

J. Kępiński

Zakład Technologii Chemicznej
Nieorganicznej Pol. Warsz.

546.134.07

Zbadano przebieg reakcji redukcji chloranu sodu za pomocą dwutlenku siarki w periodycznym reaktorze bełkotkowym. Stwierdzono, że skład wydzielających się gazów zmienia się w miarę trwania procesu. Mianowicie stosunek molowy dwutlenku chloru do chloru wzrasta wskutek gromadzenia się dwutlenku chloru w roztworze oraz zmian w mechanizmie reakcji, związanych ze spadkiem stężenia chloranu w roztworze. Prowadząc doświadczenia metodą ciągłą stwierdzono, że stosunek ten jest wyższy, gdy redukcji poddaje się roztwory bardziej rozcieńczone. Utrzymując stężenie chloranu w granicach od 30 do 100 milimoli w litrze, otrzymano dwutlenek chloru z bardzo niewielką domieszką chloru (stosunek molowy $\text{ClO}_2 : \text{Cl}_2 > 30$).

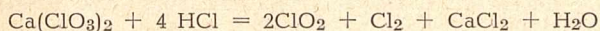
Исследован ход реакции восстановления хлората натрия при помощи двуокиси серы в периодическом реакторе с барботером. Установлено, что состав выделяемых газов изменяется во время процесса. Молярное соотношение двуокиси хлора и хлора повышается именно вследствие накопления двуокиси хлора в растворе и изменений механизма реакции в связи со снижением концентрации хлората в растворе. На основании экспериментальных работ, проводимых непрерывным методом, установлено, что это соотношение выше в случае восстановления более разбавленных растворов. При концентрации хлората в пределах от 30 до 100 миллимоль в литре получалась двуокись хлора с небольшой примесью хлора (молярное соотношение $\text{ClO}_2 : \text{Cl} > 30$).

The trend of reaction of reducing sodium chlorate using sulphur dioxide in batch bubble reactor has been studied. It has been found that the composition of gases evolved changes during the course of process. Namely the molar ratio of chlorine dioxide to chlorine increases, because of the accumulation of chlorine dioxide in solution and of the changes in reaction mechanism connected with the decrease of concentration of chlorate in solution. Carrying out experiments by continuous method the mentioned ratio has been found to be higher when the solutions which underwent reduction are more diluted. By maintaining the concentration of chlorate in the range of 30 — 100 millimols per litre, chlorine dioxide with very small admixtures of chlorine (molar ratio $\text{ClO}_2 : \text{Cl} > 30$) has been obtained.

Wybór metody

W chwili rozpoczęcia części doświadczalnej tej pracy (1950 r.) z metod nowoczesnych znane były jedynie: metoda redukcji chlorowodorem^{1,2)} i metody bezpośredniej redukcji za pomocą dwutlenku siarki^{3,4)}. Metoda z użyciem moderatorów (Persson) była zasygnalizowana w postaci streszczeń patentów i brak było o niej bliższych szczegółów. Dostępna literatura na temat pierwszych dwóch metod była niekompletna, w szczególności publikacje dotyczące redukcji chlorowodorem celowo pomijały opis otrzymywania po za najogólniejszymi danymi.

Metoda Mathiesona posługuje się tanimi surowcami. Chloran wapniowy można otrzymać metodą chemiczną z chloru odpadkowego, chlorowodorów przez spalanie chloru z wodorem z elektrolizy lub jako produkt odpadkowy z chlorowania węglowodorów. Produkcja dwutlenku chloru i chlorynów wiąże się w ten sposób ściśle z zakładem elektrolizy chlorków alkaliów i organicznych pochodnych chlorowych. Ujemną stronę tej metody stanowi otrzymywanie mieszaniny dwutlenku chloru i chloru. Według równania:



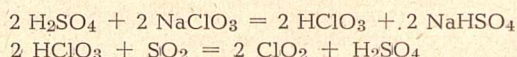
stosunek dwutlenku chloru do chloru w tej mieszaninie wynosi 2:1, w praktyce jest jeszcze niższy⁵⁾. Pociąga to za sobą konieczność rozdzielania tych gazów, ponieważ inaczej nie możemy wyzyskać zawartego w nich dwutlenku chloru do bielenia ani do przerobu na chloryny.

Prace Holsta³⁾ były publikowane w szwedzkiej prasie chemicznej, lub w specjalnych czasopismach papierniczych i były dostępne, podobnie jak patenty, ze streszczeń w czasopismach referatowych oraz z wzmianek w innych publikacjach. Streszczenia te i wzmianki oddawały tylko główne techniczne ważne momenty, a mianowicie: stosowane stężenia SO_2 (5 — 10% z podkreśleniem, że wyższe stężenia obniżają czystość dwutlenku chloru), stężenie chloranu (korzystne duże stężenia np. 3,5 mola/l), stężenia kwasu (około 7 n H_2SO_4 , temperaturę reakcji (około 30°).

Poza tym podano, że pożądanym jest podział strumienia gazu na małe pęcherzyki. Za najwolniejszy proces ograniczający szybkość ogólną redukcji uważał Holst absorpcję SO_2 w roztworze, z którego wywiązuje się dwutlenek chloru. Podano dalej, że po rozpoczęciu doprowadzania mieszaniny gazu obo-

jętnego i dwutlenku siarki roztwór zabarwiał się szybko od dwutlenku chloru, który początkowo rozpuszczał się w roztworze. Po pewnym czasie dopiero ustala się równowaga między ilościami wydzielanymi a unoszonymi z roztworu przez strumień gazu obojętnego. Reakcja gazowa między SO_2 a ClO_2 prawie nie zachodziła. Wydajność wg Holsta wynosiła do 90%. Zawartość chloru w dwutlenku chloru wahała się od 0 do 5% objętościowych.

W półtechnicznej instalacji IG stosowano sposób pracy zbliżony do podawanego przez Holsta. Redukcji poddawano roztwory powstające przez rozpuszczenie 30 kg technicznego chloranu sodu w 43 l kwasu siarkowego o gęstości 1,322. Redukcję prowadzono mieszaniną dwutlenku siarki i powietrza o zawartości 13,5% SO_2 . Z podanych bilansów wynika, że wydajność w przeliczeniu na chloran wynosiła 85%, a stosunek molowy dwutlenku chloru do chloru w gazach, podawany jako kryterium czystości dwutlenku chloru, wynosił 19,2. Poza tym podano również sumaryczne równania reakcji w postaci:



oraz metody kontroli procesu.

Metody posługujące się dwutlenkiem siarki jako środkiem redukującym dają dwutlenek chloru z niewielką domieszką chloru. Schemat otrzymywania chlorynów upraszcza się, ponieważ gazy te nadają się bezpośrednio do redukcji wobec zasad na chloryny lub wprost do bielenia celulozy czy roztwarzania surowców włóknistych lub do innych zastosowań. Instalacje można budować w dowolnej skali, odpowiednio do zapotrzebowania. Do redukcji można stosować tani dwutlenek siarki z gazów prażalnych, a siarczan sodu lub całą mieszaninę poreaekcyjną może znaleźć zastosowanie w tym samym zakładzie. Za metodą tą przemawia również przejście polskiego przemysłu papierniczego w znacznej mierze na surowiec sosnowy i siarczanową metodę gotowania celulozy.

Przegląd omawianych metod wskazuje, że metody stosujące dwutlenek siarki rokuje nadzieję uniknięcia trudności związanych ze znacznym udziałem chloru w produktach reakcji, występujących przy redukcji chlorowodorem.

Z tego względu wybór padł na metodę stosującą dwutlenek siarki. W pierwszym etapie postanowiono opracować alternatywną prostszą, tzn. użycie dwutlenku siarki bez moderatorów.

*) Część I, patrz Przemysł Chemiczny 10(33), 387 (1954).

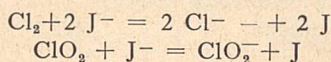
Aparatura

Doświadczenia przeprowadzono w aparacie (rys. 1), którego istotne części stanowiły: urządzenie do sporządzania i mierzenia szybkości przepływu mieszanek gazowej, płuczka, właściwy generator do otrzymywania dwutlenku chloru oraz płuczka do wymywania produktów reakcji z gazów odlotowych. Krany trójdrożne pozwalały w miarę potrzeby pobierać gazy do analizy. Aparatura ta w czasie pracy była wielokrotnie zmieniana przy zachowaniu zasadniczego układu. Zmieniał się też sposób kontroli procesu zależnie od sposobu przeprowadzania doświadczeń i metody zestawiania bilansów reakcji.

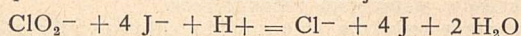
Analiza

Zawartość dwutlenku chloru i chloru w gazach oznaczano metodą jodometryczną⁵⁾ przez przepuszczanie całego strumienia gazów lub jego części przez 2 płuczki zawierające około 0,1 n roztwór jodku potasowego. Wydzielony jod odmiareczkowany tiosiarczanem najpierw w środowisku obojętnym, a powtórnie po zakwaszeniu 10 ml 2 n kwasu siarkowego.

W pierwszym przypadku jod ulega wypieraniu wskutek reakcji:

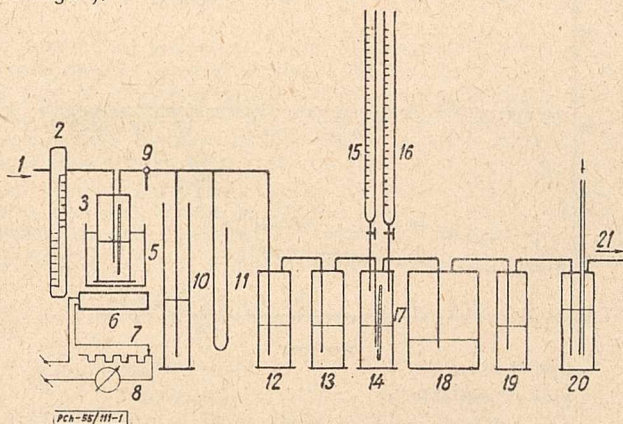


a dalej po zakwaszeniu zachodzi reakcja:



Wynik pierwszego miareczkowania daje sumę milirównoważników chloru i dwutlenku chloru, wynik drugiego (po podzieleniu przez 4) liczbę milimoli dwutlenku chloru.

Chlorany oznaczono za pomocą redukcji arseninem i przez odmiareczkowanie nadmiaru odczynnika bromianem potasowym wg Wasiliewa i Sztucera⁶⁾, chloryny przez miareczkowanie tiosiarczanem po zakwaszeniu, analogicznie do wyżej opisanego oznaczania dwutlenku chloru⁷⁾. Podchloryny wobec chlorynów oznaczano metodą Penota w modyfikacji Ditzla. Chlorki oznaczano miareczkowo stosując metodę Mohra lub Volharda, zależnie od odczynu miareczkowanego roztworu. Sprawdzano, czy zużycie dwutlenku siarki było kompletne, przez pochłanianie gazów w 0,05 n roztworze jodu w jodku potasowym i wagowe oznaczanie siarki w postaci siarczanu barowego⁸⁾.



Rys. 1. Aparatura do otrzymywania NaClO_2

1. butla z powietrzem sprężonym
2. fleometr
3. wyłazywanie gazów z chloranu
4. termometr
5. łaźnia wodna
6. płytka grzewcza
7. regulacja ogrzewania
8. amperomierz
9. kran trójdrożny
10. bufor gazowy i wentyl bezpieczeństwa wypełniony H_2SO_4 (c. wł. 1,84)
11. manometr
12. płuczka sucha z płytką porowatą — filtr gazowy
13. płuczka do wymywania Cl_2
14. płuczka do absorpcji ClO_2
15. kalibrowany wkraplacz NaOH 50%
16. kalibrowany wkraplacz H_2O_2 25%
17. termometr
18. płuczka z $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
19. płuczka z NaOH 7%
20. regulator ciśnienia
21. pompa wodna

Przebieg doświadczeń

We wstępnych doświadczeniach reakcję prowadzono w ciągu kilku godzin redukując roztwór o składzie zbliżonym do stosowanego w instalacji IG (30 g NaClO_3 , 43 ml kwasu siar-

kowego o zawartości 557 g H_2SO_4 w litrze). Gazy pochłanianio w 2 n ługu sodowym, dolewając do niego wodę utlenioną w miarę zużycia. Na podstawie analizy zawartości generatora sporządzono bilans procesu (przykład takiego bilansu podano na tablicy 1).

T a b l i c a 1. Doświadczenie 11. Bilans w milimolach

Wprowadzono:	Generator	Absorber
NaClO_3	1410	
H_2SO_4 557 g/l	1225	
NaOH 2 n		500
H_2O_2 20%		246
SO_2	435	
Otrzymano:		
Cl_2 i NaClO	0	27
ClO_2 i NaClO_2	ślady	278
NaClO_3	886	39
NaCl	ślady	203
Razem		547

Ubytek NaClO_3 w generatorze 524 milimoli.

Wydajność NaClO_2 53%; wyzyskanie SO_2 35%.

Czas trwania doświadczenia 12 godzin.

Po zestawieniu wyników 8 doświadczeń tego typu można było stwierdzić, że wydajność chlorynu w absorberze, obliczona w stosunku do ubytku chloranu i związana z wydajnością dwutlenku chloru, jest niewielka (najwyżej 53%). Lepsze rezultaty osiągnięto w tych doświadczeniach, które trwały dłużej. Duża ilość chlorku w absorberze przy niewielkiej ilości chloranu wskazywała na to, że chlorki pojawiają się tam wskutek zawartości chloru w gazach wywiązujących się w generatorze.

W dalszych doświadczeniach przeprowadzono szereg analiz gazów, przepuszczając je w ciągu kilkunastu sekund przez płuczki z jodkiem potasowym. Wydzielony jod odmiareczkowany tiosiarczanem w obojętnym, a następnie w kwaśnym roztworze. Z wyników miareczkowania obliczono stosunek molowy dwutlenku chloru do chloru. Stosunek ten, oznaczany dalej przez x, przyjęto jako kryterium oceny czystości dwutlenku chloru.

Np. w doświadczeniu 16 uzyskano wyniki podane w tablicy 2.

T a b l i c a 2

Czas od rozpoczęcia reakcji w godzinach	2,5	5,5	7,5	10,5	12	14,5
Stosunek dwutlenku chloru do chloru w gazach	5,75	6,76	7,26	7,36	10,9	17,30
Wydajność w przeliczeniu na chloran w %	73,5	76,3	77,7	77,8	84,6	88,8

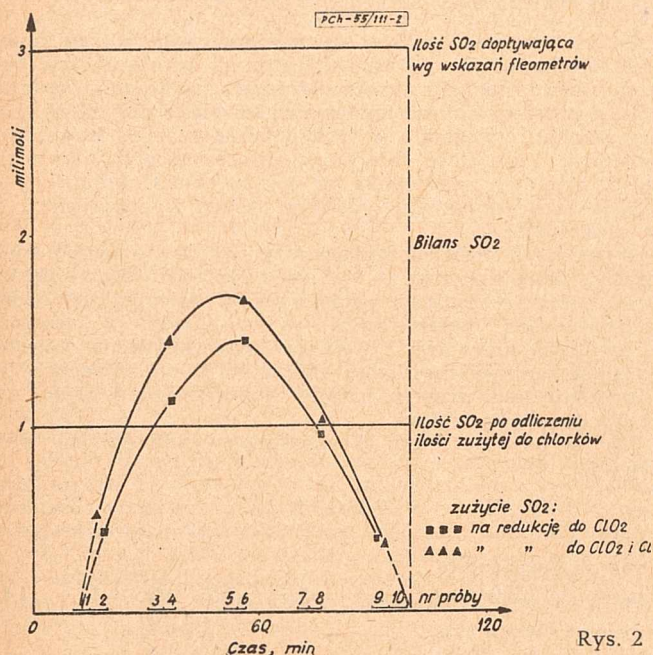
Z tablicy 2 wynika wyraźnie, że skład gazów zmienia się i że stosunek zawartości w gazach dwutlenku chloru i chloru przesuwają się w miarę przedłużania czasu trwania doświadczenia na korzyść dwutlenku chloru. Stwierdzono również, że zmiany składu gazów znajdują odbicie w zmianach stosunków między zawartością różnych związków chloru w absorberze. Zależności tej nie badano jednak bliżej, ograniczając się w dalszych doświadczeniach jedynie do analizy gazów.

Prowadząc redukcję roztworów o różnych stężeniach początkowych i zwiększając częstość pobierania prób gazu stwierdzono, że stosunek dwutlenku chloru do chloru szczególnie silnie wzrasta pod koniec doświadczenia, tj. w okresie bezpośrednio poprzedzającym całkowite odbarwienie się roztworu w generatorze. Poza tym zmiany składu gazów przebiegały w sposób podobny w okresie końcowym, bez względu na początkowe stężenie chloranu w roztworze. Taki przebieg zjawiska mógł być wywołany różnicą w rozpuszczalności chloru i dwutlenku chloru w kwaśnym roztworze generatora. Chlor rozpuszcza się w tych warunkach bardzo słabo i wydziela się w miarę powstawania w roztworze, dwutlenek

chlorku rozpuszcza się w znacznych ilościach i zrazu wysyca roztwór, a poza tym w niewielkich lecz stale rosnących ilościach przechodzi do fazy gazowej. Stosunek więc dwutlenku chloru do chloru w gazach zwiększa się w miarę czasu trwania procesu. W okresie końcowym natomiast po wyczerpaniu chloranu dwutlenek chloru nagromadzony w roztworze ulega desorpcji i wobec tego, że chlor się już nie wywiązuje, powoduje dalszy wzrost stosunku ilości dwutlenku chloru do chloru w gazach. Wyjaśnienie to nie jest jednak całkowicie wystarczające, okazuje się bowiem, że przy różnych stężeniach początkowych chloranu stosunek ClO_2 do Cl_2 już w okresach początkowych jest korzystniejszy dla roztworów bardziej rozcieńczonych, jak to wynika z przytoczonych niżej wyników doświadczeń 22 i 23:

Nr doświadczenia	22	23
Stężenie początkowe chloranu w roztworze moli/l	0,6	2,0
Początkowy stosunek ClO_2 : Cl_2 w gazach	15	8

W dalszych doświadczeniach, w których poddawano redukcji roztwory o niewielkim stężeniu chloranu (około 0,3 mola), analizę gazów prowadzono w sposób umożliwiający sporządzenie bilansu. W tym celu notowano czas przepuszczania gazów przez płuczkę z roztworem jodku potasowego. Z otrzymanego z analizy roztworu w płuczkach składu i ilości wydzielających się w określonym czasie gazowych produktów reakcji wyliczano ilość dwutlenku siarki, którą zużyto na ich otrzymanie z chloranu. Ilość tę porównywano z ilością dwutlenku siarki rzeczywiście dopływającą (rys. 2).



Rys. 2

Dzięki temu udało się stwierdzić, że zużycie dwutlenku siarki w reakcji jest kilkakrotnie większe niż wskazują na to uchwycone ilości gazowych produktów reakcji. Analiza wyczerpanych roztworów w generatorze wykazała, że przyczyną nadmiernego zużycia dwutlenku siarki była redukcja chloranu do chlorku w generatorze. Ilość chloranu redukowana do chlorku była znaczna i dochodziła w niektórych doświadczeniach (np. w doświadczeniu 37) do 30% kosztom zużycia 67% całej ilości dwutlenku siarki. Jak wynika z obliczenia, opartego na splanimetrowaniu odpowiedniego wykresu, wydajność dwutlenku chloru w przeliczeniu na chloran wynosiła wtedy 55%, a wydajność chloru 15%. Natomiast stosunek dwutlenku chloru do chloru w gazach był nader korzystny i ogólnie biorąc wyższy niż w tych doświadczeniach, w których początkowe stężenie chloranu było duże.

Ponieważ badanie przebiegu reakcji w czasie, szczególnie poparte bilansem dwutlenku siarki, dało już pewne wyniki, poprowadzono tą metodą dalsze badania przebiegu redukcji w roztworach bardziej stężonych, zawierających 3 mole chloranu sodu oraz 5 moli kwasu siarkowego w litrze, zmieniając szybkość przepływu mieszaniny dwutlenku siarki przez aparaturę przy innych warunkach niezmiennych (temperatura roztworu w generatorze około 40°C, zawartość SO_2 w mieszaninie z powietrzem 15%).

Ze względu na niemożność przepuszczania całej ilości gazów podczas pobierania prób przez płuczkę z jodkiem potasowym, przy szybkości przepływu 20 l/godz i 40 l/godz, trzeba było zmodyfikować sposób pobierania prób i obliczeń. Analizę przeprowadzono w tym przypadku w sposób podobny do stosowanego w analizie gazów prażalnych metodą Reicha.

Ponieważ użyto tu większej niż w dawniejszych doświadczeniach ilości roztworu, doświadczenia te trwały po kilkanaście godzin i szybkość zmiany składu gazów w czasie trwania reakcji była nieznaczna. Szybkie zmiany zachodziły pod koniec pracy, jednakże ze względu na mniejszą częstość analiz nie zostały uchwycone bardziej szczegółowo. Na rys. 3 przedstawiono wyniki doświadczenia tego typu, przeprowadzonego przy szybkości przepływu gazów 10 l/godz.

Zależność składu gazów od szybkości przepływu okazała się niezbyt duża, choć wyraźna, jak wynika z poniższego zestawienia:

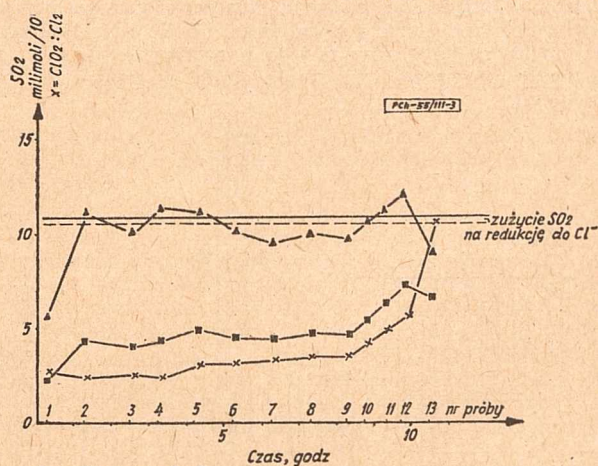
Nr doświadczenia	39	40	42
Szybkość przepływu gazów l/godz	10	20	40
Stosunek molowy dwutlenku chloru do chloru w gazach	4,5	2,5	2,0

Dane te dotyczą ustabilizowanego okresu pracy i nie obejmują okresów wstępnego i końcowego.

Straty przez redukcję chloranu do chlorku były niewielkie i malały ze zwiększeniem szybkości przepływu:

Nr doświadczenia	39	40	42
Cl- w roztworze, milimoli	8,34	7,60	4,36
Straty chloranu na redukcję do chlorku w %	0,93	0,84	0,48

Redukcję roztworów stężonych prowadzono do końca, a więc przechodząc również przez małe stężenia chloranu w okresie końcowym, co jednak nie pociągnęło za sobą tak



Legenda do rys. 3-5

- x-x-x stosunek ClO_2 : Cl_2
- zużycie SO_2 na redukcję do ClO_2
- ▲ " " " " " " ClO_2 i Cl_2
- stężenie chloranu sodowego
- " chlorku sodowego

Rys. 3.

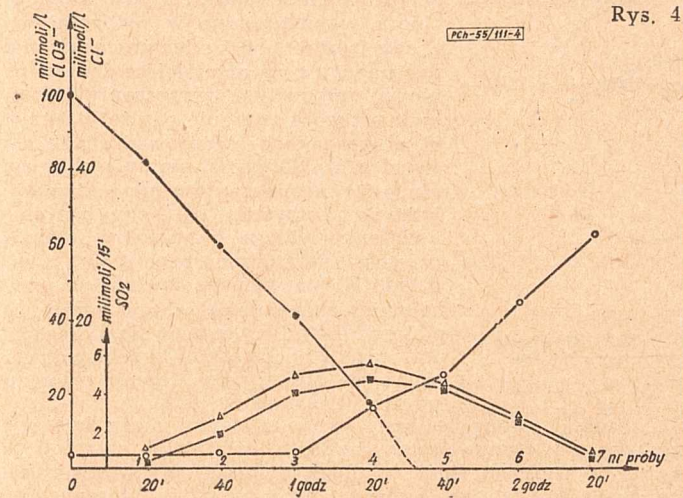
daleko idących skutków ujemnych, tj. redukcji do chlorku. Jak z tego wynika redukcja do chlorku w tak dużych rozmiarach, jak to stwierdzono np. w doświadczeniu 37, nie jest jednoznacznie związana z niskimi stężeniami chloranu w roztworze (rzędu 0,3 mola). Wobec tego kontynuowano badania reakcji w roztworach o stężeniu poniżej 0,3 mola NaClO_3 w litrze roztworu. Aby uzyskać możliwość prowadzenia dłuższych obserwacji wprowadzono ciągły sposób pracy, tzn. do generatora (płuczka pojemności 1 l) zawierającego 0,3 mola roztwór chloranu sodu w kwasie siarkowym dolewano w sposób ciągły 1-molowy lub 2-molowy roztwór chloranu sodu, zawierający kwas siarkowy o tym samym stężeniu co w generatorze (około 50% H_2SO_4).

Dolewanie roztworu w ten sposób okazało się jednak trudne i było stosowane tylko w pierwszej części doświadczeń. W dalszych doświadczeniach dolewano określoną objętość stężonego roztworu w jednakowych odstępach czasu. W nieudanej, jeżeli chodzi o utrzymanie stałego stężenia chloranu

T a b l i c a 3. Doświadczenie 50. Wyniki po przeliczeniu na okresy 15 minutowe

Nr próby	Czas od rozpoczęcia dośw. godz.	ClO ₂	Cl ₂	ClO ₂ + Cl ₂	Stosunek ClO ₂ do Cl ₂	Dwutlenek siarki: zużycie			Stężenie NaClO ₃	Stężenie Cl ⁻
						na ClO ₂	na Cl ₂	Suma		
		milimoli				milimoli			milimoli na litr	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	—	—	—	—	—	—	—	—	86,5	—
1	0 ²⁰	0,88	0,125	1,005	7,04	0,44	0,67	1,11	82,0	2,0
2	0 ⁴⁰	3,20	0,165	3,365	23,6	1,90	0,80	2,70	59,8	1,7
3	1 ⁰⁰	8,10	0,185	8,285	40,6	4,05	0,97	5,02	44	1,7
4	1 ²²	9,55	0,125	9,675	75,4	4,78	0,67	5,45	17,3	7,8
5	1 ⁴⁰	6,05	0	6,05	—	3,025	0	3,02	—	12,5
6	2 ⁰⁰	5,65	0,01	5,66	56,5	2,83	0,05	2,88	—	22,5
7	2 ²⁰	2,02	0,11	2,13	18,3	1,01	0,55	1,56	—	31,5

Srednia szybkość dopływu SO₂ wg fleometrów 14,4 mili moli/15 min.



Rys. 4

się w roztworze dwutlenku siarki, dopływającego w mieszaninie z powietrzem w sposób nieprzerwany w okresach zbyt daleko posuniętego spadku stężenia chloranu. Wtedy z chwilą dolania nowej ilości roztworu chloranu zachodziła redukcja dalej posunięta niż do dwutlenku chloru, a mianowicie głównie do chloru. Odbijało się to przede wszystkim na składzie gazów (zawierających w niektórych próbach do 45% chloru) i ich ilości. Ilość wydzielających się gazowych produktów redukcji chloranu przewyższała nawet kilkakrotnie ilość odpowiadającą dopływającemu w sposób ciągły dwutlenkowi siarki.

Warunki, w których tworzą się znaczne ilości chlorku, zostały bliżej zbadane w jednym z dalszych doświadczeń periodycznych, w którym obok analizy gazów kilkakrotnie pobierano jednocześnie próbki roztworu z generatora. W próbach tych oznaczano stężenie pośrednie chloranu i chlorku. Wyniki tego doświadczenia ujęto w tabelicy 3. Tabełkę tę zestawiono na podstawie analizy próbek gazów pobieranych w ciągu dokładnie mierzonego okresu czasu. Obok stosunku dwutlenku chloru w gazach można więc było obliczyć ilość dwutlenku chloru i chloru, jak również zużycie dwutlenku siarki. Ilości te obliczono w milimolach na 15 lub 20 minut. Z tabelicy 3 i wykresu (rys. 4) wynika, że w czasie pracy sposobem periodycznym stężenie chloranu spada niemal prostoliniowo w czasie trwania doświadczenia. Stężenie chlorków utrzymuje się tak długo na poziomie początkowym, dopóki stężenie chloranu nie spadnie poniżej 40 milimoli w litrze. Z tą chwilą rozpoczyna się wzrost stężenia chlorków w roztworze przebiegający prawie prostoliniowo aż do całkowitego odbarwienia się roztworu.

Podobne wyniki uzyskano w dalszych doświadczeniach, w których przez odpowiednio dobraną szybkość wkraplania

w roztworze, pierwszej części doświadczeń stwierdzono, że występowanie większych ilości chlorku (6,7 — 11%) związane jest ze spadkiem stężenia chloranu w generatorze do wartości bliskich zeru. W tych doświadczeniach, w których nie dopuszczono do zbyt daleko idącego spadku stężenia chloranu w generatorze, straty chloranu na redukcję do chlorku wynosiły mniej niż 1%. Jednocześnie stwierdzono, że skład gazu w wypadku wahań w składzie roztworu wykazuje ogromne skoki. Można przypuszczać, opierając się na dawniejszych spostrzeżeniach, że wahania te były skutkami nagromadzenia

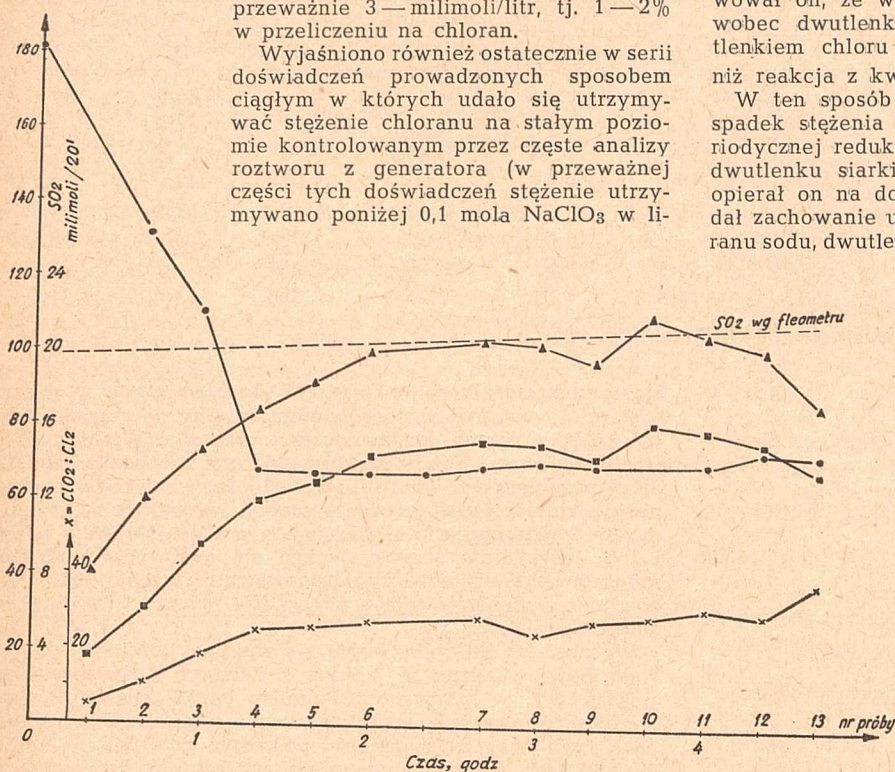
T a b l i c a 4. Doświadczenie 57. Wyniki po przeliczeniu na okresy 20 minutowe

Nr próby	Czas od roz- poczęcia dośw. godz.	ClO ₂	Cl ₂	Cl ₂ + ClO ₂	Stosunek ClO ₂ do Cl ₂	Dwutlenek siarki			Stężenie ClO ₃ milimoli/1
						zużycie			
		na ClO ₂	na Cl ₂	Suma					
		milimoli				milimoli			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	—	—	—	—	—	—	—	—	182
1	0 ²⁰	6,74	1,13	7,97	6,0	3,37	5,65	9,02	107
2	0 ⁴⁰	12,30	1,05	13,35	11,3	6,25	5,25	12,00	132
3	1 ⁰⁰	19,40	1,00	20,40	19,4	9,70	5,00	14,70	101
4	1 ²⁰	24,10	0,95	25,05	25,4	12,05	4,75	16,80	67,8
5	1 ⁴⁰	26,10	1,05	27,15	26,2	13,05	5,25	18,30	67,8
6	2 ⁰⁰	29,50	1,05	30,55	28,1	14,75	5,25	20,00	41,7
7	2 ⁴⁰	30,80	1,05	31,85	29,2	15,40	5,25	20,65	69,6
8	3 ⁰⁰	30,40	1,20	31,60	25,4	15,20	6,00	21,20	71,2
9	3 ²⁰	28,80	1,00	29,80	28,8	14,40	5,00	19,40	70,3
10	3 ⁴⁰	32,60	1,15	33,75	29,6	16,30	5,75	22,05	—
11	4 ⁰⁰	32,00	1,00	33,00	32,0	16,00	5,00	21,00	69,8
12	4 ²⁰	30,40	1,00	31,40	30,4	15,20	5,00	20,20	74,9
13	4 ⁴⁰	27,40	0,70	28,10	39,2	13,70	3,50	17,20	72,9

Srednia szybkość dopływu SO₂ wg fleometrów od 19,70 do 21,55 milimoli na 20 min.

stężonego roztworu chloranu do generatora utrzymano stężenie chloranu na dość stałym poziomie w granicach 30 do 70 milimoli w litrze. Oznaczenie chlorków przeprowadzano w próbkach pobranych w czasie trwania doświadczeń lub bezpośrednio po ich przerwaniu, bez desorpcji czy redukcji rozpuszczonego dwutlenku chloru. Zawartość chlorku wynosiła przeważnie 3—milimoli/litr, tj. 1—2% w przeliczeniu na chloran.

Wyjaśniono również ostatecznie w serii doświadczeń prowadzonych sposobem ciągłym w których udało się utrzymać stężenie chloranu na stałym poziomie kontrolowanym przez częste analizy roztworu z generatora (w przeważnej części tych doświadczeń stężenie utrzymywano poniżej 0,1 mola NaClO_3 w li-



Rys. 5

trze), sprawę zależności zmian składu gazów od stężenia chloranu w roztworze.

Mianowicie w doświadczeniach, w czasie których utrzymywano stężenie chloranu w granicach od 30 do 70 milimoli w litrze, osiągnięto następujące wyniki (w okresie ustabilizowanym):

Nr doświadczenia	53	54	55	57	58
Stężenie chloranu milimoli/l	50—30	65	70	70	300
Stosunek moli dwutlenku chloru do chloru	46	32	30,2	30,6	12,5
Wydajność w przeliczeniu na chloran	94,1	92,2	91,8	91,9	84,0

Podwyższenie stężenia chloranów do około 0,3 mola spowodowało już spadek stosunku $\text{ClO}_2 : \text{Cl}_2$ do 12,5 — wartości znacznie mniejszej, ale ciągle jeszcze znacznie większej niż wartości osiągnięte w doświadczeniach periodycznych z roztworami zawierającymi około 3 moli chloranu sodu w litrze, w których w okresie biegu ustabilizowanego stosunek ten wynosił od 2 do 4,5. W tablicy 4 i na rys. 5 przedstawiono wyniki doświadczenia 57.

Charakterystyka wyników

Osiągnięte wyniki stanowią rozszerzenie dotychczasowych wiadomości o procesie redukcji chloranów za pomocą dwutlenku siarki.

Z przytoczonych danych wynika wyraźnie, że zmiany składu gazów w miarę czasu trwania reakcji zachodzą nie tylko wskutek desorpcji czystego dwutlenku chloru rozpuszczonego

w roztworze, lecz że w miarę spadku stężenia chloranu w roztworze zmienia się również mechanizm reakcji redukcji chloranu.

G. Holst w pracy poświęconej kinetyce tej reakcji³⁾ stwierdza, że szybkość tworzenia się dwutlenku chloru z chloranu jest proporcjonalna do stężenia chloranu. Ponadto zaobserwował on, że w obszarze stężeń chloranu poniżej 0,25 mola wobec dwutlenku chloru reakcja dwutlenku siarki z dwutlenkiem chloru prowadząca do chlorku następuje szybciej niż reakcja z kwasem chlorowym.

W ten sposób objaśnia Holst zaobserwowany przez siebie spadek stężenia dwutlenku chloru w gazach pod koniec periodycznej redukcji stężonych roztworów chloranu za pomocą dwutlenku siarki wobec kwasu siarkowego. Wywody swoje opierał on na doświadczeniach pomocniczych, w których badał zachowanie układów złożonych z kwasu siarkowego, chloranu sodu, dwutlenku chloru i kwasu siarkowego. Jak się okazuje wyprowadzone na ich podstawie wnioski niecałkowicie potwierdzają się w przebiegu redukcji za pomocą gazowego dwutlenku siarki w układach analogicznych do stosowanych w technice. Reakcja dwutlenku siarki z dwutlenkiem chloru rozpuszczonym w roztworze zachodzi istotnie pod koniec procesu periodycznego, ale ma ona miejsce dopiero po niemal całkowitym wyczerpaniu chloranu z roztworu (stężenie, poniżej 0,04 mola w warunkach przeprowadzonych doświadczeń). Natomiast stężenia chloranu około 0,1 mola są w tym przypadku wyjątkowo korzystne dla otrzymywania dwutlenku chloru o wysokim stopniu czystości. Przytoczone więc wyżej twierdzenie Holsta wymaga rewizji lub przynajmniej uzupełnienia w tym sensie, że przy redukcji dwutlenkiem siarki reakcje prowadzące do chlorków przebiegają intensywnie dopiero przy stężeniu chloranu poniżej 0,03 mola w litrze.

Z drugiej strony zaobserwowane zjawisko może być uzyskane do otrzymywania czystego dwutlenku chloru i to nawet w większej skali. W toku niniejszej pracy stwierdzono, że wykorzystując je można przez redukcję chloranu sodu za pomocą dwutlenku siarki otrzymać bez użycia moderatora dwutlenek chloru o większej czystości i z wyższą wydajnością niż dotychczas opisanymi sposobami.

Otrzymano 16.IV.54

Praca niniejsza podjęta w swoim czasie z inicjatywy prof. dr J. Zawadzkiego została wykonana pod kierunkiem prof. dr S. Weycherta w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej Pol. Warsz. w ramach ścisłej współpracy z Instytutem Chemii Ogólnej.

Literatura

1. C. C. Furnas, *Rogers Manual of Industrial Chemistry*, New York 1942
2. M. C. Taylor, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 899 (1940)
3. G. Holst, *Svensk Papperstidn.*, **47**, 537 (1944); *Svensk Kem. Tid.*, **56**, 368 (1944); *Paper Trade J.*, **128**, 21 (1949); *Svensk Papperstidn.*, **50**, 472 (1947)
4. FIAT, Final Report 825 (1948)
5. W. Bray, *Z. phys. Chem.*, **54**, 580 (1906)
6. A. A. Wasiliew, B. W. Sztucer, *Z. chim. Prom.*, **9**, nr 4, 47 (1932)
7. M. Chêne, E. Duissenberg, *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 900 (1945)
8. A. Kurtenacker, *Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels*, Stuttgart 1938
9. J. F. White, Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York 1949

O łatwym sposobie wytwarzania niektórych elektrod drugiego rodzaju i o zachowaniu się tych elektrod w środowisku nietypowym

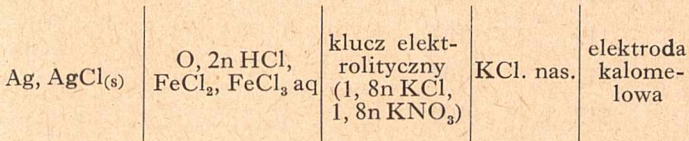
W. Tomassi i W. Jodziewicz

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej

561.135.5

Opisano zachowanie się elektrody Ag, AgCl(s) w wodnym roztworze chlorków żelazowego i żelazawego oraz tejże elektrody w roztworze wodnym chlorku potasowego i bromku potasowego i wskazano łatwy sposób wytwarzania elektrod Ag,AgCl(s) i Ag,AgBr(s)

Pierwsza część naszej pracy dotyczyła zachowania się elektrod srebrnych drugiego rodzaju Ag,AgCl(s) w układzie redoksy. Mierzono siłę elektromotoryczną ogniwa złożonego z elektrody kalomelowej nasyconej i elektrody Ag,AgCl(s) zanurzonej w roztworze chlorków żelazowego i żelazawego w 0,2 n kwasie solnym. Ogniwo odpowiadało schematowi:



Stosowane były trzy roztwory o stosunku stężeń $\frac{c_{Fe^{+++}}}{c_{Fe^{++}}} \cong \frac{10}{1}$, $\frac{c_{Fe^{+++}}}{c_{Fe^{++}}} \cong \frac{1}{1}$ i $\frac{c_{Fe^{+++}}}{c_{Fe^{++}}} \cong \frac{1}{10}$. Pomiary prowadzono

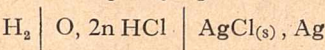
w temperaturze 25°C ± 0,1° korzystając z termostatu powietrznego, za pomocą potencjometru lampowego produkcji duńskiej typu PHM 3h „Radiometer”.

Elektrody Ag,AgCl(s) otrzymano metodą Noyesa i Ellisa¹⁾; spiralę platynową oczyszczoną przez zanurzenie we wrzącym stężonym kwasie azotowym elektrolitycznie pokryto srebrem: elektrolit — roztwór cyjanosrebrzanu potasowego katoda — spiralą platynową, anoda — elektroda srebrna, natężenie prądu — 1,2 mA, czas elektrolizy — 4 godz.

Zastosowano natężenie niższe niż podaje praca Noyesa i Ellisa, ponieważ przy natężeniu prądu 6 mA otrzymano gąbczasty osad srebra. Następną czynnością było termiczne wytwarzanie warstwy srebra na posrebrzonej platynowej spirali. W tym celu przygotowano papkę z tlenku srebra, starannie pokryto nią spiralę i pozostawiono na 12 godzin w temperaturze pokojowej. Z kolei wysuszono w 100°C i ogrzewano przez 4 godziny do temperatury 400°C. Otrzymano białą porowatą warstwę srebra. Warstwę chlorku srebra wytworzono drogą elektrolitycznego chlorowania:

elektrolit — 0,75 n kwas solny, katoda — drucik platynowy, anoda — sporządzana elektroda, czas elektrolizy — 5 godz, natężenie prądu — 4 mA.

Sprawdzono potencjały 10 sporządzonych elektrod Ag,AgCl(s) mierząc siłę elektromotoryczną ogniwa:



i stwierdzono, że wszystkie mają ten sam potencjał równy 269 mV (niższy od teoretycznie obliczonego o 1 mV).

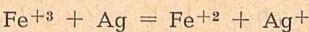
Stosowane odczynniki: 1) kwas solny stężony d. a. firmy Merck, 2) chlorek żelazawy otrzymany preparatywnie wg L. Vanino, 3) chlorek żelazowy — FOCh, Gliwice (o nieznanym bliżej pochodzeniu, analiza wykonana wg L. Vanino wykazała brak najczęściej spotykanych zanieczyszczeń).

Roztwory analizowano oznaczając metodą miareczkowania kolorymetrycznego stężenie jonów żelazowych i żelazawych bezpośrednio po sporządzeniu roztworu i po zakończeniu pomiarów, biorąc do analizy porcję roztworu z naczynia pomiarowego, w którym znajdowały się elektrody Ag,AgCl(s).

Doświadczenia prowadzone z 10 elektrodami Ag,AgCl(s) wykazały, że elektrody Ag,AgCl(s) nie mają stałego potencjału w roztworze redoksy i po dłuższej pracy w nim ulegają zniszczeniu (tabela 1).

Następnie stwierdzono, że w roztworze, w którym pracowały elektrody Ag,AgCl(s) zaszła redukcja jonów żelazowych (Fe⁺⁺⁺) na żelazawe (Fe⁺⁺).

Powyższe zjawisko można by tłumaczyć w dwojaki sposób. Przypuszczano, że redukcja jonów żelazowych wywołana jest obecnością srebra elektrody Ag,AgCl(s) i wówczas reakcja biegnąaby wg równania:



Inne mało prawdopodobne tłumaczenie polegałoby na tym, że być może chlorek srebra reaguje z chlorkiem żelazowym, w wyniku czego srebro przechodzi w dwuwartościowy jon Ag⁺ dając AgCl₂. Związek ten nie jest znany, ale wyodrębniony już został związek srebra dwuwartościowego z fluorem (AgF₂).

W celu wyjaśnienia tego zagadnienia sporządzono roztwory chlorków żelazowego i żelazawego w 0,2 n kwasie solnym

o stosunku stężeń $\frac{c_{Fe^{+++}}}{c_{Fe^{++}}} \cong \frac{0,05 \text{ mol/litr}}{0,005 \text{ mol/litr}} \cong \frac{10}{1}$ i wła-

no do 8 flaszek: do trzech z nich dodano chlorku srebra, do następnych trzech flaszek — pociętą na drobne kawałki blaszkę srebrną. Do doświadczenia użyto roztworu o stosunku stę-

Tabela 1. Zestawienie wyników pomiarów siły elektromotorycznej (w mV) badanego ogniwa

Czas trwania doświad.	L.p. dośw.	Roztwór badany	Elektrody, Ag, AgCl(s)					
			1	2	3	4	7	8
2 dni	1	$\frac{c_{Fe^{+++}}}{c_{Fe^{++}}} = \frac{1,12}{1}$	19—22	13—18	15—19	15—14	14—23	18—30
			wzrost	wahania	wah.	wah.	wzrost	wzrost
4 dni	2	„ „	40—54	18—17	22—23	19—18	23—31	57—200
			wzrost	spadek	wah.	spadek	wzrost	wzrost
6 dni	1	$\frac{c_{Fe^{+++}}}{c_{Fe^{++}}} = \frac{1}{8,9}$	19—408	15—26	17—26	16—25	20—27	40—47
			wzrost	wah.	wah.	wah.	wah.	wah.
6 dni	2	„ „	18—28	15—25	16—26	15—24	18—24	43—58
			wah.	wah.	wah.	wah.	wah.	wah.
4 dni	1	$\frac{c_{Fe^{+++}}}{c_{Fe^{++}}} = \frac{12,88}{1}$	65—46	18—13	27—32	19—16	—	—
			wah.	spad.	wzrost	spad.		
4 dni	2	„ „	—	14—23	47—63	18—31	48—77	—
				wah.	wzrost	wah.	wzrost	

Tabela 2. Wyniki pomiarów wartości siły elektromotorycznej ogniwa

(+) (—)
 $\text{Ag, AgCl}_{(s)} \mid 0,1 \text{ n KCl} + 0,1 \text{ n KBr} \mid \text{AgBr}_{(s), \text{ Ag}}$

Czas	Ag, AgCl I Ag, AgBr IV	I V	I III	II IV	II V	II III	U w a g i
15.VI. 8 ⁴⁵	Elektrody zanurzone do badanego roztworu						
8 ⁵⁵	115	115	111	118	118	115	
9 ¹⁰	121	121	117	121	121	117	
9 ²⁵	122	122	119	122	122	118	
10 ⁰⁰	119	118	115	119	118	115	
11 ⁰⁰	115	115	111	113	113	109	
12 ⁰⁰	115	114	110	111	111	108	
13 ⁰⁰	115	114	111	112	111	108	
14 ⁰⁰	115	114	111	112	111	107	
15 ⁰⁰	115	115	112	112	111	108	
17 ⁰⁰	116	115	112	113	112	109	
16.VI. 8 ³⁰	111	109	106	111	110	107	
9 ³⁰	108	107	104	109	108	105	
10 ³⁰	108	106	103	107	107	105	
14 ⁰⁰	99	98	96	103	102	99	Zmierzono SEM ogniwa: Ag, AgCl I i Ag, AgCl II E = 7 mV
17 ⁰⁰	89	87	85	96	95	92	
19 ⁰⁰	17	16	15	84	82	80	E = 66 mV " "
18.VI. 10 ⁰⁰	0	1,6	4	0	1,5	4	Ag, AgCl zmieniły znak E = 0,5 mV

Tabela 3

żeń $\frac{c_{\text{Fe}^{+++}}}{c_{\text{Fe}^{++}}} \cong \frac{10}{1}$, ponieważ poprzednie badania wykazały,

że przy tym stosunku stężeń redukcja zachodzi w większym stopniu niż w pozostałych dwóch roztworach.

Po sześciu tygodniach oznaczono metodą kolorymetrycznego miareczkowania stężenie jonów żelazowych i żelazawych w poszczególnych próbkach i stwierdzono, że:

1) stosunek stężeń jonów Fe^{+++} i Fe^{++} nie uległ zmianie w roztworze niezawierającym chlorku srebra ani srebra,

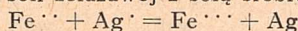
2) stosunek stężeń jonów Fe^{+++} i Fe^{++} też nie uległ zmianie w roztworze, do którego dodano chlorku srebra,

3) natomiast dodatek srebra do roztworu badanego wywołał redukcję jonów żelazowych na żelazawe.

Stężenie pocz. roztw. w mol/l	Stężenie końc. roztw. bez dodatku.	Stężenie końc. roztw. plus AgCl	Stężenie końc. roztw. plus Ag
$\frac{c_{\text{Fe}^{+++}}}{c_{\text{Fe}^{++}}} = 0,048$	$\frac{c_{\text{Fe}^{+++}}}{c_{\text{Fe}^{++}}} = 0,048$	$\frac{c_{\text{Fe}^{+++}}}{c_{\text{Fe}^{++}}} = 0,048$	$\frac{c_{\text{Fe}^{+++}}}{c_{\text{Fe}^{++}}} = 0,043$
$\frac{c_{\text{Fe}^{+++}}}{c_{\text{Fe}^{++}}} = 0,004$	$\frac{c_{\text{Fe}^{+++}}}{c_{\text{Fe}^{++}}} = 0,004$	$\frac{c_{\text{Fe}^{+++}}}{c_{\text{Fe}^{++}}} = 0,004$	$\frac{c_{\text{Fe}^{+++}}}{c_{\text{Fe}^{++}}} = 0,008$

Powyższe doświadczenie potwierdziło pierwsze przypuszczenie, że w roztworze redoksy, w którym pracują elektrody $\text{Ag, AgCl}_{(s)}$, redukcja jonów żelazowych na żelazawe wywołana jest srebrem wchodzącym w skład elektrody. Tym właśnie tłumaczy się brak stałości potencjału elektrod w roztworze redoksy jak i zniszczenie ich po dłuższym przebywaniu w tym roztworze.

W. Ostwald²⁾ charakteryzując łatwość przechodzenia jonu żelazawego (Fe^{++}) w jon żelazowy (Fe^{+++}) podaje jako przykład reakcję soli żelazawej z solą srebra:



zaznaczając, że proces ten zachodzi tylko wtedy, gdy w roztworze jest nadmiar jonów żelazawych (Fe^{++}). Natomiast w przypadku nadmiaru jonów żelazowych (Fe^{+++}) zachodzi reakcja odwrotna — srebro przechodzi do roztworu.

W powyższej pracy zawsze stwierdzano reakcję redukcji jonów żelazowych (Fe^{+++}) bez względu na to jakiego ro-

Czas	Natężenie prądu w mA	U w a g i
15.VI. 12 ⁴⁵	0,2	
13 ⁰⁰	0,25	
14 ⁰⁰	0,27	Wzrost natężenia prądu odpowiada wzrostowi SEM podanej w tabeli 2.
15 ⁰⁰	0,25	
17 ⁰⁰	0,2	
16.VI. 8 ⁰⁰	0,11	
9 ⁰⁰	0,11	
10 ⁰⁰	0,11	
14 ⁰⁰	0,11	
15 ⁰⁰	0,03	Zmierzono SEM, E = 65 → 75 mV (ciągły wzrost)
17 ⁰⁰	0,11	
19 ⁰⁰	0,05	
18.VI. 10 ⁰⁰	0	Zmierzono SEM, E = 0

Tabela 4. Zestawienie wyników pomiarów siły elektromotorycznej badanego ogniwa (w mV)

Uwaga: Drut badany wprowadzony do roztworu 0,1 n chlorku potasowego nie był już wyjmowany z niego do końca doświadczenia.

Czas	DI	DII	DIII	DIV	DV	SI	SII	SIII	SIV	U w a g i
8.IX.	48	—	—	—	—	48	—	—	—	Sporządzono świeży roztwór 0,1 n KCl. SI poprzednio pracował jako uproszczona el. Ag, AgCl (zanurzony w 0,2 HCl wysyconym AgCl), obecnie przed użyciem został przemyty wodą i wytarty bibułą.
9.IX.										
8 ⁵⁰	48	—	—	—	—	48	—	—	—	Wprowadzono drut SII takiego samego pochodzenia co SI, tylko przed użyciem został oczyszczony szmer glem.
9 ⁵⁰	49	—	—	—	—	53	123 el. kal. (+)	—	—	
10.IX.										
13 ⁰⁰	52	—	—	—	—	51	14	—	—	Zmieniono roztwór 0,1 n KCl.
15 ⁰⁰	52	—	—	—	—	51	14	—	—	
15.IX.	45	—	—	—	—	48	10	—	—	Wprowadzono drut SIII świeży (nieużywany).
16.IX.	46	—	—	—	—	49	11	43	—	
17.IX.										
10 ⁰⁰	47	—	—	—	—	—	39	44	37	Wprowadzono drut SIV świeży (nieużywany).
14 ⁰⁰	47	—	—	—	—	—	30	36	23	
16 ⁰⁰	48	—	—	—	—	—	13	27	24	
19.IX.										
13 ⁰⁰	46	—	—	—	—	—	12	29	39	Zmieniono roztwór 0,1 n KCl. Wprowadzono drut DII
13 ¹⁵	46	53	—	—	—	—	—	42	30	
14 ⁰⁰	46	53	—	—	—	—	—	40	37	
20.IX.										
9 ⁰⁰	46	50	—	—	—	—	—	39	141	Zmieniono roztwór 0,1 n KCl. Wprowadzono DIII.
15 ⁰⁰	48	52	52	—	—	48	—	25	—	
18 ⁰⁰	48	51	51	—	—	48	—	15	174 el. kal. (+)	
21.IX.	47	48	46	—	—	47	—	20	30	
22.IX.										
12 ⁰⁰	47	48	45	—	—	47	—	14	16	
16 ⁰⁰	47	47	45	—	—	47	—	13	15	
24.IX.										
18 ⁰⁰	47	46	46	47	48	48	10	31	224 el. kal. (+)	Przygotowano świeży roztwór 0,1 n KCl. Wprowadzono druty DIV i DV.
20 ⁰⁰	47	46	46	45	47	52	—	27	222 el. kal. (+)	
25.IX.										
15 ⁰⁰	47	47	47	45	47	17	37	46	188 kal. (+)	
16 ⁰⁰	47	47	32	45	46	41	43	43	—	
18 ⁰⁰	47	47	28	44	46	100 el. kal. (+)	50	50	—	
28.IX.	47	46	38	43	43	96 el. kal. (+)	73	56	49	
29.IX.	47	46	44	45	45	46	55	21	48	

dzażu jonu (Fe^{+++} czy Fe^{++}) użyto w nadmiarze; różnice były tylko ilościowe.

Tematem drugiej części pracy było zbadanie zachowania się elektrod srebrnych drugiego rodzaju Ag, AgCl(s) i Ag, AgBr(s) zanurzonych we wspólnym roztworze, zawierającym 0,1 n chlorek potasowy i 0,1 n bromek potasowy. W tym celu wykonano pomiary siły elektromotorycznej ogniwa

(+) Ag, AgCl(s) | 0,1 n KCl, 0,1 n KBr | AgBr(s) , Ag (—)

w temperaturze 25°C w termostacie powietrznym za pomocą potencjometru lampowego, typ PHM 3h „Radiometer”.

Doświadczenie prowadzono z 3 elektrodami Ag, AgCl(s) i z 4 elektrodami Ag, AgBr(s) , które otrzymano metodą opisaną w pierwszej części pracy¹⁾ z tą różnicą, że przy sporządzaniu elektrod Ag, AgBr(s) w celu wytworzenia warstwy bromku srebra elektrolizowano roztwór bromku potasowego a nie kwasu solnego.

Sprawdzenie potencjałów elektrod wykonano mierząc siłę elektromotoryczną ogniwa

(+)		(—)
Ag, AgCl(s) 0, 1n KCl klucz KCl nas. KCl nas. elektroda kalomelowa nasycona		
(—)		(+)
i Ag, AgBr(s) 0, 1n KBr klucz KCl nas. KCl nas. elektroda kalomelowa nasycona		

Otrzymano następujące wartości potencjałów dla poszczególnych elektrod:

Ag, AgCl(s)	I — 287 mV (wyliczona wartość potencjału — 288,1 mV)
"	II — 287 "
"	III — 288 "
Ag, AgBr(s)	II — 139 " (wyliczona wartość potencjału — 137 mV)
"	III — 141 "
"	IV — 139 "
"	V — 139 "

Stosowane odczynniki:

- 1) chlorek potasowy — FOCh Gliwice (2-krotnie przekrystalizowany).
- 2) bromek potasowy — FOCh Gliwice (2-krotnie przekrystalizowany).

W wyniku otrzymanych wartości siły elektromotorycznej badanego ogniwa o roztworze zawierającym chlorek i bromek stwierdzono, że nie ma ono stałej wartości siły elektromotorycznej (tabela 2). Po upływie 1 godziny od chwili zestawienia ogniwa wartość siły elektromotorycznej wzrosła o 5–7 mV, potem nastąpił ciągły spadek, a po 3 dobach siła elektromotoryczna osiągnęła wartość równą zeru. Wówczas sprawdzono potencjały badanych elektrod i okazało się, że elektrody Ag, AgCl(s) mają potencjały równe potencjałowi elektrody Ag, AgBr(s), gdyż stały się elektrodami Ag, AgBr(s). Natomiast potencjał użytych elektrod Ag, AgBr(s) nie uległ zmianie, zachował wartość oznaczoną przed rozpoczęciem pomiarów.

Równolegle z wyżej opisanym przeprowadzono następujące doświadczenie: elektrody Ag, AgCl(s) i Ag, AgBr(s) umieszczono w jednym naczyniu, zawierającym 100 ml roztworu 0,1 n chlorku potasowego i 0,1 n bromku potasowego, i zwarto je poprzez miliamperomierz, notując co godzinę natężenie prądu. Po godzinie od chwili zamknięcia obwodu natężenie prądu wzrosło z 0,2 mA do 0,27 mA. Następnie stopniowo malało, a po 3 dobach było równe zeru. Oznaczenie potencjałów użytych elektrod wykazało, że obie są elektrodami Ag, AgBr(s) (tabela 3).

Jak w pierwszym tak i w drugim doświadczeniu przejście elektrody Ag, AgCl(s) w elektrodę Ag, AgBr(s) można też stwierdzić wzrokowo. Elektrody Ag, AgCl(s) posiadają barwę lekko-fioletową, a elektrody Ag, AgBr(s) — zielonkawą; po ukończeniu doświadczeń wszystkie elektrody były zielonkawe.

W tej części pracy stwierdziliśmy bieg reakcji chemicznej zachodzącej między chlorkiem srebra z elektrody i bromkiem potasowym znajdującym się w roztworze:



W związku z omówionymi wynikami doświadczeń i rozwijając tezy zawarte w dawniejszych pracach naszej Katedry^{3,4)} zaprojektowaliśmy dalszą bardzo prostą metodę otrzymywania dobrze działających elektrod drugiego rodzaju Ag, AgCl(s) przez utlenienie powierzchniowe drutu srebrnego roztworem chlorku żelazowego. Poprawność tej metody sprawdziliśmy.

Doświadczenie prowadzono z 5 drutami srebrnymi o długości ok. 4 cm, z których 3 (DI, DII, DIII) zanurzone były w 0,05 molowym roztworze chlorku żelazowego w 0,05 n kwasie solnym, a pozostałe 2 druty (DIV, DV) w niezakwaszonym roztworze 0,05 molowym chlorku żelazowego.

Potencjały w ten sposób przygotowanych drutów wyznaczono w stosunku do elektrody kalomelowej nasyconej w tempe-

raturze 25°C w termostacie powietrznym, przy użyciu potencjometru lampowego, mierząc siłę elektromotoryczną ogniwa:

(+)		(—)
Ag 0, 1n KCl klucz KCl nas. elektroda kalomelowa		

Celem dokładniejszego scharakteryzowania badanych drutów srebrnych mierzono jednocześnie w analogicznych warunkach potencjały 4 czystych drutów srebrnych oznaczonych kolejno nr nr: SI, SII, SIII, SIV.

Czas zanurzenia drutów srebrnych w roztworze 0,05 molowym chlorku żelazowego:

DI	DII	DIII	DIV	DV
7 dni	21 dni	22 dni	7 dni	7 dni

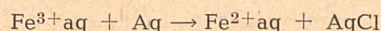
W tabeli 4 zestawiono wyniki pomiarów dla badanego ogniwa.

Prawidłowa wartość siły elektromotorycznej powinna wynosić 46,6 mV.

Jeszcze widąc tydzień moczenia drutu srebrnego w roztworze chlorku żelazowego (dodatek kwasu jest zbędny) daje prawidłowo działające elektrody Ag, AgCl(s). Elektrody te można następnie przeprowadzić podanym wyżej sposobem w elektrody Ag, AgBr(s), co sprawdziliśmy doświadczalnie. Ze względu na cienką warstwę chlorku srebra proces bierze szybko i wymaga tylko około 5 godzin.

Streszczenie wyników i wnioski

1) Stwierdziliśmy, że elektroda Ag, AgCl(s) nie może pracować w roztworze o własnościach utleniających złożonym z chlorków żelaza dwu i trójwartościowego, gdyż zachodzi wtedy w układzie samorzutna reakcja:



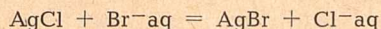
niszcząca elektrodę drugiego rodzaju. Reakcja ta jest szczególnie szkodliwa w przypadku cienkiej elektrolitycznej warstwy srebra osadzonej na platynie. Elektroda drugiego rodzaju staje się szybko elektrodą redoksy. Elektroda utworzona z drutu srebrnego pokrytego chlorkiem srebra byłaby znacznie odpowiedniejsza, potencjał jej zmieniałby się powoli z biegiem czasu skutkiem zmiany składu roztworu wywołanej wspomnianą reakcją.

Zanurzenie srebra metalicznego (np. w formie drutu) do roztworu chlorku żelazowego daje jak stwierdziliśmy ostatnio po 2 godzinach dobrze działającą elektrodę drugiego rodzaju Ag, AgCl(s), wymagającą tylko później wymycia soli żelaza.

2) Stwierdziliśmy drogą pomiaru siły elektromotorycznej i przez pomiar natężenia prądu w ogniwie



że skutkiem niższej wartości iloczynu jonowego bromku srebra w układzie tym bierze samorzutnie i nieodwracalnie reakcja przeprowadzająca chlorkową elektrodę drugiego rodzaju w elektrodę bromkową skutkiem reakcji



Zanurzenie elektrody Ag, AgCl(s) w roztworze bromku potasowego zmienia ją w dobrze działającą elektrodę drugiego rodzaju Ag, AgBr(s).

Wskazane tu sposoby mogą być stosowane praktycznie do łatwego otrzymywania prawidłowo pracujących elektrod Ag, AgCl(s) i Ag, AgBr(s)

Summary

The behaviour of Ag, AgCl(s) electrode in aqueous solution of ferric and ferrous chlorides and in aqueous solution of potassium chloride and potassium bromide has been described and an easy method of preparing Ag, AgCl(s) and Ag, AgBr(s) electrodes has been given.

Literatura

1. A. A. Noyes, J. H. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 2533 (1917)
2. W. Ostwald, *Zasady chemii nieorganicznej*, Warszawa 1932
3. W. Tomassi, W. Palczewska, *Roczniki Chem.*, **27**, 116 (1953)

4. W. Tomassi, W. Jodzewicz, W. Sojecki, M. Horoszewicz, *Przem. Chem.*, **9(32)**, 560 (1953)

O badaniu mieszanin ciekłych

(Część II)

A. Orszagh

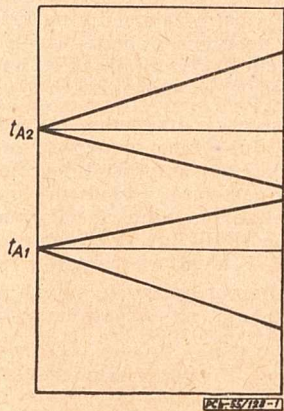
Politechnika Warszawska

561.123.012.5 : 541.012.017.3

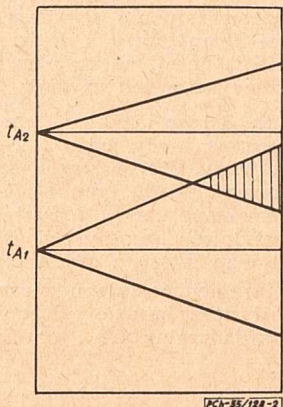
Przebieg destylacji poliazeotropowych mieszanin ciekłych zależy od charakteru powstałych azeotropów, kształtu krzywych (powierzchni) równowagi i stosunku ilościowego składników. W zależności od tych parametrów omówiono proces destylacji poliazeotropowych mieszanin dwu i trójskładnikowych.

W jednym z poprzednich numerów *Przem. Chem.*¹⁾ podano przegląd najprostszych schematów destylacji mieszanin ciekłych dwu i trójskładnikowych opierając się na szeregu pojęć (zasięgu azeotropowego i innych) wprowadzonych do nauki o azeotropii przez W. Świętosławskiego²⁾. Obecny artykuł ma na celu rozszerzenie tych schematów na układy bardziej złożone. Jest to związane z rozwojem badań nad azeotropią prowadzonych intensywnie przez W. Świętosławskiego i współpracowników.

Jako punkt wyjściowy przy rozważaniu przebiegu destylacji różnych mieszanin ciekłych będzie służyło następujące stwierdzenie oparte na faktach doświadczalnych: ze wszystkich układów możliwych w danej mieszaninie destyluje kolejno ten, którego temperatura wrzenia jest najniższa.



Rys. 1 — Zasięgi $Z_{A_1}(H)$ i $Z_{A_2}(H)$ nie mają wspólnych obszarów



Rys. 2 — Zasięgi $Z_{A_1}(H)$ i $Z_{A_2}(H)$ mają wspólny obszar (zakreskowany)

Jest to zawsze słuszne w przypadku azeotropii dodatniej, natomiast jak dotychczas wiemy ulega ograniczeniu w dwu przypadkach:

- jeżeli w mieszaninie są możliwe układy tworzące trójskładnikowe azeotropy dodatnio-ujemne,
- najprawdopodobniej w przypadku mieszanin zawierających jednocześnie dwuskładnikowe azeotropy ujemne typu (F_1P) i (F_2P) , gdzie F_1 i F_2 — dwie różne substancje kwaśne³⁾, a więc w przypadku azeotropów ujemnych typu drugiego wg W. Świętosławskiego⁴⁾ (a zapewne dotyczy to i azeotropów typu trzeciego).

Kolejno zostaną rozpatrzone różne typy mieszanin poliazeotropowych z punktu widzenia przebiegu ich destylacji.

1. Dane są dwie serie homologów A_j i H_i , które tworzą odpowiednio serie azeotropów dodatnich dwuskładnikowych typu (A_j, H_i) .

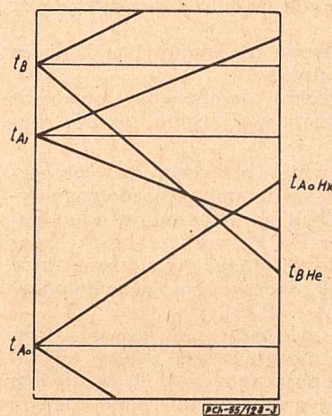
1—*a*. Zasięgi $Z_{A_1}(H_i)$, $Z_{A_2}(H_i)$ itd. nie mają wspólnych obszarów.

Jeżeli ilość każdego z homologów A_j jest dostateczna dla całkowitego wyczerpania odpowiednich homologów H_i leżących w granicach poszczególnych zasięgów $Z_{A_j}(H_i)$, wówczas otrzymuje się szereg pułapów destylacji odpowiadających temperaturom kondensacji homologów A_j . Pomiędzy pułapami leżą krzywe destylacji tych spośród homologów H_i , które nie wchodzi w obszary sąsiednich zasięgów. Destylują zatem naprzemian azeotropu dwuskładnikowe typu (A_j, H_i) i homologi serii H_i . Obserwuje się obecność azeotropów i zeotropów stycznych dolnych i górnych. Jeżeli jeden lub kilka spośród homologów A_j występują w niedomiarze, wówczas brak od-

powiednich pułapów strefy destylacji homologów H_i są odpowiednio poszerzone.

1—*b*. Zasięgi $Z_{A_j}(H_i)$ mają wspólne obszary.

Jeżeli homologi A_j występują w ilościach dostatecznych dla całkowitego wyczerpania homologów H_i leżących w granicach odpowiednich zasięgów, wówczas występują również typowe pułapy destylacji. Przejście jednak od krzywej destylacji azeotropów typu $(A_{j''}, H_i)$ do krzywej $(A_{j'}, H_i)$, gdzie $j'' > j'$ jest bardziej ostre niż w poprzednim przypadku, ponieważ homolog $A_{j'}$ wyczerpuje część homologów H_i nale-

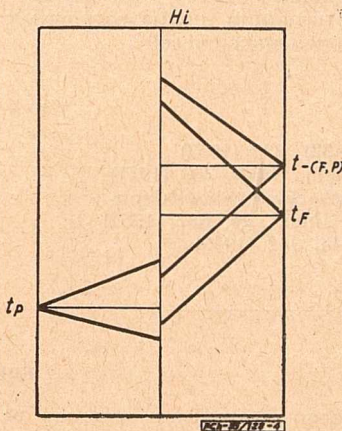


Rys. 3 — Wpływ obecności niższego homologu A_0 na tworzenie się azeotropów trójskładnikowych (B, A_1, H_1) z udziałem homologu A_1

żących do zasięgu $Z_{A_{j''}}(H_i)$, a mianowicie te, które są wspólne dla obu zasięgów. Tylko homolog $A_{j'}$, najniższy z serii tworzy wszystkie możliwe azeotropy z H_i . Pozostałe homologi A_j tworzą azeotropy poczynając od pewnego homologu $H_n > H_e$, tak że nie pojawiają się dalsze azeotropy styczne i zeotropy prawie styczne.

Jeżeli jeden lub kilka homologów występuje w niedomiarze, to w zależności od położenia ich w serii homologicznej i stosunków ilościowych mogą homologi leżące w środku tworzyć zeotropy i azeotropy styczne dolne a nawet pojawią się frakcje złożone wyłącznie z homologów H_i .

2. Oprócz dwu serii homologicznych A_j i H_i jest w mieszaninie czynnik B tworzący serię azeotropów dodatnich (BA_j) oraz (BH_i) oraz tworzą się azeotropy dodatnie trójskładnikowe (BA_jH_i) . Zasięg $Z_B(H_i)$ zawiera w sobie szereg zasięgów $Z_{A_j}(H_i)$.



Rys. 4 — Obszar powstawania azeotropów trójskładnikowych dodatnio-ujemnych $[(-)F,P(+)]$ H_i leży w granicach zasięgu azeotropu ujemnego dwuskładnikowego — (F, P)
 P — substancja zasadowa
 F — substancja kwaśna
 H_i — węglowodory alifatyczne

W tym przypadku najpierw destylują azeotropy dwuskładnikowe typu (A_jH_i) utworzone z tych homologów A_j , które nie tworzą jeszcze azeotropów trójskładnikowych (B, A_j, H_i) . Następnie destylują azeotropy trójskładnikowe. Jeżeli jest dostateczna ilość tak czynnika B jak i poszczególnych A_j , wówczas pojawia się szereg pułapów odpowiadających poszczególnym azeotropom dwuskładnikowym typu (BA_j) . Występowanie dolnego azeotropu stycznego (BA_1H_e) jest możliwe tylko wówczas kiedy nie występuje homolog bezpośrednio niższy od A_1 . (rys. 3)

W razie wydestylowania czynnika B przed wyczerpaniem wszystkich możliwych azeotropów z jego udziałem destylują dalej azeotropy dwuskładnikowe typu (A, H_i) . Jeżeli natomiast jeden lub kilka czynników A_j występuje w niedomiarze, mogą w poszczególnych przypadkach pojawić się dolne azeotropy styczne trójskładnikowe typu $(B, A_j, H_{i\ell})$, a nawet frakcje złożone z azeotropów dwuskładnikowych typu (B, H_j) .

3. Jeżeli zasięgi $Z_{A_j}(H_i)$ nie mają części wspólnych, to z reguły mogą występować azeotropy dwuskładnikowe typu (B, H_i) .

4. Jeżeli czynnik B nie tworzy azeotropów z A_j a wyłącznie z serią homologów H_i , wówczas destylują mieszaniny dwuskładnikowych azeotropów typu (B, H_i) i (A_j, H_i) . Zagadnienie destylacji tego rodzaju układów jest jeszcze mało opracowane. Zwłaszcza interesujący jest układ B, A_n, H_m , gdy:

$$t_{BH_m} = t_{A_n H_m}$$

Obecnie zostaną opisane przebiegi destylacji mieszanin poliazeotropowych dodatnio-ujemnych (siodłowych).

Teoria destylacji trójskładnikowych układów azeotropowych dodatnio ujemnych⁵⁾ jest znacznie bardziej złożona od odpowiedniej teorii destylacji układów trójskładnikowych azeotropowych dodatnich. Na tym miejscu można jedynie podać pewne charakterystyczne zjawiska cechujące przebieg destylacji trójskładnikowych układów azeotropowych dodatnio ujemnych:

- Osiągnięcie punktu azeotropowego jest możliwe tylko przy wyjściu z pewnych określonych składów początkowych mieszaniny.
- Temperatura kondensacji azeotropu nie stanowi maksimum lub minimum powierzchni kondensacji.
- W związku z kształtem powierzchni równowagi w pewnych przypadkach temperatura początkowo rośnie, potem maleje, a potem znowu rośnie.

W. Świętosławski i współpracownicy przeprowadzili obszerne badania⁶⁾ nad układami i mieszaninami poliazeotropowymi dodatnio ujemnymi. Głównie badano mieszaniny zmianem tym, że czynniki azeotropujące F i P tworzą ze sobą azeotrop ujemny — (F,P) należący do drugiego typu azeotropów ujemnych. Natomiast tak F jak P tworzą z serią homologów H_i azeotropy dodatnie typu (F,H_i) i (P,H_i) .

W Świątosiławski stwierdził⁷⁾, że obszar powstawania azotropów trójskładnikowych dodatnio-ujemnych zależy od zasięgu złożonego czynnika azotropującego — (F, P) względem serii homologów H_i . Następuje tu przesunięcie granic zasięgu $Z = (F, P)(H_i)$ takie, że dolna granica leży wyżej od dolnych granic zasięgów $Z_F(H)$ i $Z_P(H)$. W podobny sposób przesuwa się ku górze i górna granica. W rezultacie w dolnej części za-

Краткое изложение

Процесс дестилляции полиazeотропных жидких смесей зависит от характера образующихся азеотропов, от кривых (поверхностей) равновесия и от количественного соотношения компонентов. В зависимости от этих параметров рассмотрен процесс дестилляции полиazeотропных двухкомпонентных и трехкомпонентных смесей.

siegu $Z_F(H)$ i $Z_P(H)$ istnieje pewna liczba homologiów H_i nie tworzących azeotropów dodatnio-ujemnych z F i P chociaż należą do obu tych zasięgów, a w górnej części istnieją homologi leżące poza zasięgami $Z_F(H)$ i $Z_P(H)$, a mimo to tworzące z F i P azeotropy dodatnio-ujemne.

Dzięki temu ważnemu osiągnięciu W. Świętosławskiego w dziedzinie klasyfikacji tak złożonych układów azeotropowych można w dość prosty sposób przedstawić w głównych zarzysach przebieg destylacji poliazeotropowych mieszanin dodatnio-ujemnych typu $[-(F,P) H_i]$ 7).

Ogólnie biorąc zależnie od obsadzenia serii H_i będą destylowały odrazu układy dodatnio-ujemne, bądź też najpierw wydestylują azeotropy dodatnie typu (F, H_i) i (P, H_i) utworzone przez czynniki F i P z tymi homologami H_i , które nie leżą w granicach zasięgu azeotropowego dwuskładnikowego — (F, P) . Ze względu na kształt kolejnych powierzchni równowagi istnieje możliwość następującej kolejności destylacji: najpierw niech destyluje układ zawierający homolog H_n , potem jakiś czas może destylować układ zawierający homolog $H_n + 1$, następnie układ pierwotny zawierający homolog H_n . Składy molowe frakcji destylatu zawierające homolog H_n będzie wtedy cechowała nieciągłość. Przechodząc do bardziej szczegółowego omówienia destylacji takiej mieszaniny należy wyróżnić dwa przypadki:

1a. Podczas destylacji najpierw ulegnie wyczerpaniu seria homologów H_i , która niech będzie całkowicie obsadzona. Wówczas w dalszej kolejności destyluje azeotrop dwuskładnikowy — (F, P) bez załamania na krzywej temperatury, ponieważ azeotrop — (F, P) jest granicą azeotropów $[(F, P), H_i]$ dla $i > k$.

Jeśli seria homologów nie jest obsadzona aż do najwyższych wyrazów w granicach zasiegu azeotropu $-(F,P)$ i ulegnie ona wyczerpaniu, wówczas następuje ostre załamanie na krzywej temperatury i będzie dalej destylował bądź azeotrop $-(F,P)$, jeżeli na to pozwala stosunek czynników F/P , bądź też najpierw ten czynnik, który będzie w nadmiarze.

1b. Bardzo ciekawy i charakterystyczny przypadek zachodzi wówczas, kiedy jeden z czynników F lub P ulegnie pierwszy wyczerpaniu. W tym przypadku po wyczerpaniu ostatniego możliwego układu typu $[(F, P), H_i]$ następuje gwałtowny spadek temperatury, ponieważ w dalszej kolejności zaczynają destylować azeotropy dodatnie typu (F, H_i) lub (P, H_i) zależnie od tego, który z czynników F lub P uległ wyczerpaniu.

Przebieg destylacji mieszanin poliazeotropowych innych typów oraz bardziej złożonych oczekują na wyjaśnienie tak doświadczalne jak i teoretyczne.

Otrzymano 10.VIII.54

Summary

The process of distilling liquid polyazeotropic mixtures depends on the character of the azeotropes formed, on the shape of equilibrium curves (surface) and on the quantitative ratio of components. Taking into consideration these parameters the process of distilling polyazeotropic binary and ternary mixtures has been described.

Literatura

1. Orszagh A., *Przem. Chem.*, **9(32)**, 333 (1953)
2. Świętosławski W., *Przem. Chem.*, **7(30)**, 363 (1951)
3. Ustna wiadomości od prof. W. Świętosławskiego
4. Świętosławski W., *Roczniki Chem.*, **26**, 632 (1952)
5. Haase R., *Z. Naturforsch.*, **4a**, 342 (1949)

6. Świętosławski W., *Bull. Acad. Sci. Polonaise*, Cl. III, Vol. I, nos 1, 1953, kom. XV i XVI
7. Świętosławski W., *Azeotropia i poliazeotropia*, monografia w druku

ERRATA

W bieżącym roczniku naszego czasopisma w pracy pt. „Ocena kontaktów MgO-SiO₂ do syntezy butadienu z alkoholu etylowego na podstawie peroksydatywnego utleniania indygokarminu” spostrzeżono następujące błędy:

	jest:	powinno być:
str. 46 — lewa szpalta, w. 16 od góry	tekst	test
prawa " " 2 od dołu	krzemionkę bezpostaciową	ziemię okrzemkową
str. 47 — lewa " " 8, 9 i 12 od góry	wielkość ziarna	wielkość krystalitu

W pracy następnej pt. „Porównawcze badania kontaktów do syntezy butadienu z alkoholu butylowego” omyłki są następujące:

	<u>jest:</u>	<u>powinno być:</u>
str. 49, tablica I, w. 9 od góry	170	182
str. 50, tablica III — w rubryce czwartej należy opuścić słowo „powrotnego”		

Badania nad składem krajowego wosku montanowego

L. Jakubowicz

Instytut Syntezy Chemicznej — Oddział w Kędzierzynie

665.448 : 543/545

Z krajowego surowego wosku montanowego wyodrębniono ilościowo trzy grupy zanieczyszczeń: części nierozpuszczalne w benzenie (zanieczyszczenia mechaniczne), żywice, jako części łatwo rozpuszczalne w eterze etylowym lub metanolu i substancję „asfaltową”. Podano własności i przybliżony skład chemiczny dla substancji woskowej i poszczególnych zanieczyszczeń, wchodzących w skład bitumin. Wskazano na konieczność opracowania nowych metod wstępnego uszlachetniania wosku montanowego.

Из местного сырого воска из бурого угля выделены количественно 3 группы загрязнений: нерастворимые в бензоле (механические загрязнения), смолы (хорошо растворимые в этиловом эфире или метаноле) и асфальтовая субстанция. Описаны свойства и химический состав восковой субстанции и отдельных загрязнений, входящих в состав битумов. Указана необходимость разработки новых методов предварительного обогащения воска из бурого угля.

Three groups of impurities of the indigenous montan wax have been isolated quantitatively: the part insoluble in benzene (mechanical admixtures), the resins readily soluble in ethyl ether and methanol and the asphalt substances. The properties and approximate chemical composition of the wax substance and of individual impurities in bitumens have been given. The necessity of finding new methods for preliminary improvement of montan wax has been emphasized.

1. Wprowadzenie

Już od kilku lat przeprowadza się w jednym z zakładów podległych Centralnemu Zarządowi Przemysłu Węgla Brunatnego ekstrakcję bitumin z węgla brunatnego pochodzenia dolno-śląskiego. Otrzymany produkt znany jest w handlu pod nazwą „krajowego surowego wosku montanowego”. Opracowano już dla niego różne sposoby uszlachetniania, obejmujące odżywienie, utlenienie oraz estryfikację otrzymanych jasnych wosków kwaśnych. Do chwili obecnej jednak własności i skład chemiczny wosku montanowego pochodzenia krajowego są mało znane. Dotychczas ograniczano się przeważnie do oznaczania stałych fizycznych i chemicznych krajowej montany.

Nie dały one oczywiście jasnego obrazu o zawartości i własnościach połączeń różnego typu wchodzących w skład surowego wosku. W r. 1952 przeprowadzono w Instytucie Syntezy Chemicznej, Oddział w Kędzierzynie badania nad odżywianiem krajowego wosku montanowego różnymi sposobami¹⁾, na podstawie których znana jest obecnie zawartość żywic w krajowej surowej montanie oraz sposoby ich usuwania. Powyższa praca nie wyjaśnia jednak czym są te żywice pod względem składu chemicznego. Nie wyjaśniła ona poza tym kwestii zawartości zanieczyszczeń innego od żywic typu i wpływu ich na własności użytkowe odżywionego wosku.

W związku z tym stwierdzono wtedy nie mający pokrycia w literaturze fakt, że z wosku nie odżywionego a tylko odwęglonego otrzymać można pastę o lepszych własnościach pochłaniania rozpuszczalników aniżeli z odżywionego. Przypuszczano, że owe wyjątkowe zjawisko spowodowane jest dużą zawartością zanieczyszczeń typu „asfaltów” i innych w surowej montanie. W odżywionym wosku procent tych zanieczyszczeń wzrasta, co pociąga za sobą obniżenie własności pochłaniania rozpuszczalników odżywionego wosku w stosunku do surowego. Wyjaśnienie tego zjawiska może jedynie dać dokładna analiza surowej montany na zawartość wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń. W konsekwencji otrzymane dane pozwoliłyby na znalezienie bardziej ekonomicznych metod wstępnego uszlachetniania krajowej montany w kierunku usuwania wszystkich zanieczyszczeń (nie tylko żywic), otrzymanie wosku nadającego się do wydajnej przeróbki na produkty użytkowe najlepszej jakości a ewentualnie także na znalezienie bardziej ekonomicznych metod uszlachetniania wosku montanowego.

Oprócz ilościowego wyodrębnienia grup związków, wchodzących w skład surowej montany, stawiano sobie również za cel określenie własności fizycznych i chemicznych tych grup oraz wyodrębnienie z nich w miarę możliwości związków tego samego typu (alkohole, kwasy itp.). Pozwoliłoby to na przybliżone określenie składu chemicznego substancji woskowej i zanieczyszczeń. Literatura na temat składu chemicznego wosku montanowego jest wprawdzie obszerna, wzmianki dotyczą jednak jedynie bitumin z węgla brunatnego pochodzenia środkowo-niemieckiego (Saksonia). Natomiast o własnościach bitumin dolno-śląskich pokładów węgla brunatnego brak wzmianek w literaturze. Z drugiej strony w krajowym wosku montanowym stwierdzono prawie dwukrotnie wyższą zawartość żywic w porównaniu do saksońskich bitumin. Niemieckie badania stawiają tezę, że zawartość żywic wzrasta w miarę

posuwania się pokładów węgla brunatnego na wschód. Można więc przypuszczać, że również i pozostałe własności polskiej montany będą odmienne od wosków z niemieckich węgli brunatnych.

2. Wytyczne prowadzenia analizy

Postanowiono:

- Prowadzić analizę w takim kierunku, aby w pierwszej fazie osiągnąć dokładne rozdzielenie surowego wosku montanowego na substancję woskową i substancje zanieczyszczające.
- Ustalić własności fizyczne i chemiczne poszczególnych grup związków wydzielonych z surowego wosku montanowego.
- Wydzielić w miarę możliwości związki tego samego typu (alkohole, kwasy itp.) z wyodrębnionych grup, a na podstawie ich własności fizycznych i chemicznych oraz danych z literatury ustalić w przybliżeniu skład chemiczny substancji woskowej i substancji zanieczyszczających w krajowym wosku montanowym.

3. Wykonanie doświadczeń i wyniki

Do prób przygotowano w postaci sproszkowanej około 1 kg surowego wosku montanowego dostarczonego w 1952 r. przez Zakład Ekstrakcji Węgla Brunatnego.

Własności fizyczne i chemiczne oraz zawartość zanieczyszczeń dla poszczególnych szarż wyprodukowanego tam surowego wosku montanowego mogą być odmienne w zależności od stosowanych warunków ekstrakcji. Na wstępie zbadano własności fizyczne i chemiczne surowego wosku. Wyniki umieszczono w tabeli I.

T a b e l a I. Własności fizyczne i chemiczne krajowego surowego wosku montanowego

Barwa	czarna
Przełom	muszlowy
Penetracja wg Richardsona (200, 300 g, 5 sek)	0,0 ⁰
Gęstość, 20°C	1,03
Temperatura krzepnięcia, met. Żukowa	78,0°C
Temperatura topnienia, met. Ubbelohde	82,5°C
Zawartość popiołu	1,4%
Zawartość części nierozpuszczalnych we wrzącym benzenie	3,2%
Zawartość żywic, met. Graefego	43,0%
Liczba kwasowa	40,2
Liczba zmydlenia (2 godziny)	126,5
Liczba zmydlenia (12 godzin)	194,2
Liczba hydroksylowa	76,8
Liczba karbonylowa	0,0—0,1
Analiza ilościowa met. Grottego	0,451% S

Z podanych w tabeli I dwu wartości liczby zmydlenia wynika, że w surowym wosku montanowym znajduje się dosyć

Tabela III. Własności fizyczne i chemiczne substancji „żywicznej“

L. p.	Metoda odżywi- czania		% odżywi- czenia	Barwa, konsys- tencja	Temp. topn. °C	Zawart. popiołu	L. kwas.	L. zmydl.	L. OH	Części niezmydl. %	Część zmydl. %	L. kw. części zmydl
1.	Graefego		43	Ciemno- brązowa krucha 20 °C, ciągliwa 70°C	65,0	0 % lub ślady	43,1	218,7	56,9	43,7	56,3	178,8 141,5
2.	Metano- lowa	Subst. żywic	19,6	jak w 1	62,0	-, -	43,6	191,6	51,9	81,0	19,0	163,9
		Subs. woskf	23,5	jasno- brąz.	77,0	-, -	60,4	159,6	102,9	31,0	69,0	116,5
3.	Eterowo metano- lowa	Subst. żywic.	17,1	jak w 1	62,0	-, -	44,2	213,9	—	—	—	—
		Subst. wosk.	25,9	Ciemno- brąz.	78,2	„-“,	42,3	221,8	—	—	—	—

go do roztworu żywicy i oziębienie do temperatury — 20°C. Wosk wytrącał się przy tym z mieszaniny eter-etanol w postaci osadu, którego ilość wynosiła około dwie trzecie substancji żywicznej rozpuszczalnej w eterze. W ten sposób wykryli oni tylko 8% żywicy w bituminach środkowo-niemieckich (zamiast 23% metodą Graefego).

Do krajowego wosku montanowego stosowano podobną metodę, z tą różnicą jedynie że w miejscu etanolu dodawano alkohol metylowy i oziębiono do 0°C. W ten sposób wykryto 17,1% „żywicy“ w surowej montanie.

Ostatnio stosuje się w NRD „metodę metanolową“ (6) do ilościowego wyodrębniania żywicy z surowego wosku. Polega ona na trzykrotnym wygotowaniu po pół godziny surowego wosku z metanolem w ilości po 20 części objętościowych na 1 g wosku. Po trzeciej ekstrakcji roztwór metanolowy jest lekko żółty. Do roztworu metanolu przechodzi żywica oraz część substancji woskowej, która wykrystalizowuje na zimno w postaci jasnożółtych kłaczek. Po oziębieniu do temperatury 0°C otrzymany osad szybko się sączy i z produktów rozdziału odpędza metanol. Metodą metanolową osiągnięto następujący wynik odżywiania:

- substancji żywicznej wydzielono 19,6%,
- substancji jasnobrązowej, wykrystalizowanej z oziębnego do 0°C roztworu metanolu, wydzielono 23,5%,
- czarnej pozostałości nierozpuszczalnej we wrzącym metanolu było 56,9%.

Dla żywicy wydzielonych wyżej opisanymi trzema metodami oznaczano własności fizyczne i chemiczne, które dla porównania zestawiono w tabeli III.

Produkty odżywiania surowej montany przy pomocy metod 1 i 2 poddano rozszczepieniu na części zmydlające i niezmydlające. W częściach niezmydlających oznaczono liczbę hydroksylową, która okazała się niska (86,8), ponieważ żywice wg danych z literatury zawierają głównie politerpenowe związki obniżające liczbę hydroksylową części niezmydlających, natomiast alkoholi żywicznych zawierają mały procent^{7, 8)}. Ruhemann⁷⁾ wspomina poza tym o obecności ciała krystalicznego o wzorze $C_{30}H_{48}O_3$, uważanego za izomer oksyallobetuliny w częściach niezmydlających żywicy.

O obecności politerpenowych związków w częściach niezmydlających żywicy przekonano się na drodze destylacji próżniowej (15 mm Hg) żywicy, przy której najobfitszą frakcją stanowił żółty olej o charakterze terpenowym. Dalszego rozdziału części niezmydlających żywicy nie wykonano.

Z części zmydlających się krajowej żywicy wyekstrahowanej przy pomocy metanolu wydzielono kwasy o liczbie kwasowej 163,9. Z „żywicy Graefego“ wydzielono drogą frakcjonowanej ekstrakcji części zmydlających się etanolem a następnie wodą dwa kwasy o liczbie kwasowej 141,5 i 178,8. Steinbrecher⁹⁾ podaje, że żywica montanowa zawiera kwas kolofonowy i kolofenowy.

3.3. Wydzielenie substancji „asfaltowej“ i badanie jej własności

Za „asfalty“ w wosku montanowym uważano trudno topliwe i trudno rozpuszczalne połączenia koloru smolisto-czarnego, nadające obok innych związków czarny kolor woskowi montanowemu. Po raz pierwszy substancję tę wydzielił Marcussou i Smelkus^{2, 3)} w pracy nad barwiącymi składnikami surowego wosku montanowego. Autorzy ci posługiwali się sposobem polegającym na zmydleniu odżywionego wosku, ekstrakcji części nie ulegających zmydleniu eterem naftowym i acetonem, ekstrakcji części zmydlanych alkoholem etylowym 96% oraz ekstrakcji pozostałości gorącą wodą. Wydzielona z roztworu wodnego substancja była w odróżnieniu od pozostałych produktów ekstrakcji koloru smolisto-czarnego, a po pewnym czasie stała się nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych. Substancję tę wyżej wymienieni autorzy identyfikowali jako oksykwas, bezwodniki kwasowe, laktony i związki siarki.

Przy „odasfaltowaniu“ krajowej montany wypróbowano również metodę stosując do badań odżywiony metodą Graefego wosk montanowy. Sposobem tym wydzielono 42,9% czarnej substancji, co w przeliczeniu na surowy wosk wynosi 24,4%. Uwolniona od „asfaltów“ substancja woskowa była koloru jasnobrązowego.

Obok powyższej metody „odasfaltowania“ krajowej montany stosowano zachowawczą metodę posługującą się izopropanolem⁶⁾. Polega ona na tym, że sproszkowany surowy wosk montanowy wygotowuje się trzykrotnie z 20-krotną ilością izopropanolu po pół godziny, przy czym substancja „asfaltowa“ wytrąca się w postaci czarnej porowatej masy przyklejającej się do dna i boków kolby. Do „asfaltów“ przechodzą również części nierozpuszczalne w benzenie.

Sumarycznie z krajowej montany wytrącono 15,3% smolisto-czarnej substancji, nierozpuszczalnej w izopropanolu, w której 12,1% stanowiło substancję „asfaltową“. „Odasfaltowany“ wosk montanowy posiadał przy tej metodzie prawie czarny kolor, co oznaczało, że znajdowały się w nim jeszcze części ulegające zmydleniu, wytrącane przez Marcussou i Smelkusa^{2, 3)} jako „substancje barwiące wosk montanowy na kolor czarny“.

Substancja „asfaltowa“ wytrącona jako części nierozpuszczalne w izopropanolu w postaci wydzielonej jest substancją nierozpuszczalną w rozpuszczalnikach organicznych typu benzen, ksylenu i in. oraz nietopliwą. Oznaczania stałych chemicznych tej substancji dokonano więc drogą przeliczenia różnic stałych wosku, który nie był „odasfaltowany“ i wosku „odasfaltowanego“ (metodą izopropanolową) na własności samych „asfaltów“. W tabeli IV podano dla porównania stałe chemiczne wosku po usunięciu części nierozpuszczalnych w benzenie oraz wosku „odasfaltowanego“ izopropanolem.

Tabela IV. Stałe chemiczne „nieodasfaltowanego i odasfaltowanego” wosku montanowego

Własności	Sur. wosk montanowy „odwęglony” benzenem	Sur. wosk montanowy „odasfaltowany” izopropanolem
L. kwasowa	41,4	36,3
L. zmydlenia	201,3	154,1
L. hydroksylowa	77,7	60,8
Zawartość siarki, met. Grottego	0,46	0,22

Z tabeli IV wynika, że części nierozpuszczalne w izopropanolu, czyli „asfalty”, podwyższają zarówno liczbę kwasową, hydroksylową jak również i przede wszystkim liczbę zmydlenia surowego wosku montanowego. Można z tego wywnioskować, że skład chemiczny „asfaltów” z wosku montanowego pochodzenia krajowego będzie podobny do składu chemicznego substancji „asfaltowej”, wydzielonej przez Marcussona i Smelkusa^{2, 3)} (ze środkowo-niemieckich bitumin), którą identyfikowali oni jako oksykwas, bezwodniki kwasowe i laktony, więc jako substancje zmydlające się. Poza tym przypuszczano na podstawie wysokiej liczby zmydlenia krajowej substancji „asfaltowej”, że znajdują się w niej związki o większej ilości grup karboksylowych. Przypuszczenie to znalazło potwierdzenie w przeprowadzonych próbach utleniania surowego wosku montanowego powietrzem lub tlenem, przy czym powstał produkt podobny do substancji „asfaltowej”.

W substancji „asfaltowej” pochodzenia krajowego wykryto poza tym mydła żelazowe i wapniowe sposobem podanym przy badaniu części nierozpuszczalnych w benzenie. Mydła te powodują wysoką zawartość popiołu w „asfaltach”. Wynosi ona 4,4% (w przeliczeniu na surowy wosk 0,62%). W wosku „odasfaltowanym” wykryto tylko 0,08% popiołu.

Z powyższego opisu trzech grup substancji zanieczyszczających z krajowego wosku montanowego wynika, że zanieczyszczenia mechaniczne i „asfalty” stanowią główne źródło wysokiej w nim zawartości popiołu. W tabeli V podano porównawczą zawartość popiołu w poszczególnych grupach związków wydzielonych z wosku montanowego.

3.4. Badanie substancji woskowej

Oprócz zanieczyszczeń wchodzących w skład surowego wosku montanowego zbadano również samą „substancję woskową”. W pierwszej fazie przeprowadzania analizy uważano za „substancję woskową” części nierozpuszczalne w eterze etylowym, które zawierały jeszcze części nierozpuszczalne w benzenie, oraz substancję „asfaltową”, natomiast nie zawierały żywic (wg Graefego). Dopiero w późniejszej fazie części nierozpuszczalne w eterze etylowym uwolniono od części nierozpuszczalnych w benzenie oraz od części nierozpuszczalnych w izopropanolu. Własności fizyczne i chemiczne „substancji

Tabela V. Zawartość popiołu w wydzielonych z wosku montanowego połączeniach

Grupa połączeń	% popiołu	% popiołu w przeliczeniu na sur. wosk	Skład chem.
Sur. wosk montanowy	1,42	1,42	Fe_2O_3 , CaO , Al_2O_3 , SiO_2
Żywica rozp. w eterze etyl.	O lub ślady	O lub ślady	—
Żywica rozpuszcz. w CH_3OH , 0°C	—	—	—
Części nierozp. w C_6H_6	25,3	0,81	Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , Fe_2O_3
„Asfalty”, części nierozp. w izopropanolu	4,4	0,54	Fe_2O_3 , CaO
Wosk „odasfalt.” izopropanolem	0,08	0,07	—

woskowej” w poszczególnych etapach usuwania z niej zanieczyszczeń podano w tabeli VI.

Produkt nr 3 zawiera 56,3% (w przeliczeniu na surowy wosk 23,5%) jasnobrązowej substancji woskowej, rozpuszczalnej na gorąco w metanolu. Własności jej podano w tabeli III, pozycja 2.

Produkt nr 1 poddano rozczepieniu na części zmydlające się i nie ulegające zmydleniu, stosując 12-godzinne zmydlenie w roztworze ksylenu-etanolu 1:1. Rozdział produktów zmydlenia przeprowadzono sposobem Smelkusa-Marcussona^{2, 3)}. Usiłowano więc substancję woskową uwolnić od „części barwiących wosk montanowy na kolor czarny” przez stosowanie frakcjonowanej ekstrakcji produktów zmydlenia różnymi rozpuszczalnikami, przy czym części nierozpuszczalne w benzenie zostały w gildzie ekstrakcyjnej. Z wyekstrahowanych części zmydlających się wydzielono wolne kwasy. Dla produktów rozdziału oznaczano własności chemiczne. Wyniki umieszczono w tabeli VII.

Z tabeli VII wynika, że części nierozpuszczalne w eterze etylowym krajowej mentany są bardzo bogate w zanieczyszczenia innego typu niż żywice (poz. 3 i 4). Zawierają one aż 42,9% (w przeliczeniu na surowy wosk 24,4%) smolisto-czarnej, porowatej, nietopliwej substancji, nierozpuszczalnej w rozpuszczalnikach organicznych, więc pod względem własności zupełnie podobnej do „asfaltów” wydzielonych izopropanolem. Substancja ta w postaci mydła była nierozpuszczalna w etanolu, natomiast dobrze rozpuszczalna w gorącej wodzie, w której daje piwno-czarny roztwór.

Tabela VI. Własności fizyczne i chemiczne substancji „woskowej”

L. p.	Produkt ekstrakcji surowej montany	% w przeliczeniu na sur. wosk	Temperatura topn.	Zawartość popiołu	Zawartość części nier. w C_6H_6	Zawartość części nier. w izopropanolu	Liczba kwasowa	Liczba zmydl.	L. OH	C. wł. 20°C	Za S %	Penetr. wg Richardsona 100 g, 200 g, 20, 5 sek.	Barwa
1.	Cz. nierozp. w eterze, zawier. cz. nier. w C_6H_6 + cz. nier. w izopropanolu	57,0	85,8	2,25	5,6	21,2	35,7	177,5	91,7	1,020	0,79	0,0°	czarna
2.	Cz. nierozp. w eterze, rozp. całk. w C_6H_6	53,8	84,3	1,14	0,0	22,4	37,8	187,9	96,8	1,022	0,85	0,0°	czarna
3.	Cz. nierozp. w eterze, rozp. całk. w C_6H_6 oraz w izopropanolu	41,7	82,5	0,15	0,0	0,0	26,6	90,9	61,9	1,021		0,0°	czarna

Tabela VIII. Wyniki rozdziału części nierozpuszczalnych w eterze etylowym na części zmydlające się i nie ulegające zmydleniu

Produkt Rozdziałów	Barwa wygląd	%	L. kwas.	L. zmydl.	L. OH	Temp. topn.	M _{śr} alkoholi(a) lub M _{śr} kwasów(k)
1. Części niezmydl. rozp. w eterze naft. i w acet. sumarycznie	jasnobrązowa, matowa substancja	24,9	0,0	0,2	142,9	77,2	(a) 392,0 śr. C ₂₆₋₂₈
2. Części zmydl. rozp. w etanolu	brązowa błyszcząca	25,9	128,5	128,7	—	79,3	(k) 435,1 śr. C ₂₈
3. Części zmydl. rozp. w wodzie	smolistoczarna porowata subst.	42,9	nierozp.	nierozp.	nierozp.	nietopl.	„asfalty“ Smelkusa i Marcussona
4. Części nierozpuszczalne w C ₆ H ₆ , pozostałe w gilzie	sypki, brązowy proszek	5,3	—	—	—	—	—
5. Straty	—	1,0	—	—	—	—	—
Sumarycznie	—	100,0	—	—	—	—	—

Druga połowa produktów rozdziału odżywionego wosku montanowego — jasnobrązowa substancja woskowa — składała się w połowie z części nie ulegających zmydleniu, o liczbie hydroksylowej 142,9, co odpowiada alkoholowi tłuszczowemu o średnim ciężarze cząsteczkowym 392,0, a więc o ilości atomów węgla 26 do 28. Starsi badacze jak Krämer i Spilker wydzielili z montany alkohole o średniej ilości atomów węgla od 20 do 22. Marcussen i Smelkus²⁾ wyodrębnili alkohol o 24 atomach węgla, więc o wzorze sumarycznym C₂₄H₅₀O. Dopiero Pschorr i Pfaff¹¹⁾ wydzielili z produktów zmydlenia surowego wosku montanowego tetrakosanol C₂₄H₅₀O, alkohol cerylowy C₂₆H₅₄O i mirycylowy C₃₀H₆₂O.

Znaleziony w krajowym wosku montanowym średni ciężar cząsteczkowy alkoholi zgadza się z wynikami otrzymanymi przez powyższych badaczy.

Drugą połowę jasnobrązowej substancji woskowej stanowią kwasy o średnim ciężarze cząsteczkowym 435,1, co odpowiada kwasowi tłuszczowemu C₂₈H₅₆O₂. Literatura na temat wyodrębniania i identyfikacji kwasów z wosku montanowego jest bogata^{12, 13, 14)}. Badacze doszli jednak do sprzecznych wyników co do składu chemicznego kwasów, zwłaszcza montanowego, któremu np. Tropsch i Kreutzer^{15, 16)} przypisywali wzór C₂₉H₅₈O₂, natomiast Holde¹⁷⁾ wzór C₂₈H₅₆O₂. W pracach tych wyodrębniono jeszcze niższe i wyższe od montanowego kwasy z bitumin, jak kwas karbocerynowy (C₂₇), cerotynowy (C₂₆), melissinowy (C₃₁), heksakonowy (C₂₆) oraz behenowy (C₂₂).

O obecności węglowodorów prafinowych w wosku montanowym wspomina Ruhemann⁷⁾, któremu udało się wydzielić triakontan oraz dotriakontan z bitumin.

W analizie wosku montanowego krajowego pochodzenia nie dokonano dalszego rozdziału części nie ulegających i ulegających zmydleniu na związki indywidualne ze względu na zmienny pracochłonny charakter takich badań.

4. Wnioski

W trakcie analizy krajowego wosku montanowego ustalono:

4.1. Własności wosku montanowego z węgla brunatnego pochodzenia dolnośląskiego wyprodukowanego na półtechnicznej instalacji w Zakładzie Ekstrakcji Węgla Brunatnego w r. 1952. Stwierdzono, że krajowy wosk montanowy jest bardzo bogaty w zanieczyszczenia trojańskiego typu: części nierozpuszczalne w benzenie 3,2%, żywice (części rozpuszczalne w metanolu w 0°) — 19,6%, substancja „asfaltowa” (oznaczona metodą izopropanolową) — 12,1%. Zanieczyszczenia te powodują wysoką zawartość popiołu w surowej montanie (1,40%). Produkt po usunięciu powyższych trzech zanieczyszczeń zawiera tylko jeszcze 0,15% popiołu. Stanowi „substancję woskową” o kolorze czarnym, spowodowanym niewątpliwie mię-

dzy innymi obecnością resztek zanieczyszczeń, wydzielonych z wosku montanowego przez Marcussena i Smelkusa^{2, 3)} jako części ulegające zmydleniu nierozpuszczalne w etanolu a rozpuszczalne w wodzie.

4.2. Przybliżony skład chemiczny zanieczyszczeń oraz „substancji woskowej” na podstawie przeprowadzonych oznaczeń własności chemicznych i fizycznych produktów zmydlenia oraz danych z literatury.

4.3. Wyjaśniono trudności, na które napotkano w dotychczasowej pracy przy zastosowaniu odżywionego różnymi metodami wosku montanowego do produktów użytkowych (pasty). Stwierdzono, że na obniżenie chłonności rozpuszczalnika terpentyny w paście nie powinna mieć dużego wpływu łatwo rozpuszczalna żywica, ale zanieczyszczenia innego typu, nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Takimi są części nierozpuszczalne w benzenie oraz części nierozpuszczalne w izopropanolu („asfalty”), które w postaci wydzielonej nie rozpuszczają się łatwo w żadnym z użytych rozpuszczalników. W odżywionym wosku zawartość tych zanieczyszczeń odpowiednio wzrasta. Tym się tłumaczy, że mniejsza jest chłonność rozpuszczalnika przez wosk odżywiony niż przez wosk surowy.

4.4. Wyniki powyższej pracy nasuwają konieczność opracowania nowej ekonomicznej metody wstępnego oczyszczania surowego krajowego wosku montanowego w kierunku nie tylko odżywiania, ale usuwania innych zanieczyszczeń, zwłaszcza do otrzymywania wosków służących do bezpośredniej przeróbki na produkty użytkowe.

Otrzymano 12.VII.54

Literatura

1. Obló J., Roeffler St., *Przem. Chem.* **9**(32), 498 (1953)
2. Marcussen J., *Chem. Ztg.*, **46**, 701 (1922)
3. Marcussen J., Smelkus H., *Chem. Ztg.*, **48**, 409 (1924)
4. Marcussen J., *Braunkohle*, (1918), 245
5. Schneider G., *Abhandlg. z. Kenntnis d. Kohle*, (1919), 345
6. Presting W., *Z informacji uzyskanych w NRD*
7. Ruhemann S., *Brennstoffchemie*, **13**, 34 (1932)
8. Pschorr R., *Ber.*, **52**, 2152 (1920)
9. Steinbrecher H., *Braunohlenarchiv*, (1926), nr 12, 40
10. Kramer G., Spilker A., *Ber.*, **35**, 1217 (1902)
11. Pschorr R., Pfaff J. K., *Ber.*, **53**, 2147 (1920)
12. Schwarz W., *Chem. Z.*, (1909), III, 1088
13. Easterfield J., *J. Chem. Soc.*, **99**, 2302 (1911)
14. Graefe E., *Mh. Chem.*, **34**, 1143 (1913)
15. Tropsch H., *Brennstoffchemie*, **3**, 49, 177, 193, 212 (1922)
16. Tropsch H., *Brennstoffchemie*, **10**, 82, 403 (1929)
17. Holde D., *Brennstoffchemie*, **10**, 101 (1929); **11**, 128 (1930); **15**, 311 (1934)

O pochodnych bromowych kwasu 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowego

S. Galinowski i S. Świątły

Instytut Barwników i Półproduktów — Oddział w Łodzi

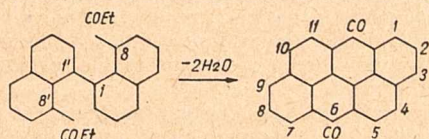
547.657 : 542.944

Otrzymano kwas dwubromo - dwunaftylo - dwukarbonowy przez bezpośrednie bromowanie kwasu 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowego i udowodniono tożsamość produktu z kwasem 4,4'-dwubromo-1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowym.

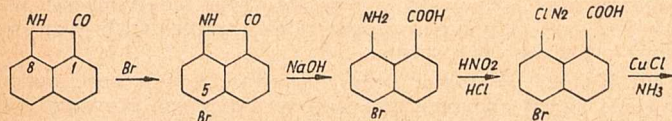
Получена дибромдинафтилдикарбоновая кислота непосредственным bromированием 1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновой кислоты и доказана ее подлинность с 4,4'-дибром-1,1'-динафтил-8,8'-дикарбоновой кислотой.

Dibromo-dinaphthyl-dicarboxylic acid has been obtained by direct bromination of 1,1'-dinaphthyl-8,8'-dicarboxylic acid. The identity of the product obtained with 4,4'-dibromo-1,1'-dinaphthyl-8,8'-dicarboxylic acid has been proved.

Kwas 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowy jest materiałem wyjściowym do otrzymania antantronu, którego pierwszej syntezy dokonał Kalb w 1914 r. przez cyklizację w stężonym kwasie siarkowym estru etylowego kwasu 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowego (1) według reakcji:

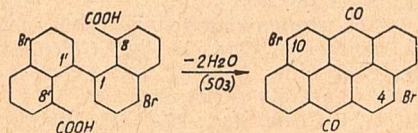


Znane są również pochodne bromowe tego kwasu. W patencie niemieckim DRP 280787 istnieje np. wzmianka o bromowaniu estru etylowego kwasu 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowego, jednakże bez podania ilości wprowadzonego bromu i jego położenia w cząsteczce. Z prac późniejszych wspomnieć należy o pracy Corbelliniego, który otrzymał kwas 4,4'-dwubromo-1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowy przez bromowanie naftostyrylu na 5-bromonaftostyryl, zmydlenie do kwasu 8-amino-5-bromo-1-naftalenokarbonowego, wreszcie przez dwuazowanie tego ostatniego i „sandmeyerowanie” otrzymanego dwuazozwiązku w obecności amoniakalnego roztworu CuCl (2) według reakcji:

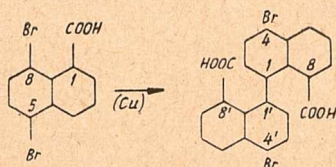


Praca ta została powtórzona w nieco zmodyfikowanej formie przez japońskiego badacza Maki (3), który za pomocą tej syntezy i przez dalszą cyklizację otrzymanego związku do pochodnej bromowej antantronu stwierdził identyczność tego ostatniego związku ze znanym pomarańczowym barwnikiem kadziowym. Barwnik ten produkowany jest przez szereg firm światowych pod różnymi nazwami, „Indanthrenbrillantorange RK”, „Cibanonbrillantorange RKN”, „Kubowy jarko oranżowyj” itp. Ostatnio barwnikarski przemysł krajowy rozpoczął również produkcję tego barwnika pod nazwą: „Pomarańczowy Helantrenowy RK”.

Dzięki pracom Makiego ustalono budowę wyżej wymienionego barwnika jako 4,10-dwubromoantantronu



Identiczną pochodną bromową kwasu 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowego otrzymał Rule i Smith (4) przez „miedziowanie” kwasu 4,8-dwubromo-1-naftalenodwukarbonowego



Z pochodnej tej przez cyklizację jak wyżej otrzymał Bradley (7) pomarańczowy barwnik kadziowy, który, jak należa-

ło się spodziewać, był zgodny z barwnikiem Makiego i ze wspomnianym wyżej barwnikiem handlowym, otrzymywanym przez bromowanie antantronu (5, 6). Dla identyfikacji otrzymanego przez siebie barwnika z barwnikiem handlowym a tym samym dla potwierdzenia budowy barwnika, posłużył się Bradley poza analizą elementarną porównaniem krzywych absorpcji światła obu związków w roztworze stężonego kwasu siarkowego. Dla obu związków otrzymał on zgodne krzywe o maksimach absorpcji dla długości fal 345, 460 i 745 milimikronów.

Celem naszej pracy było otrzymanie pochodnych bromowych kwasu 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowego przez bezpośrednie bromowanie tego kwasu, co, zgodnie z naszymi wiadomościami, nie zostało dotychczas opublikowane. Stwierdziliśmy, że bromowanie to przebiega z trudnością i to tylko w określonych warunkach, mianowicie w nitrobenzenie w temperaturze 130° w obecności jodu jako katalizatora. Nie przebiega ono natomiast w chlorobenzenie, czterochlorku węgla, dwusiarczku węgla i nawet w nadmiarze bromu użytego w charakterze rozpuszczalnika.

W rezultacie otrzymaliśmy ciało stałe, krystaliczne, koloru pomarańczowego, bez określonej temperatury topności, trudno rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne natomiast w roztworach alkaliach (z utworzeniem odpowiedniej soli). Analiza elementarna wskazuje na pochodną dwubromową (brom oznaczony —32,15%, brom obliczony —32,00%).

Związek otrzymany przez nas, podobnie jak opisane poprzednio, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym dając zabarwienie trawisto-zielone, przy czym następuje odwodnienie i cyklizacja do pochodnej antantronu. Po wylaniu na wodę wytrąca się pomarańczowy osad kadziujący się z barwą fioletową (to znaczy rozpuszczający się w alkalicznym roztworze podsiarczynu sodowego Na₂S₂O₄ z jednoczesną redukcją do formy „leuko”) i barwiący bawelną z „kadzi hydrosulfitowej” na kolor jaskrawo-pomarańczowy.

Celem sprawdzenia czy otrzymana przez nas pochodna bromowa kwasu 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowego jest identyczna czy też różna od pochodnej otrzymanej przez Rule'a i Smitha oraz Makiego, wykonane zostały 3 próbki oranżu kadziowego: A) metodą Makiego z naftostyrylu, B) przez bromowanie antantronu (6), C) z otrzymanej przez nas pochodnej bromowej drogą bezpośredniego bromowania kwasu 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowego.

Próbki te zostały porównane pod względem kolorystycznym przez wyfarbowanie bawelny z kadzi hydrosulfitowej, przy czym okazało się, że zarówno kolory kadzi jak i wyfarbowanie były zupełnie zgodne pod względem odcienia jak stężenia.

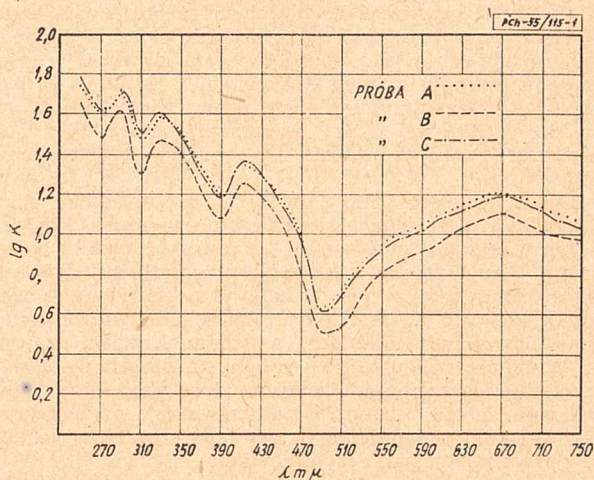
Celem ostatecznego sprawdzenia identyczności tych trzech barwników zbadano ich krzywe absorpcji światła w roztworze stężonego kwasu siarkowego za pomocą spektrofotometru Beckmanna w zakresie długości fal od 300 do 800 milimikronów.

Poniżej podano wykres tych krzywych

Jak widać kształt tych wszystkich krzywych jest zupełnie analogiczny. Dwie z nich nakładają się na siebie, a trzecia przebiega nieco poniżej, wykazując położenie maksimów i minimów absorpcji dokładnie dla tych samych długości fal (co świadczyłoby tylko o nieco różnym stężeniu roztworu).

Wnioskujemy stąd, że nasze trzy barwniki są identyczne, a więc identyczne również musiały być kwasy dwunaftylo-dwukarbonowe, z których zostały otrzymane. Otrzymany więc przez nas przez bezpośrednie bromowanie kwasu 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowego kwas dwubromodwunaftylo-

karbonowy posiada atomy bromu w położeniu 4,4', podobnie jak w preparacie Corbelliniego, Makiego i Rule'a.



Krzywe dla „Oranżu helantrenowego brylantowego RK”

Próba A

Próba B

Próba C

rozpuszczalnik H₂SO₄ stęż.

stężenie barwnika 0,025 g/l

K — współczynnik absorpcji właściwej (g/l)

Pomiar wykonano na spektrofotometrze Beckmana

grubość warstwy dla zakresu widzialnego — 1 cm

grubość warstwy dla nadfioletu — 0,33 cm

Jest rzeczą ciekawą, że położenia maksimów absorpcji naszych krzywych nie zgadzają się z położeniami maksimów oznaczonymi przez Bradleya (wg Bradleya: 345, 460, 745; wg naszych oznaczeń: 230, 330, 410 mmikronów). Nie znamy jednak metodyki i aparatury tego autora.

Część doświadczalna

Kwas 4,4'-dwubromo- 1,1'-dwunaftylo- 8,8'-dwukarbonowy

W kolbie szklanej z uszczelnionym miesządem, termometrem i rurą odprowadzającą gazy do płuczki z ługiem sodowym zawieszają się 1 cz. kwasu 1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowego (mol 342) w 2,5 cz. suchego nitrobenzenu; dodaje się 0,01 cz. jodu, po czym 1 cz. bromu (7% nadmiaru). Następnie

uruchamia się miesządo i w przeciągu 2 godzin podnosi się temperaturę masy reakcyjnej do 130°C. Już w temperaturze powyżej 100° następuje intensywne wydzielanie się HBr, który odprowadza się do płuczki z ługiem. Temperaturę 130° utrzymuje się przez 2 godziny, po czym reakcja jest zakończona i masę reakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej. Początkowo nierozpuszczalny w nitrobenzenie kwas dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowy po wleciu bromu przechodzi do roztworu i po osiągnięciu temperatury 130° zaczyna się wytrącać produkt reakcji z jeszcze gorącego roztworu pod postacią pomarańczowych kryształów. Po oziębieniu odfiltrowuje się je od ługu macierzystego, przemywa się benzenem i suszy. Wydajność wynosi 0,8 cz., co odpowiada 40% wydajności teoretycznej. Ilość wydzielonego HBr wynosi 0,42 cz.

4,10-dwubromoantantron

W kolbie z uszczelnionym miesządem rozpuszcza się 1 cz. otrzymanego wyżej kwasu 4,4'-dwubromo-1,1'-dwunaftylo-8,8'-dwukarbonowego w 10 cz. oleum 25% w temperaturze 20°. Temperatura ta w miarę rozpuszczania się kwasu wzrasta samorzutnie i może dojść do 40° bez uszczerbku dla przebiegu reakcji. Roztwór przybiera barwę trawiaisto-zieloną, co świadczy o zachodzącej cyklizacji i powstawaniu pochodnej antantronu. Celem wyizolowania barwnika przeprowadza się frakcjonowane strącanie z kwasu siarkowego. W tym celu do masy reakcyjnej wkrapla się rozcieńczony kwas siarkowy (50%) w temperaturze 20—30° tak długo aż stężenie kwasu w masie reakcyjnej spadnie do 85%. W tych warunkach wytrąca się barwnik pod postacią czarnych kryształów siarczanu oksoniowego, przy czym zanieczyszczenia pozostają w roztworze. Barwnik odsącza się na leжку sitowym i przemywa się kwasem siarkowym 85% tak długo aż początkowo ciemnobrunatny odciek stanie się bezbarwny. Następnie osad barwnika przemywa się wodą (przy czym zmienia on barwę z czarnej na jaskrawopomarańczową) i suszy. Wydajność wynosi 0,8 cz., co stanowi 88% wydajności teoretycznej.

Otrzymano 7.VII.54

Literatura

1. L. Kalb, Ber., **47**, 1724 (1914); DRP 280787; Frdl. **12**, 498 (1914—1916)
2. A. Corbellini, M. Atti, *Chimie et Ind.*, **18**, 295 (1936); Z. **1936** III, 4009
3. T. Maki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 348 (1952)
4. H. G. Rule, F. R. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1096; Z. **1937**, III, 2831
5. DRP 500323; Frdl. **17**, 1242 (1930)
6. FIAT 1313 III
7. W. Bradley, J. Waller, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3783

Otrzymywanie p-metyloacetofenonu przez utlenianie p-cymenu kwasem azotowym

J. Kulesza i W. Madaliński

Zakład Technologii Użytków Leśnych Nadrzewnych — WSR Poznań

547.572-211.07 : 547.536-023.542.943

Celem niniejszej pracy było opracowanie metody otrzymywania p-metyloacetofenonu przez utlenianie p-cymenu kwasem azotowym. Uzyskana wydajność wynosi ok. 40% względem przereagowanego i około 25% względem użytego do reakcji p-cymenu; stężenie kwasu azotowego 21%, czas reakcji 6 godzin, temperatura 85°C.

Разработан метод по получению p-метилацетофенона окислением п-цимола азотной кислотой. Полученный выход равнялся ок. 40% по отношению к прореагированному и ок. 20% к употребленному в реакции п-цимола. Концентрация азотной кислоты — 21%, время реакции 6 часов, температура 85°C.

The object of the study was to find a method of preparing p-methyl acetophenone by oxidizing p-cymene with nitric acid. The yield obtained, in relation to p-cymene converted and used in reaction has been ca 40% and ca 25% respectively. The concentration of nitric acid was 21%, the time — 6 hours and the temperature 85°C.

p-Cymen (p-metyloizopropylbenzen) jest związkiem szeroko rozpowszechnionym w świecie roślinnym, stanowi jeden ze składników niektórych olejków naturalnych. Szczególnie rośliny z rodziny baldaszkowatych i wargowych są bogate w ten związek. p-Cymen otrzymuje się z olejków naturalnych jako produkt odpadowy w procesie odterpenowywania.

Liczne związki terpenowe pod działaniem różnych czynników ulegają aromatyzacji z wytworzeniem p-cymenu. Naj-

czystszy p-cymen uzyskuje się z wydajnością 60—80%, np. z kamfory podczas działania na nią pięciotlenkiem fosforu¹⁾.

Przez chlorowanie terpentyny w obecności tróchloru fosforu w temperaturze 250°C i odszczepienie chlorowodoru od produktów chlorowania otrzymuje się p-cymen z wydajnością 75%²⁾.

Podczas przepuszczania terpentyny w fazie gazowej w temperaturze 540°C nad siarczkiem cynku powstaje p-cymen

z wydajnością 50% w stosunku do przereagowanej terpentyny.³⁾

Cennym surowcem do otrzymywania p-cymenu jest tzw. odkamforowany olej terpentynowy powstający jako produkt uboczny w czasie produkcji kamfory i składający się głównie z dwupentenu. Produkt ten ogrzewany z siarką w obecności 1–3% przyspieszacza stosowanego do wulkanizacji kauczuku (np. tiokarbamilidu) przechodzi w p-cymen z wydajnością 50–60%.

Najtańszym i prawie niewyczerpanym źródłem p-cymenu jest tzw. terpentyna siarczynowa, otrzymywana jako produkt uboczny w procesie produkcji celulozy ze ścieru lub krajanki drzewnej podczas gotowania jej z ługiem siarczynowym. Klason⁵⁾ wykazał, że głównym składnikiem terpentyny siarczynowej jest p-cymen. Przerabiając surowiec drzewny otrzymuje się na 1 tonę celulozy 1,5–4 kg terpentyny siarczynowej.

Syntetycznie otrzymuje się p-cymen klasyczną metodą Friedela i Craftsa z toluenu i chlorku izopropylu⁶⁾.

p-Cymen jest surowcem o bardzo szerokim zastosowaniu, np. do otrzymywania dwumetylostyrenu, mającego zastosowanie w produkcji tworzyw sztucznych, do syntezy tymolu i karwakuolu — produktów stosowanych w kosmetyce i farmacji. Otrzymany z p-cymenu 2-aminokarwakrol służy jako wywoływacz fotograficzny.

Celem niniejszej pracy było wykorzystanie p-cymenu jako bardzo taniego surowca do syntezy substancji zapachowych. Jedną z takich substancji jest p-metyloacetofenon, będący cennym składnikiem wielu kompozycji zapachowych i olejków do celów spożywczych⁷⁾.

p-Metyloacetofenon produkuje się dotychczas klasycznym sposobem Friedela i Craftsa z toluenu, bezwodnika octowego lub chlorku acetylenu w obecności bezwodnego chlorku glinowego. Wymienione surowce są dość kosztowne i mogą być użyte do wyrobu ważniejszych gospodarczo asortymentów, a do produkcji p-metyloacetofenonu korzystne byłoby użycie p-cymenu, będącego tanim produktem odpadowym.

Utlennianie p-cymenu prowadzi do mieszaniny produktów utlenienia, między innymi do p-metyloacetofenonu.

Do ważniejszych metod utleniania p-cymenu należą procesy polegające na utlenianiu tego związku w fazie gazowej lub ciekłej za pomocą powietrza w obecności lub nieobecności katalizatora za pomocą braunsztynu, nadmanganianu potasowego, kwasu chromowego, wody utlenionej, kwasu azotowego lub na drodze elektrolitycznej.

Spośród wymienionych metod utleniania niektóre tylko nadają się do otrzymywania p-metyloacetofenonu.

Przez utlenianie p-cymenu tlenem⁸⁾ w fazie ciekłej przy użyciu odpowiednio spreparowanego katalizatora MnO_2 lub też soli manganowej kwasu p-metylobenzoesowego otrzymuje się kwas p-metylobenzoesowy, p-metyloacetofenon oraz w niewielkiej ilości kwas tereftalowy. Sposób przyrządzenia katalizatora wpływa na zwiększenie wydajności kwasu p-metylobenzoesowego, bądź p-metyloacetofenonu. Optymalna wydajność kwasu p-metylobenzoesowego wynosi 38–41%, p-metyloacetofenonu — 31 $\frac{1}{3}$ % (w stosunku do przereagowanego p-cymenu).

Przepuszczając w ciągu 14 dni tlen przez p-cymen w temperaturze 80–104°C otrzymuje się p-metyloacetofenon (0,96 g z 50 g p-cymenu), aldehyd kuminowy i kwas kuminowy, natomiast w obecności wody w temperaturze ok. 100°C — wyłącznie p-metyloacetofenon (1,8 g z 50 g p-cymenu)⁹⁾.

Podczas utleniania p-cymenu mieszaniną chromową otrzymuje się w temperaturze 60°C p-metyloacetofenon oraz aldehyd 4-acetylobenzoesowy¹⁰⁾.

p-Cymen utleniany w fazie ciekłej za pomocą tlenu w obecności katalizatorów, takich jak sole manganowe i ołowiane kwasu octowego, lub innych soli metali ciężkich kwasów organicznych daje mieszaninę kwasów, alkoholi, ketonów i tlenków¹¹⁾.

Z innych metod utleniania p-cymenu należy wymienić reakcje polegające na utlenianiu kwasem azotowym. W zależności od warunków utleniania, czasu, temperatury i stężenia kwasu otrzymuje się w różnych stosunkach ilościowych kwas p-metylobenzoesowy, p-metyloacetofenon i nieznaczne ilości kwasu tereftalowego. Większość ogłoszonych prac odnośnie utleniania p-cymenu kwasem azotowym dotyczy otrzymywania kwasu p-metylobenzoesowego. Najczęściej do utleniania stosuje się 15–25% kwas azotowy.

Jedyna wzmianka o otrzymywaniu p-metyloacetofenonu przez utlenienie p-cymenu kwasem azotowym podana jest w pracy O. Widmana i J. Bładina z r. 1886¹²⁾. Założeniem tej pracy było skorygowanie fałszywych wniosków z prac Landolpha¹³⁾ i Fittica¹⁾, którzy zidentyfikowali produkt otrzy-

many przez działanie kwasu azotowego na p-cymen jako nitrocymen, a produkt ten po bliższym zbadaniu okazał się p-metyloacetofenonem. Autorzy ci, utleniając 100 g p-cymenu przez wkraplanie go do 750 g kwasu azotowego (1,41) w temperaturze 50°C, otrzymali 7,5 g p-metyloacetofenonu, znaczne ilości smół i zregenerowali 20 g wyjściowego węglowodoru.

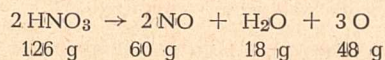
Z przytoczonych wyżej sposobów otrzymywania p-cymenu na uwagę zasługuje metoda Sensemana i Hubbsa, wg której p-metyloacetofenon otrzymuje się z wydajnością 33 $\frac{1}{3}$ % w stosunku do wyjściowej ilości p-cymenu. Autorzy nie podają jednak procentowej zawartości p-cymenu wchodzącego do reakcji.

W pracy niniejszej przy wyborze odpowiedniej metody otrzymywania p-metyloacetofenonu kierowano się koniecznością stosowania jak najprostszego aparatury i niskich kosztów produkcji. Uruchomienie produkcji przemysłowej opartej na procesie katalitycznym jest trudne w prymitywnych warunkach zakładowych. Z tych też względów zdecydowano się na opracowanie metody utleniania p-cymenu kwasem azotowym. Praca Widmana i Bładina ze względu na bardzo małą wydajność p-metyloacetofenonu i znaczną ilość produktów żywicznych nie mogła znaleźć zastosowania przemysłowego. W tym też celu zagadnienie to poddane zostało systematycznemu opracowaniu, przy czym zbadano:

- a) wpływ temperatury na wydajność p-metyloacetofenonu,
- b) wpływ czasu,
- c) wpływ stężenia kwasu azotowego.

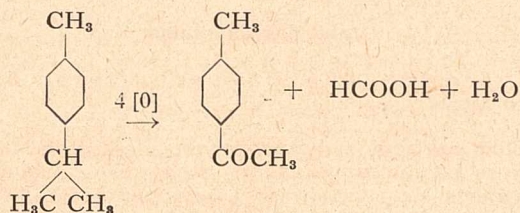
Na podstawie wyników uzyskanych w poszczególnych seriach doświadczeń można było wysnuć odpowiednie wnioski i ustalić optymalne warunki tworzenia się p-metyloacetofenonu.

Utlennianie kwasem azotowym zachodzi wg równania:



126 g 100% kwasu azotowego daje tu 48 g czynnego tlenu.

Schemat utleniania p-cymenu do p-metyloacetofenonu przedstawić można przez równanie:



Jak widać z powyższego na 1 mol p-cymenu zużywa się 4 atomy tlenu, co odpowiada 2 $\frac{2}{3}$ mola 100% kwasu azotowego, czyli 168 g.

Opis procesu utleniania p-cymenu

a) Otrzymywanie p-cymenu z terpentyny siarczynowej

Surową terpentynę siarczynową wytrząsa się w celu usunięcia z niej rozpuszczonego dwutlenku siarki kolejno dwukrotnie z wodą, potem dwukrotnie z 10% roztworem ługu sodowego i ponownie z wodą, następnie suszy się bezwodnym chlorkiem wapniowym i poddaje destylacji frakcjonowanej, zbierając właściwą frakcję zawierającą p-cymen w temperaturze 175–178°C. Wydajność 76%.

b) Przebieg reakcji utleniania p-cymenu

W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, dobrze działającą mieszadło z zamknięciem parafinowym oraz termometr umieszcza się odpowiednią ilość p-cymenu zmieszanego z określoną ilością kwasu azotowego o odpowiednim stężeniu. We wszystkich seriach doświadczeń utleniania p-cymenu do p-metyloacetofenonu stosowano jednakową ilość kwasu azotowego. Stanowiła ona 75% ilości teoretycznej, a stosowano taką ilość dlatego, aby uniknąć tworzenia się produktów zbyt daleko posuniętej reakcji utleniania.

Kolbę ogrzewano do odpowiedniej temperatury na łaźni wodnej. Maksymalna temperatura, w której przeprowadzano utlenianie, wynosiła 100°C, ponieważ wyższa temperatura, jak wynika z literatury, sprzyja powstawaniu kwasu p-metylobenzoesowego¹⁴⁾. Po zakończeniu reakcji mieszaninę wylewano do wody i po dokładnym wymieszaniu oddzielano dol-

na warstwę olejną od wody. Otrzymany olej zalkalizowany roztworem sody destylowano z parą wodną. Destylat rozdzielano w rozdzielaczu od wody, następnie z warstwy wodnej ekstrahowano benzenem produkty częściowo w niej rozpuszczone i po złączeniu ekstraktu z oddzielnym uprzednio olejem oddestylowywano rozpuszczalnik, a następnie p-metyloacetofenon pod ciśnieniem 23 mm w temperaturze 115–116°C przy użyciu kolumny Vigreux. Związek ten zidentyfikowano jako 2,4-dwunitrofenylohydrazon o temperaturze topnienia 259–260°C.

Wyodrębniano również produkty utleniania p-cymenu, tj. kwas p-metylobenzoesowy i tereftalowy. W tym celu alka-

licznego roztworu, od części smolistych wytrącano z roztworu kwasem solnym, a następnie przekrystalizowywano z 33% wodnego roztworu alkoholu. Otrzymany w ten sposób produkt topił się we właściwej temperaturze, tj. przy 180°C. Kwas tereftalowy oczyszczano podobnie przez rozpuszczenie go w roztworze sody i wytrącenie kwasem siarkowym. Zidentyfikowano go jako ester dwumetylowy o temperaturze topnienia 138–139°C. Jak stwierdzono w kilku doświadczeniach kwas tereftalowy w warunkach przeprowadzonych doświadczeń tworzył się w niewielkich ilościach (0,3–0,5% na ogólną zawartość kwasów organicznych), dlatego dla uproszczenia rejestracji wyników łączną ilość kwasów organicznych poda-

Tablica 1. Wyniki uzyskane przy użyciu do reakcji 100 g p-cymenu przy czasie reakcji 120 minut i stężeniu kwasu azotowego 21%

p-Cymen w %		Wydajność p-metyloacetofenonu			Kwas p-metylobenzoesowy			Temp. reakcji w °C	U w a g i
Przereago- wany	Regenero- wany	w g	Względem p-cymenu %		w g	Względem p-cymenu w %			
			przereag.	użytego do reakcji		przereag.	użytego do reakcji		
—	99	—	—	—	—	—	—	20	nie stwierdzono obecności p-me- tyloacelofenonu
—	99	—	—	—	—	—	—	30	
5	95	0,3	6	0,3	—	—	—	60	
22	78	4,8	22	4,8	0,3	1,3	0,3	85	
38	62	6,8	18	6,8	3,1	8,1	3,1	100	

Tablica 2. Wyniki uzyskane przy użyciu do reakcji 100 g p-cymenu w temperaturze 85° przy stężeniu kwasu azotowego 21%

p-Cymen w %		Wydajność p-metyloacetofenonu			Kwas p-metylobenzoesowy			Czas reakcji w min
Przereago- waoy	Regenero- wany	w g	Względem p-cymenu w %		w g	Względem p-cymenu w %		
			przereago- wanego	użytego do reakcji		przereago- wanego	użytego do reakcji	
13	87	3,1	24	3,1	—	—	—	
21,8	78,2	6,3	29	6,3	0,8	3,6	0,8	60
32	68	9	28	9	1,5	4,9	1,5	120
40,4	59,6	13,7	34	13,7	2,1	5,3	2,1	240
49,9	50,1	18,4	37	18,4	2,7	5,3	2,7	300
60,8	39,2	25,9	42,6	25,9	3,3	5,4	3,2	360
69,6	30,2	25	36	25	4,4	6,2	4,3	420
80,7	19,3	23,4	29	23,4	6,9	8,4	6,7	480

Tablica 3. Wyniki uzyskane przy użyciu do reakcji 100 g p-cymenu w temperaturze 85°C

p-Cymen w %		Wydajność p-metyloacetofenonu			Kwas p-metylobenzoesowy			Czas reakcji w min.	Stęż kw. azot w	U w a o i
Przereagowa- ny	Regenero- wany	w g	Względem p-cymenu w %		w g	Względem p-cymenu w %				
			przereago- wanego	użytego do reakcji		przereago- nego	użytego do reakcji			
34	66	12,7	37,8	12,7	0,7	2,0	0,66	360	10	znaczne ilości smół
61,1	38,9	29,1	47,6	29,1	3,1	5,0	3,1	360	21	
98,8	1,2	6,4	6,5	6,4	15,2	15,8	15	360	40	
80	20	7,1	8,9	7,1	12,5	15,8	12,3	60	65	znaczne ilości smół

liczny roztwór ich soli, otrzymany przez wypłukanie produktów utleniania p-cymenu wodą, zateżano, filtrowano i po zakwaszeniu kwasem siarkowym lub solnym wytrącano wolne kwasy organiczne, które po oziębieniu roztworu do 0° odsączano na lejku sitowym. W warunkach przeprowadzanych doświadczeń ilości tych kwasów były niewielkie. Wyodrębnianie tych związków i stwierdzenie ich ilości w produktach utleniania miało na celu zorientowanie się w jakim stopniu zaszkodziło utlenienie. Obydwa kwasy rozdzielano za pomocą eteru. Kwas p-metylobenzoesowy jest dobrze rozpuszczalny w eterze, natomiast kwas tereftalowy nie rozpuszcza się w nim. Wydzielony kwas p-metylobenzoesowy rozpuszczano w celu oczyszczenia w roztworze sody i po oddzieleniu alka-

wano jako kwas p-metylobenzoesowy. Oprócz wyżej wymienionych produktów reakcji utleniania tworzy się znaczna ilość substancji smolistych zawierających azot.

Wyniki pomiarów

1. Wpływ temperatury na wydajność p-metyloacetofenonu

W tej serii doświadczeń utleniano p-cymen za pomocą 21% kwasu azotowego w ciągu 2 godzin. Przeprowadzono próby w różnych temperaturach od 20 do 100°C. Wyniki doświadczeń ilustruje tablica 1.

Tablica 4. Wyniki otrzymane przy użyciu do reakcji 100 g p-cymenu w temperaturze 100°C

p-Cymen w %		Wydajność p-metyloacetofenonu			Kw. p-metylobenzoesowy			Czas re- akcji w min	Stężenie kw. azotowego w %
Przereago- wany	Regenero- wany	w g	Względem p-cymenu w %		w g	Względem p-cymenu w %			
			przereago- wanego	użytego do reakcji		przereago- wanego	użytego do reakcji		
53	47	13	24,5	13	3,3	6,1	3,3	180	17
61	39	18	29,5	18	4,4	7,1	4,3	300	17
61	39	20,6	33,7	20,6	7,7	12,5	7,6	480	13
52	48	19,7	37,8	19,7	3,7	7,0	3,7	450	13
40	60	16	40	16	2,3	5,7	2,3	240	13
57	43	16,2	28,4	16,2	4,6	8,0	4,5	420	13
44	66	12,7	28,8	12,7	0,7	1,6	0,66	360	13

Jak widać z tablicy 1 optymalne wyniki osiągnięto w temperaturze 85°C. W temperaturach niższych p-cymen ulega utlenieniu w stopniu nieznacznym. W temperaturze 100°C następuje znaczny wzrost ilości kwasu p-metylobenzoesowego kosztem zmniejszenia wydajności p-metyloacetofenonu.

2. Wpływ czasu utleniania na wydajność p-metyloacetofenonu

Wykonano osiem doświadczeń stosując różny czas utleniania p-cymenu. Doświadczenia przeprowadzano w temperaturze 85° przy stężeniu kwasu azotowego 21%. Wyniki podano w tablicy 2.

Jak widać z wyników podanych w tablicy 2 optymalny czas utleniania wynosi 6 godzin. Wydajność p-metyloacetofenonu jest w tych warunkach najlepsza zarówno względem przereagowanego jak również i użytego do reakcji p-cymenu. Dłuższy okres utleniania niż 6 godzin powoduje spadek wydajności p-metyloacetofenonu kosztem wzrostu ilości kwasu p-metylobenzoesowego.

3. Wpływ stężenia kwasu azotowego na wydajność p-metyloacetofenonu

Do prób użyto kwasu azotowego o stężeniu 10%, 21%, 40%, 65%. Doświadczenia prowadzone były w temperaturze 85°C w ciągu 6 godzin. W ostatnim doświadczeniu, w którym użyto 65% kwasu azotowego, utlenianie prowadzono tylko przez godzinę ze względu na szybkie tworzenie się smół. Wyniki zestawiono w tablicy 3.

Z doświadczeń podanych w tablicy 3 wynika, że stopień utleniania p-cymenu kwasem azotowym jest proporcjonalny do jego stężenia. Wyższe stężenie kwasu azotowego powoduje powstawanie w dużych ilościach kwasu p-metylobenzoesowego oraz produktów smolistych, przy czym wydajność p-metyloacetofenonu raptownie spada. Optymalne warunki tworzenia się p-metyloacetofenonu znaleziono przy stężeniu 21%.

Niezależnie od doświadczeń podanych w trzech pierwszych tablicach wykonano szereg dorywczych prób stosując różne stężenia kwasu azotowego, różny czas i różne temperatury w celu stwierdzenia jednoczesnego wzajemnego wpływu wymienionych trzech parametrów na wydajność p-metyloacetofenonu. Wyniki przedstawia tablica 4.

Doświadczenia podane w tablicy 4 wykonano ze słabszym kwasem azotowym w dłuższym okresie czasu i wyższej temperaturze. Z danych tych wynika, że przez rozcieńczenie kwasu azotowego i podwyższenie temperatury dochodzi się również do stosunkowo dość dobrych wydajności p-metyloacetofenonu.

Widać również, że podwyższenie temperatury przy jednoczesnym obniżeniu stężenia kwasu azotowego wpływa na wzrost wydajności kwasu p-metylobenzoesowego.

Wyniki doświadczeń w skali półtechnicznej

Na podstawie laboratoryjnych doświadczeń stwierdzono, że optymalne warunki otrzymywania p-metyloacetofenonu uzyskuje się prowadząc reakcję w ciągu 6 godzin w temperaturze 85° przy zastosowaniu 21% kwasu azotowego. W tych samych warunkach wykonano kilka doświadczeń w większej

skali. Do reakcji użyto 2,5 kg p-cymenu oraz 10 litrów 21% kwasu azotowego. W doświadczeniach tych wyosobniano tylko p-metyloacetofenon i nieprzereagowany p-cymen. Wyniki ilustruje tablica 5.

Tablica 5. Wydajność p-metyloacetofenonu otrzymana przy użyciu do reakcji 2500 g p-cymenu w temperaturze 85°C, przy czasie trwania reakcji 360 minut i stężeniu kwasu azotowego 21%.

p-Cymen w %			Wydajność p-metyloacetofenonu	
Przereagowany	Regenerowany	w g	Względem p-cymenu w %	
			przereagowanego	użytego do reakcji
58,2	41,8	600	41,5	24
60,3	39,7	627,5	41,6	25,1
59,4	40,6	609	41	24,3

Ogólne wnioski

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że w odpowiednio dobranych warunkach utleniania p-cymenu kwasem azotowym uzyskuje się stosunkowo dobrą wydajność p-metyloacetofenonu wynoszącą około 40% względem przereagowanego p-cymenu i około 25% względem węglowodoru użytego do reakcji. Optymalne stężenie kwasu azotowego wynosi 21%. Stosowanie do utleniania kwasu stężonego i krótszego czasu lub niższej temperatury reakcji powoduje powstawanie znacznych ilości smół i wydajność ketonu jest niewielka. Rozcieńczony kwas azotowy i wyższa temperatura, względnie dłuższy okres utleniania, daje znacznie lepsze wyniki od otrzymanych w przypadku stężonego kwasu azotowego, jednakże procent konwersji p-cymenu jest wtedy nieduży. Z przeprowadzonych doświadczeń w większej skali laboratoryjnej można wywnioskować, że otrzymywanie p-metyloacetofenonu powyższą metodą w skali przemysłowej jest realne i opłacalne.

Otrzymano 16.VI.54

Literatura

1. Fittica, *Ann.*, **172**, 307 (1874)
2. L. Naudin, *Bull. Soc. Chim.*, (2) **37**, 111 (1882)
3. IG, *pat. franc.* 624 980 (1926)
4. G. Austerweil, *Chimie et Ind.*, **16**, 609 (1927)
5. P. Klason, *Ber.*, **33**, 2343 (1900)
6. A. Verley, *pat. franc.* 632 124 (1927)
7. R. A. Fridman, *Tiechnologia pariumerii*, Moskwa 1949
8. C. E. Senseman, J. J. Hubbs, *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 1884 (1932)
9. H. N. Stephens, *J. Am. Soc.*, **48**, 1826, 2921 (1926)
10. H. Meyer, K. Bernhauer, *Mh. Chem.*, **53/54**, 729 (1929)
11. R. C. Palmer, C. H. Bibb, *pat. USA* 2 302 466; 2 302 467 (1943)
12. O. Widman, J. Bladin, *Ber.*, **19**, 583 (1886)
13. F. Landolph, *Ber.*, **6**, 936 (1873)
14. *Sintiezy organicznych preparatów*, Moskwa 1953

Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu

III. Potencjometryczne miareczkowanie kadmu żelazocyjankiem litowym

A. Basiński i M. Lango

546.48.06 : 545.38

Uniwersytet im. M. Kopernika w Toruniu

Opracowano potencjometryczną metodę oznaczania kadmu przez miareczkowanie w temperaturze pokojowej żelazocyjankiem litowym. Metoda jest szybka i dokładna, błąd pomiaru nie przekracza 0,2%. Nie można jej jednak stosować w obecności jonów metalicznych tworzących trudno rozpuszczalne żelazocyjanki (cynk, miedź, ołów), jak również w obecności jonów potasowych, z którymi żelazocyjanek kadmowy tworzy połączenia kompleksowe o zmiennym składzie.

Разработан потенциометрический метод определения кадмия титрованием при комнатной температуре железистосинеродистой солью лития. Метод является скоростным и точным, погрешность измерения не превышает 0,2%. Применение метода однако невозможно в присутствии металлических ионов, образующих труднорастворимые железистосинеродистые соли (цинк, медь, свинец) и также в присутствии калийных ионов, образующих с железистосинеродистой солью кадмия комплексные соединения переменного состава.

A potentiometric method of determining cadmium ions by titration at room temperature with standard lithium ferrocyanide solution has been described. The titration should be carried out in neutral or weakly acid solution, in absence of such cations which form with ferrocyanide slightly soluble salts as zinc, lead, copper, and in absence of potassium ions. The method affords in general a simple and exact determination of cadmium ions.

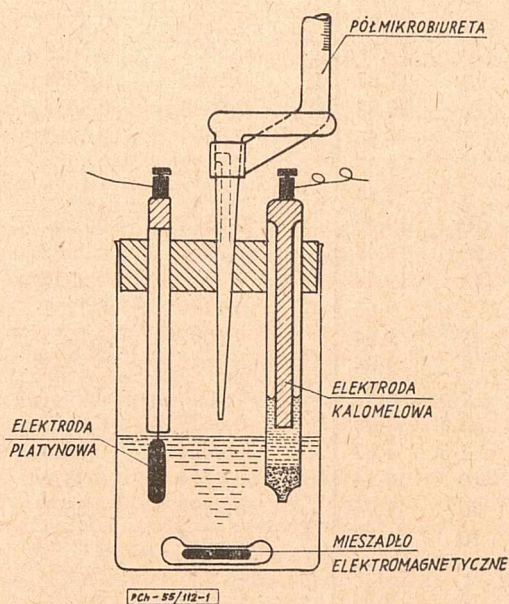
W poprzednich komunikatach^{1,2)} opisaliśmy nową metodę wagową i miareczkową ilościowego oznaczania kadmu opartą na wytrącaniu jonów kadmowych żelazocyjankiem litowym. Wytrącający się w tych warunkach osad żelazocyjanku kadmowego miał ściśle zdefiniowany skład stechiometryczny, odpowiadający wzorowi $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Stałość tego składu, niezależnie od stosunku stężeń jonów kadmowych i żelazocyjanku litowego, została stwierdzona w pracach Tananajewa i Kozłowa³⁾ oraz Basińskiego i Jakubowskiego¹⁾. W komunikacie obecnym podajemy metodę ilościowego oznaczania kadmu przez potencjometryczne miareczkowanie jonów kadmowych żelazocyjankiem litowym.

W literaturze naukowej spotykamy wprowadzić potencjometryczną metodę oznaczania kadmu przez miareczkowanie żelazocyjankiem sodowym⁴⁾, jednak jest ona kłopotliwa. Wytrącający się bowiem osad żelazocyjanku kadmowego ma strukturę galaretowatą i ustalanie się potencjału jest powolne. Aby przyspieszyć miareczkowanie należy ogrzewać miareczkowany roztwór (75°C), co jest niewygodne. W przypadku użycia żelazocyjanku litowego zamiast sodowego wytrąca się drobno-krystaliczny osad, przy czym ustalanie się potencjału następuje szybko bez konieczności ogrzewania, co skraca znacznie czas pomiaru i ułatwia jego przeprowadzenie.

Część doświadczalna

Aparatura

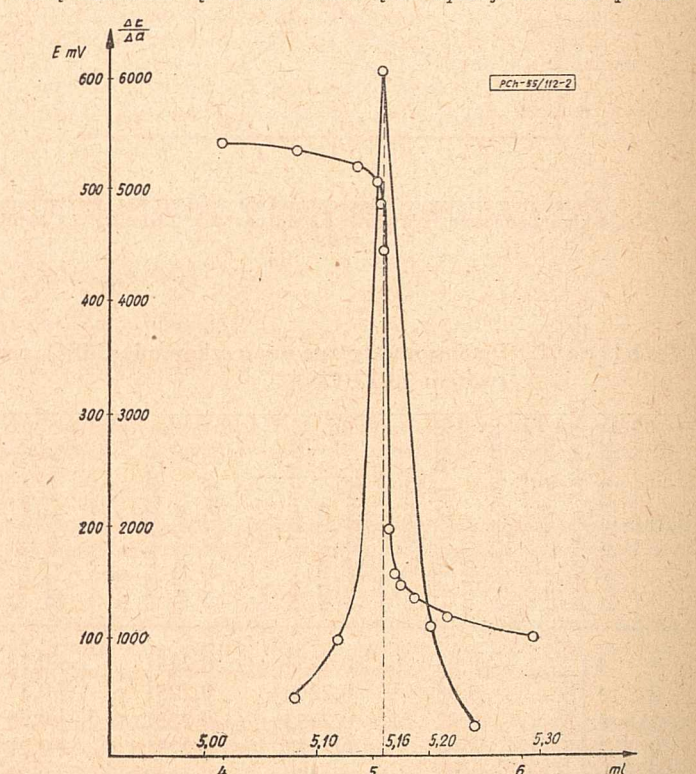
W pomiarach posługiwano się potencjometrem lampowym produkcji radzieckiej LP-3 oraz produkcji niemieckiej RFT 185.



PCh-55/112-1

Rys. 1. Naczynko pomiarowe do potencjometrycznego miareczkowania

W charakterze elektrody wskaźnikowej używano elektrodę platynową, w charakterze zaś elektrody porównawczej — elektrodę kalomelową. Celem uniknięcia dyfuzji chlorku potasowego do miareczkowanego roztworu zastosowano w elektrodzie kalomelowej roztwór LiCl zamiast KCl . Po każdym pomiarze spłukiwano elektrodę platynową wodą destylowaną, następnie kwasem siarkowym w celu rozpuszczenia przylegającego osadu żelazocyjanku kadmowego i wreszcie znów wodą destylowaną. Elektrodę kalomelową spłukiwano wodą destylowaną i przechowywano w roztworze LiCl .



Rys. 2. Potencjometryczne miareczkowanie CdSO_4 roztworem $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Skład badanego roztworu: 10 ml ca 0,1 n CdSO_4 i 20 ml wody

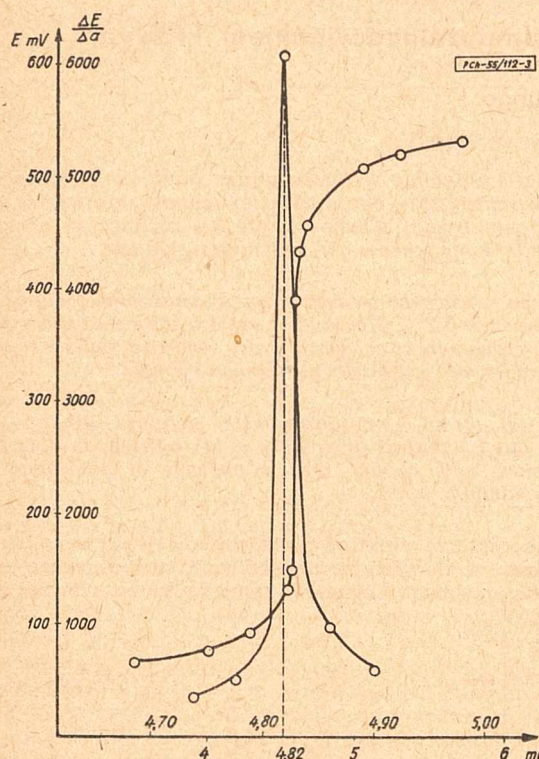
wego do miareczkowanego roztworu zastosowano w elektrodzie kalomelowej roztwór LiCl zamiast KCl . Po każdym pomiarze spłukiwano elektrodę platynową wodą destylowaną, następnie kwasem siarkowym w celu rozpuszczenia przylegającego osadu żelazocyjanku kadmowego i wreszcie znów wodą destylowaną. Elektrodę kalomelową spłukiwano wodą destylowaną i przechowywano w roztworze LiCl .

Aparaturę do miareczkowania przedstawiono na rysunku 1. W czasie miareczkowania mierzono siłę elektromotoryczną następującego ogniwa:

$\text{Pt}/\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{Li}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/$ elektroda kalomelowa przy czym siła elektromotoryczna zmieniała się w zależności od zmiany potencjału redoks

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}}{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}$$

Pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej, mieszając roztwór mieszadłem magnetycznym i stosując półmikrobiurę o objętości 10 ml z podziałką 0,02 ml.



Rys. 3. Potencjometryczne miareczkowanie $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ roztworem CdSO_4 . Skład badanego roztworu: 2,5 ml ca 0,2 n $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ i 30 ml wody

Tablica 1. Potencjometryczne miareczkowanie CdSO_4 roztworem $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

L.p.	Objętość miareczkowanego roztworu CdSO_4 w ml	Objętość zużytego roztworu $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ w ml ($n = 0,2423$)	Ilość CdSO_4 oznaczona potencjometrycznie w g	Ilość CdSO_4 oznaczona elektrolitycznie w g	Błąd względny pomiaru w %
1	4	8,93	0,2254	0,2251	+0,13
2	4	8,98	0,2260	0,2251	+0,39
3	4	8,92	0,2253	0,2251	+0,08
4	4	8,94	0,2257	0,2251	+0,27
5	8	17,70	0,4470	0,4502	-0,71
6	8	17,76	0,4460	0,4502	-0,93
7	8	17,78	0,4489	0,4502	-0,29
8	5	5,58	0,1409	0,1406	+0,21
9	5	5,55	0,1402	0,1406	-0,28
10	5	5,57	0,1407	0,1406	+0,07
11	8	8,90	0,2247	0,2250	-0,13
12	8	8,93	0,2254	0,2250	+0,17
13	8	8,94	0,2257	0,2250	+0,31
14	15	16,78	0,4237	0,4219	+0,42
15	15	16,90	0,4266	0,4219	+1,10
17	15	16,74	0,4226	0,4219	+0,16
16	10	5,16	0,1303	0,1294	+0,69
18	10	5,18	0,1307	0,1294	+1,00
19	10	5,16	0,1303	0,1294	+0,69
20	18	9,26	0,2337	0,2329	+0,34
21	18	9,26	0,2337	0,2329	+0,34
22	18	9,28	0,2343	0,2329	+0,60

Odczynniki

Żelazocyjanek litowy przygotowano laboratoryjnie w sposób opisany poprzednio¹⁾, gdyż nie można go było nabyć w handlu.

Roztwór przechowywano w ciemnej flaszce w celu zabezpieczenia go przed rozkładem pod wpływem światła⁵⁾. Stężenie roztworu oznaczano objętościowo przez miareczkowanie $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ roztworem KMnO_4 ⁶⁾.

Roztwór siarczany kadmowy sporządzano przez rozpuszczanie chemicznie czystej soli $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, którą uprzednio przekrystalizowano. Stężenie kadmu w roztworze oznaczano zarówno metodą elektrolityczną⁶⁾ jak i miareczkową opracowaną przez Basińską i Orylską⁴⁾. Ponieważ obie metody dawały bardzo zgodne wyniki, brano wartość średnią.

Wyniki pomiarów

Miareczkowanie prowadzono w obu kierunkach, tzn. miareczkowano siarczan kadmowy żelazocyjankiem litowym lub odwrotnie. W podobnych pracach autorzy dodają zwykle do roztworu żelazocyjanku kilka kropli 1% żelazicyjanku w celu zagwarantowania odwracalnego działania elektrody $\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_6''' + \text{Fe}/(\text{CN})_6'''$. W naszych badaniach przeprowadziliśmy pomiary zarówno dodając uprzednio kilka kropli 1%

Tablica 2. Potencjometryczne miareczkowanie $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ roztworem CdSO_4

L.p.	Objętość miareczkowanego roztworu $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ w ml ($n = 0,2423$)	Objętość zużytego roztworu CdSO_4 w ml	Ilość CdSO_4 oznaczona potencjometrycznie w g	Ilość CdSO_4 oznaczona elektrolitycznie w g	Błąd względny pomiaru w %
1	10	4,47	0,2515	0,2527	+0,48
2	10	4,46	0,2509	0,2527	-0,71
3	10	4,46	0,2509	0,2527	-0,71
4	10	4,44	0,2498	0,2527	-1,14
5	10	4,47	0,2518	0,2527	-0,36
6	10	4,48	0,2523	0,2527	-0,17
7	10	4,50	0,2532	0,2527	+0,20
8	5	2,24	0,1260	0,1263	-0,24
9	5	2,27	0,1273	0,1263	+0,78
10	5	2,24	0,1260	0,1263	-0,24
11	20	8,94	0,5030	0,5054	-0,47
12	20	8,965	0,5044	0,5054	-0,20
13	20	8,96	0,5042	0,5054	-0,23
14	10	8,98	0,2526	0,2527	-0,02
15	10	8,96	0,2521	0,2527	-0,24
16	10	8,99	0,2529	0,2527	+0,07
17	20	17,885	0,5031	0,5054	-0,45
18	20	17,87	0,5026	0,5054	-0,55
19	20	17,88	0,5029	0,5054	-0,49
20	5	4,46	0,1254	0,1263	-0,71
21	5	4,45	0,1252	0,1263	-0,87
22	5	4,51	0,1268	0,1263	+0,39
23	10	19,46	0,2518	0,2527	-0,35
24	10	19,45	0,2517	0,2527	-0,39
25	10	19,44	0,2515	0,2527	-0,47
26	5	9,65	0,1249	0,1255	-0,47
27	5	9,64	0,1247	0,1255	-0,63
28	5	9,66	0,1250	0,1245	-0,39
29	2,5	4,87	0,0630	0,0627	+0,47
30	2,5	4,86	0,0629	0,0627	+0,31
31	2,5	4,82	0,0624	0,0627	-0,47
32	10	11,74	0,2524	0,2526	-0,07
33	10	11,76	0,2528	0,2526	+0,07
34	10	11,74	0,2524	0,2526	-0,07
35	5	5,85	0,1258	0,1263	-0,39
36	5	5,82	0,1251	0,1263	-0,95
37	5	5,84	0,1255	0,1263	-0,63
38	5	5,84	0,1255	0,1263	-0,63

żelazocyjanku litowego jak i bez tego dodatku. Okazało się jednak, że dodawanie żelazocyjanku jest zbyt konieczne, gdyż wyniki obu prób były jednakowe. Tego rodzaju zachowanie się jest zupełnie zrozumiałe. Wiemy bowiem z badań Richardsona⁵⁾, że żelazocyjanki alkaliczne ulegają w roztworze wodnym (zwłaszcza na świetle) powolnemu rozkładowi z wytworzeniem żelazocyjanku i brunatnego wodorotlenku żelazowego, przy czym wzrasta również wartość pH roztworu. Wskutek tego w roztworze żelazocyjanku znajduje się zawsze pewna minimalna ilość żelazocyjanku wystarczająca do przeprowadzenia miareczkowania.

Ustalanie się potencjału podczas miareczkowania CdSO_4 roztworem $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ tylko na początku miareczkowania trwało kilka minut, następnie zaś nie przekraczało jednej minuty. Gdy żelazocyjanek litowy był w nadmiarze, ustalanie się potencjału następowało prawie natychmiast. Skok potencjału w punkcie równoważnikowego nasycenia był bardzo wyraźny już pod wpływem jednej kropli.

Podczas miareczkowania odwrotnego, tzn. roztworu $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ roztworem CdSO_4 , ustalanie się potencjału w ciągu całego miareczkowania następowało bardzo szybko, niemal momentalnie. Z tych względów jest taki sposób miareczkowania wygodniejszy.

Dla ilustracji przytoczono dwa wykresy, jeden otrzymany podczas miareczkowania CdSO_4 roztworem $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, drugi zaś podczas miareczkowania odwrotnego.

Na każdym wykresie podane są dwie krzywe. Jedna z nich odtwarza zmianę siły elektromotorycznej ogniwa w zależności od objętości dodawanego odczynnika, druga zaś wyznacza punkt równoważnikowego nasycenia. Współrzędnymi drugiej krzywej są odpowiednio wartości objętości na osi odciętych i stosunek zmiany siły elektromotorycznej do zmiany objętości na osi rzędnych.

Objętość roztworu w naczynku pomiarowym wynosiła zawsze 30—40 ml. Na miareczkowanie roztworu zużywano od 5

do 20 ml odczynnika. Do pomiaru stosowano różne stężenia roztworów CdSO_4 (od 0,1 do 0,5 n), które otrzymywano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworów bardziej stężonych. Przy wszystkich stężeniach skok był wyraźny, przy czym przy mniejszych stężeniach mniejszy niż przy większych.

Pomiary prowadzono w roztworami obojętnymi, ponieważ zakwaszenie powoduje częściowy rozkład zarówno żelazocyjanku kadmowego jak i litowego.

W tablicy 1 i 2 zestawiono wyniki kilkudziesięciu miareczkowań. W kolumnie czwartej tablicy podane są zawartości kadmu znalezione metodą opracowaną przez nas, w kolumnie piątej zaś — metodą elektrolityczną lub miareczkową. W kolumnie szóstej podano różnicę procentową w oznaczeniach przy pomocy obydwu metod. Jak widzimy różnice są nieznaczne. Przy zachowaniu odpowiednich ostrożności odchylenia nie przekraczają 0,2%. Upoważnia nas to do twierdzenia, że opracowana przez nas metoda jest dokładna i szybka. Należy jednak podkreślić, że nie można jej stosować w obecności jonów, tworzących trudno rozpuszczalne żelazocyjanki (cynk, miedź, ołów) jak również w obecności jonów potasowych, z którymi żelazocyjanek kadmowy tworzy bardziej złożone połączenia kompleksowe.

Otrzymano 21.VI.54

Literatura

1. A. Basiński, St. Jakubowski, *Przem. Chem.*, 4, 190 (1953)
2. A. Basiński, H. Lemańska, *Przem. Chem.*, 5, 241 (1953)
3. I. Tananajew, A. Kozłowski, *Z. anal. Chim.* 6, 149 (1951)
4. H. Basińska, K. Orylska, (w druku)
5. M. Richardson, A. Bryson, *Analyst* 926, 78 (1953)
6. F. P. Treadwell W. D., W. D. Treadwell, *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, Wien 1946
7. W. D. Treadwell, D. Chervet, *Helv. chim. Acta* 6, 3 (1922)

W sprawie oznaczania wody metodą acetylenową

J. Minczewski i J. Tromszczyński

Zakład Analityczny Instytutu Chemii Ogólnej

Kierownik Zakładu prof. M. Struszyński

543.3

Sprawdzono metodę acetylenową oznaczania wody. Stwierdzono konieczność empirycznego ustalania współczynnika przeliczeniowego z objętości acetyleny na ciężar wody. Wyniki zależą od sposobu związania wody w substancji badanej, stopnia rozdrobnienia substancji i karbidu oraz czasu trwania reakcji.

Проверен ацетиленовый метод определения воды. Потверждена необходимость эмпирического установления коэффициента пересчета объема ацетилена на вес воды. Результаты зависят от связывания воды в исследуемом веществе, от степени размельчения этого последнего и карбида и также от продолжительности реакции.

The acetylene method of determining water has been verified. The necessity of empirical determining a calculative factor from the volume of acetylene to the weight of water has been confirmed. The results depend on bonding water in the investigated substance, on the degree of desintegration of substance and of carbide and on the time of reaction.

W artykule „Możliwość szerokiego zastosowania szybkiej metody acetylenowej do oznaczania wilgotności” Winogradow¹⁾ podaje modyfikację metody acetylenowej oznaczania zawartości wody. Modyfikacja polega na powiększeniu aparatury (biureta pojemności około 1000 ml) i zastosowaniu stru ołowianego do mieszania badanej substancji z karbidem. Całość metody wg opisu autora predestynuje ją do stosowania w bardzo prymitywnie wyposażonych laboratoriach do szybkich podręcznych oznaczeń.

Konkluzje podane przez autora sugerują szereg jej zastosowań, szczególnie do szybkiego oznaczania wilgotności w produktach magazynowanych zmieniających wilgotność oraz do produktów ceramicznych i materiałów wiążących. Na podstawie uzyskanych wyników autor podaje dokładność metody jako równą ok. 0,5%.

Wobec bardzo powszechnego charakteru, jaki ma oznaczanie wody, postanowiono sprawdzić możliwość stosowania wyżej wymienionej metody do niektórych materiałów celem uzyskania w niej cennego narzędzia pracy.

Metoda acetylenowa jest obszernie cytowana w literaturze analitycznej podręcznikowej i monograficznej, która na podstawie oryginalnych prac podaje szereg sposobów jej wykonywania. A. Böhrer i R. Grau²⁾ omawiając metody oznaczania

wody sposobami chemicznymi cytują metodę acetylenową na pierwszym miejscu, podając kilka wariantów wykonania: sposób gazomierniczy, wagowy — z ubytku ciężaru naczynka reakcyjnego i wagowy lub objętościowy przez acetylenek miedzi.

Autorzy ci zwracają uwagę na nieściśle stechiometryczny przebieg reakcji węgliku wapniowego z wodą i wynikające stąd różne wartości współczynnika przeliczeniowego z objętości wydzielonego acetyleny na ciężar wody. Autorzy zwracają również uwagę, na różny stopień przereagowania wody w różny sposób związanej w badanej substancji.

G. Büttner³⁾ podaje tę metodę za Schützem i Klauitsem⁴⁾ jako nadającą się do oznaczania małych zawartości wody w etanolu. Wg autorów oryginalnej pracy⁴⁾ metoda ta daje dobre wyniki w przypadku zawartości wody w etanolu poniżej 1%.

Metodę acetylenową cytują również M. Struszyński⁵⁾, Mitchell J., Smith D. M.⁶⁾ i inni.

Zastrzeżenia podawane w literaturze oraz nasuwające się przy rozpisywaniu metody streszczają się do następujących punktów:

- 1) Niejednakowy przebieg reakcji między węglikiem wapnia i wodą i wynikające stąd zmiany współczynnika przeliczeniowego.

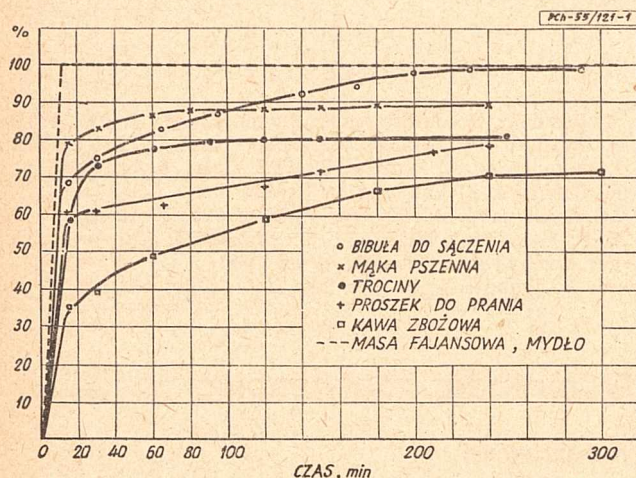
- 2) Różny czas przebiegu reakcji karbidu z wodą zawartą w oznaczanej substancji, zależny od sposobu związania wody i od stopnia rozdrobnienia próbki i karbidu.
- 3) Ewentualna rozpuszczalność acetylenu w badanej substancji i cieczy wypełniającej biuretę.
- 4) Błędy zwykle związane z gazomierniczym sposobem oznaczania jak odczyt objętości, wpływ temperatury, ciśnienia itp.

Wymienione wyżej parametry były przedmiotem sprawdzenia w niniejszej pracy.

Część doświadczalna

Zaproponowana przez Winogradowa prosta aparatura do wykonywania oznaczenia niezależnie pracownię korzystającą z niej od posiadania bardziej precyzyjnego sprzętu jak np. biuret gazowych. Całość prac przeprowadzona została właśnie na zestawie zaproponowanym przez Winogradowa¹⁾.

Przeprowadzone wstępne kalibrowanie biurety (długość ok. 100 cm, pojemność 1000 ml) wykazało, że błąd jaki można popełnić skalując biuretę przez równomierny podział długości nie przewyższa 1 ml czyli jest rzędu praktycznej dokładności

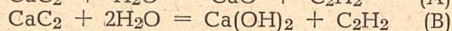
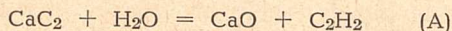


Wyniki otrzymane metodą acetylenową w porównaniu z wynikami otrzymanymi innymi metodami (przyjętymi za 100%), w zależności od czasu wytrząsania.

odczytu, która w biurecie o pojemności 1000 ml i o długości ok. 100 cm wynosi ok. 1 ml. Oba błędy warunkują dolną granicę ogólnego błędu oznaczenia, który powinien znaleźć się w granicach 2 ml. Dla oznaczeń, w wyniku których otrzymuje się 200–700 ml gazu, daje to błąd względny 1,0–0,3%.

Oznaczanie współczynnika przeliczenia objętości C_2H_2 na wodę

Reakcja między karbidem i wodą może przebiegać wg dwu schematów:



W przypadku reakcji (A) 1 ml acetylenu w warunkach normalnych ($0^\circ C$, 760 mm Hg) odpowiada 0,000803 g wody.

W przypadku reakcji (B) 1 ml acetylenu odpowiada — 0,001607 g wody. Praktycznie ma miejsce głównie reakcja (B).

Przeprowadzono próby prowadzące do ustalenia praktycznego współczynnika.

W tym celu do suchego piasku morskiego lub glinki szamotowej dodawano znane ilości wody i wykonywano oznaczenie (czas ok. 10 min). W toku doświadczeń stosowano karbid sproszkowany i przechowywany w szczelnym naczyniu oraz karbid pozostawiony na powietrzu w ciągu kilku godzin. Również modyfikowano sposób dozowania karbidu, dodając go powoli porcjami lub od razu całą ilość. Sposób dozowania karbidu nie wykazał zasadniczego wpływu na wyniki. Natomiast lekkie uwodnienie karbidu, uzyskane przez przetrzymanie go w otwartym naczyniu, wpłynęło znacznie na wyniki (oznaczone znakiem * w tablicy 1). Wyniki doświadczeń ilustruje tablica 1.

W dalszym ciągu doświadczeń posługiwano się średnim mnożnikiem z otrzymanych wyników. Otrzymane wyniki, odbiegające znacznie od teoretycznie wyliczonych z reakcji (B), wskazują na konieczność empirycznego ustalania mnożnika dla każdej partii karbidu i sprawdzanie go w czasie pracy.

Tablica 1. Współczynnik przeliczeniowy g H_2O /ml C_2H_2

L. p.	odwaga wody g	współczynnik g H_2O /ml C_2H_2
1.	0,4852	0,00173
2.	0,8523	0,00173
3.	1,2023	0,00170
4.	0,3646	0,00176
5.	0,6319	0,00172
6.	0,9381	0,00171
7.	0,9540	0,00172
8.	0,4887	0,00174
	średnio	0,00173
9.	0,6194	0,00166*
10.	0,4217	0,00164*

Ciekawe wyniki otrzymano w próbach oznaczania zawartości wody w etanolu. Przygotowano szereg mieszanin wody i etanolu o różnym składzie, w których przeprowadzono oznaczenia. Stwierdzono, że ilość wody odpowiadająca 1 ml acetylenu zmienia się w tym przypadku w bardzo szerokich granicach.

Średnie wyniki otrzymane w szeregu pomiarów podane są w tablicy 2.

Tablica 2. Współczynnik przeliczeniowy g H_2O /ml C_2H_2 w zależności od zawartości etanolu w roztworze badanym.

L. p.	% wagowy etanolu w próbce	współczynnik g H_2O /ml C_2H_2
1.	23,80	0,00169
2.	30,14	0,00163
3.	46,52	0,00151
4.	58,00	0,00147
5.	85,00	0,00142
6.	94,10	0,00140
7.	94,90	0,00132
8.	98,44	0,00104

Wyniki te wskazywałyby na to, że w miarę wzrostu stężenia etanolu w próbce reakcja węgliku wapniowego z wodą przebiega w większym stopniu wg równania (A).

Stwierdzeniem tego przypuszczenia byłoby ustalenie czy w produktach reakcji występuje CaO czy $Ca(OH)_2$, wykonanie tego przekraczało jednak ramy niniejszej pracy.

Wyniki otrzymane uniemożliwiają praktyczne stosowanie metody acetylenowej do oznaczania większych zawartości wody w etanolu *).

Wpływ czasu reakcji na wyniki oznaczenia

Parametr ten sprawdzono na szeregu materiałów, dla których oznaczanie zawartości wody metodą acetylenową mogłoby mieć praktyczne zastosowanie.

Wyniki zestawione są w postaci wykresów widocznych na rys. 1 oraz w tablicy 3. Na osi odciętych podano czas w minutach, na osi rzędnych wynik uzyskany po upływie określonego czasu w stosunku do właściwej zawartości wody w badanej próbce oznaczonej inną metodą (susząrkową lub ksylenową). Naczynko reakcyjne (kolbka ssawkowa) było umieszczone na wytrząsarce mechanicznej.

Uzyskane wyniki wskazują, że zawartość wody, jaką wykazuje metoda acetylenowa, zależy całkowicie od sposobu związania wody przez materiał badany i czasu prowadzenia reakcji, przy czym dla szeregu produktów nawet bardzo długi czas wytrząsania nie prowadzi do otrzymania prawidłowych wyników.

Rozpuszczalność acetylenu w cieczy poziomej i próbce badanej

Naczynie poziome wypełniano wodą zakwaszoną i zabarwioną oranżem metylowym oraz nasyconą acetylenem. W wa-

* We wspomnianej na wstępie pracy Schützta i Klauditz⁴⁾ dla zawartości wody w etanolu poniżej 1%, 1 ml C_2H_2 odpowiada ok. 0,8 mg H_2O , co jest zgodne z naszymi wynikami.

T a b l i c a 3. Zestawienie wyników przeprowadzonych oznaczeń *)

L. p.	Materiał badany	Zawartość wody w %				Uwagi
		met. suszar kową	met. ksylenową	metodą acetylenową po 30 min.	po 3 godz.	
1.	Masa fajansowa	17,5	17,6	17,6	—	
2.	Szlam fajansowy	38,5	38,5	37,8	—	
3.	Mąka pszenna	14,6	14,4	12,0	12,9	
4.	Pieczywo	42,1	—	39,3	—	
5.	Kawa zbożowa	7,1	—	2,8	4,6	
6.	Mydło	24,8	24,6	21,8	—	Próbka drobno krajana
7.	Mydło	28,6	—	28,4	—	Próbka przetarta przez sito DIN 14
8.	Mydło	33,7	—	33,3	—	" "
9.	Proszek do prania	27,0	—	16,5	20,0	
10.	Wiórki drewniane	—	8,4	4,9	6,7	
11.	Bibuła do sączenia	6,3	—	4,7	6,0	
12.	Glinka szamotowa	4,8	—	2,7	4,4	
13.	Kaolin	1,6	—	1,2	1,4	
14.	Fosforyt	2,5	—	1,7	2,3	
15.	BaCl ₂ ·2H ₂ O	14,8	—	12,5	13,8	

*) Wyniki podane w tablicy stanowią średnie wartości otrzymane z szeregu oznaczeń przeprowadzonych na tych samych próbkach.

runkach przeprowadzonych doświadczeń nie stwierdzono wpływu tego czynnika na wyniki.

Należy natomiast zwrócić uwagę na ewentualną znaczną rozpuszczalność acetylenu w niektórych cieczach organicznych. Np. metoda nie może być stosowana do oznaczania zawartości wody w acetonie, w którym bardzo duża rozpuszczalność acetylenu prowadzi do zupełnie fałszywych wyników.

W n i o s k i

Na podstawie wykonanych doświadczeń można ocenić metodę acetylenową oznaczania wody w sposób następujący:

- 1) Metoda acetylenowa w wykonaniu podanym przez Winogradowa daje powtarzalne i zgodne wyniki tylko dla niektórych materiałów. Z tego względu stosowalność jej w każdym przypadku konkretnym musi być sprawdzona przez porównanie z innymi metodami.
- 2) W każdym przypadku stosowania jej mnożnik przeliczeniowy objętości acetylenu na ciężar wody musi być ustalany dla każdej partii przygotowanego karbidu za pomocą oznaczania znanych zawartości wody. Sprawdzanie musi być dla tej samej partii karbidu powtarzane okresowo, gdyż współczynnik ten zmienia się znacznie w miarę częściowego rozkładu węgla wapniowego pod wpływem wilgoci z powietrza.

Otrzymano 29.XI.54

L i t e r a t u r a

1. Winogradow L., *Przem. Chem.*, (31)8, 569 (1952)
2. Böhrer A., Juckenack A., Tiellmans J., *Handbuch der Lebensmittelchemie*, t. III/2, Berlin 1935
3. Böhrer J., Juckenack A., Tiellmans J., *Handbuch der Lebensmittelchemie* t. VII, Berlin 1938
4. Schütz F., Klauditz W., *Z. angew. Chem.*, 44, 42 (1931)
5. Struszyński M., *Analiza ilościowa i techniczna* t. III, Warszawa 1954
6. Mitchel J., Smith D. M., *Aquametry*, New York, 1948

Kolorymetryczna metoda oznaczania zawartości srebra w emulsjach fotograficznych

A. Hulanicki i B. Gluck

Instytut Chemii Ogólnej

546.57.04 : 545.81:771.51

Opisano metodę oznaczania srebra w emulsjach fotograficznych (w zakresie stężeń od 1 do 5% Ag) opartą na kolorymetrycznym pomiarze absorpcji koloidalnego roztworu siarczku srebra. Błąd względny oznaczenia na ogół nie przekracza 2,4%.

Изложен метод определения серебра в фотографических эмульсиях в пределах концентрации от 1 до 5% Ag. Метод основан на колориметрическом измерении абсорбции коллоидного раствора сульфида серебра. Относительная погрешность определения не превышает в общем 2,4%.

A method of determining silver (in the range of concentration 1—5% Ag) in photographic emulsions based on colorimetric measurement of absorption of colloidal solution of silver sulphide has been described. The relative error of determination does not in general exceed 2,4%.

Zawartość srebra w emulsjach fotograficznych waha się w granicach dość szerokich w zależności od typu emulsji, a więc jej przeznaczenia. Stężenie srebra w postaci haloidków w zwykłych emulsjach wynosi od 1% do 5%.

Metody analityczne oznaczania srebra w materiałach fotograficznych, zarówno w emulsjach jak i gotowych produktach oraz w roztworach utrwalacza, można podzielić na metody: wagowe, miareczkowe, elektrolityczne i kolorymetryczne.

Najpospolitsze i najdawniej stosowane są metody miareczkowe. Dzięki dobrej rozpuszczalności haloidków srebra w cyjanku potasowym z wytwarzaniem KAg(CN)₂ stosowano do oznaczania mianowany roztwór cyjanku potasowego. Eggert (3) rozpuszcza haloidki w nadmiarze amoniakalnego roztworu cyjanku potasowego i odmiareczkuje jego nadmiar azotanem srebra w obecności jodku potasowego jako wskaźnika.

Kieser (5) miareczkuje emulsję rozpuszczoną w 15% roztworze Na₂S₂O₃ roztworem siarczku sodowego. Lehmann

i Bohner (7) oraz S. Wexler (12) podają metodę polegającą na strącaniu srebra nadmiarem siarczku sodowego, który rozpuszczają w kwasie azotowym i miareczkują według Volharda.

Do redukcji srebra z emulsji Lehmann i Bohner (7) stosowali siarczan hydroksylaminy, Schmidt i Pretschner (10) — siarczan hydrazyny, zaś Matsumaye (9) — cynk; strącone srebro rozpuszczano w kwasie azotowym i miareczkowano rodankiem.

Seyewitz (11) przeprowadza zredukowane całkowicie srebro w chlorek srebrowy przez działanie kwasu solnego i chinonu oznaczając miareczkowo ilość zużytego kwasu solnego. Baines (2) rozpuszcza haloidki w cyjanku potasowym i miareczkuje roztworem jodu wg reakcji: KAg(CN)₂ + 2 J₂ → AgJ + KJ + 2 CNJ.

Poza wymienionymi znane są metody polegające na staniu analizowanej próbki w zatopionej rurze z węglanem

sodowym, węglanem potasowym oraz węglem (6). Pozostałość wymywa się wodą i miareczkuje się wg Volharda.

Metody wagowe są bardziej kłopotliwe; polegają na oznaczeniu srebra w postaci haloidków. Poważną trudnością jest tu obecność żelatyny, która może powodować błędy.

Metody elektrolityczne dają bardzo dokładne wyniki. Elektrolizę przeprowadza się w roztworze cyjanku potasowego.

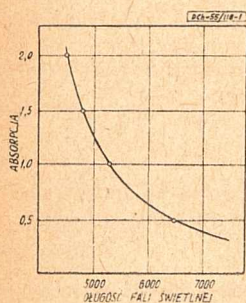
Metody kolorymetryczne, polegające na pomiarze absorpcji koloidalnego roztworu siarczku srebra (13), (4), (8) lub selenku srebra (1), stosowane były do analizy utrwalczy na zawartość srebra.

Kolorymetryczne oznaczanie srebra

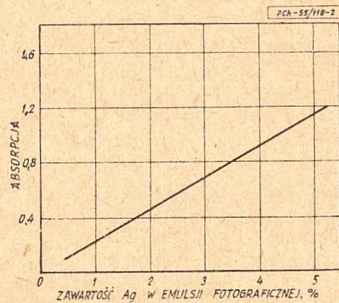
Przy opracowaniu podanej metody położono nacisk na szybkość oznaczenia oraz bezpieczeństwo pracy dzięki unikaniu stosowania cyjanku potasowego. Posługiwanie się tym odczynnikiem jest wygodne, jednak ze względu na możliwość zatrucia wydaje się korzystne zastąpienie go przez rodnanek potasowy. Szybkość analizy oraz jej wystarczająca dokładność (sięgająca 3%) pozwala na zastosowanie podanej metody w bieżącej kontroli produkcji. Podstawą metody jest pomiar absorpcji koloidalnych roztworów siarczku srebrowego otrzymanych w obecności koloidów ochronnych np. żelatyny. Pomiar absorpcji wykonany był za pomocą fotometru Pulfricha. Wstępne oznaczenia gęstości optycznej roztworów Ag_2S prowadzono z roztworem o maksymalnym stężeniu 25 mg Ag na 50 ml roztworu. Otrzymane wyniki, zwłaszcza przy niewielkiej zawartości żelatyny, nie były powtarzalne ze względu na znaczną zmianę absorpcji w zależności od czasu sporządzenia roztworu i od sposobu dodawania odczynnika strącającego, tj. siarczku sodowego.

Odtwarzalne wyniki otrzymano dopiero po trzydniowym starzeniu się roztworów, co oczywiście dyskwalifikowało ten sposób postępowania. Krzywa analityczna miała przebieg prostoliniowy dopiero przy zawartości żelatyny powyżej 0,2%.

W celu uzyskania optymalnych warunków pracy zbadano roztwory o stężeniach 25 mg na 100 ml i 25 mg na 250 ml. Te ostatnie wykazywały prostoliniową zależność stężenia już przy zawartości 0,006% żelatyny. Nie stwierdzono też wpływu na absorpcję sposobu dodawania siarczku sodowego. Wyboru filtru najdogodniejszego do pracy dokonano po orien-



Rys. 1



Rys. 2

tacyjnym pomiarze absorpcji dla różnych długości fal za pomocą fotometru Pulfricha. (rys. 1). Dla wybranego filtru S-57 stwierdzono łatwość zrównania zabarwienia obu pól widzenia. Wybór innego filtru jest możliwy dla innego zakresu stężeń i innej grubości kiuwety, którą należy tak dobrać, aby cały pożądany zakres stężeń można było analizować za pomocą jednego filtru.

Jak już wspomniano, wpływ żelatyny na oznaczanie srebra jest zależny od stężenia roztworu Ag_2S . Przy zawartości srebra 2,5 do 25 mg w 250 ml roztworu stężenie żelatyny od 15 do 100 mg nie ma wpływu na pomiar absorpcji.

Podana zawartość srebra odpowiada próbie emulsji 0,5 g, przy czym ilość żelatyny zawarta w emulsji wystarcza do wykonania oznaczenia. Zbędne jest dodatkowe dodawanie koloidu ochronnego.

Wahania składu i pH emulsji fotograficznej nie mają wpływu na pomiar dzięki dodaniu stosunkowo dużej ilości rodnanu potasowego i siarczku sodowego. pH roztworu po strąceniu siarczku srebra wynosi około 11.

Ważnym czynnikiem decydującym o dokładności analizy jest zmiana absorpcji roztworu w zależności od czasu jego

przyrządzenia. Na podstawie szeregu wykonanych analiz stwierdzono następującą zależność:

Absorpcja początkowa (po 30'')	100%
po 5 min	100%
po 30 min	101%
po 1 godz.	103%
po 4 godz	107%
po 24 godz (stała)	111%

Wykonanie analizy nawet po upływie 30 minut od chwili przygotowania roztworu nie jest obciążone błędem w porównaniu z dokładnością samego pomiaru.

Wykonanie oznaczenia

Odważono 0,100 g emulsji fotograficznej, którą spłukano ciepłą wodą do kolbki miarowej pojemności 50 ml. Dodano 5 ml 10% roztworu rodnanu potasowego. Otrzymany roztwór rozcieńczono wodą do około 45 ml, dodano 1,5 ml 0,1 molo-wego roztworu siarczku sodowego. Po dopełnieniu do 50 ml wodą roztwór dokładnie zmieszano.

Podczas pomiaru absorpcji za pomocą fotometru Pulfricha używano kiuwet szklanych o długości 5 cm. Jako roztworu porównawczego używano wody destylowanej. Stosowanie jako roztworu porównawczego (odnośnika) roztworu zawierającego wszystkie składniki ze wyjątkiem haloidków srebra nie poprawiło dokładności wyników, a utrudniło i zmniejszyło szybkość metody analitycznej. Pomiary wykonano z filtrem zielonym S-57. Absorpcję na bębnie fotometru odczytywano trzykrotnie, obliczono średnią i postępowano w ten sam sposób po przestawieniu kiuwet, a jako wynik ostateczny brano wartość średnią z obliczonych poprzednio średnich.

W celu otrzymania krzywej analitycznej należy wykonać oznaczenia absorpcji dla emulsji o znanym składzie chemicznym lub posługiwać się wzorcami o znanym stężeniu sporządzonymi z mianowanych roztworów azotanu srebrowego. (rys. 2).

W szeregu analiz wykonanych wg opisanej metody otrzymano wyniki podane w tabeli 1.

Tabela 1

Nr	Zawartość mg Ag	Znaleziono mg Ag	Błąd wzgl. poj. pom.
1	1,06	1,11	4,8%
2	1,27	1,29	1,6%
3	1,48	1,50	1,4%
4	2,07	2,10	1,5%
5	2,07	2,05	1,0%
6	2,07	2,02	2,4%
7	2,33	2,37	1,7%
8	3,11	3,11	0,0%
9	3,73	3,72	0,3%
10	4,14	4,11	0,7%
11	4,90	5,01	2,3%
12	4,90	4,93	0,6%
13	5,18	5,22	0,8%
14	5,18	5,12	1,2%
15	5,18	5,08	1,9%

Z wyjątkiem analizy nr 1 błąd podanej metody nie przekracza $\pm 2,4\%$.

Otrzymano 8.VIII.54

Literatura

1. Abribat M., *Sci ind. phot.*, **11**, 219 (1940)
2. Baines H., *J. Chem. Soc.*, (1929), 2037
3. Eggert II., *Z. wiss. Phot.*, **22**, 209 (1923)
4. Jofiss J. A., *Tiechnologia obrabotki kinopenki*, Moskwa 1946
5. Kieser K., *Phot. Ind.*, (1920), 20
6. Kiriłow N. I., *Kinofotochim. Prom.*, **5**, nr 3, 36 (1939)
7. Lehmann E., Bohner H., *Phot. Ind.*, (1922), 467, 491
8. Lobel L., *Sci. ind. phot.*, **12**, 150 (1941)
9. Matsumaye S., *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **32**, 99 (1929)
10. Schmidt H. H., Pretschner F., *Z. wiss. Phot.*, **25**, 293 (1931)
11. Seywitz A., *Sci. ind. phot.*, **2**, 361 (1931)
12. Wexler S., *J. Chem. Education*, **21**, 150 (1944)
13. Weyerts W. J. Hickman K. C. D., *Brit. J. phot.*, **82**, 739 (1935)

Gazowa komora korozyjna

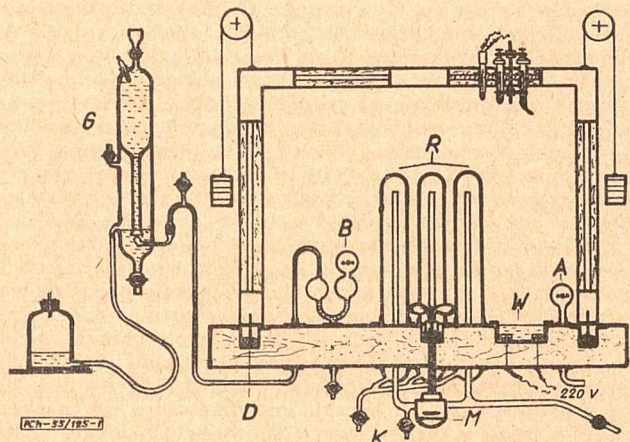
A. Stankiewicz

Politechnika Gdańska

620.193.4.41

W praktyce badań laboratoryjnych nad korozją atmosferyczną w warunkach przemysłowych zachodzi często konieczność badania odporności tworzyw, względnie powłok ochronnych na dwutlenek siarki, który jest podstawowym składnikiem decydującym o agresywności środowiska. Stosuje się tu z reguły tak zwane przyspieszone metody badań, tzn. przeprowadza się je w warunkach zaostrożonych w stosunku do rzeczywistych warunków pracy tworzywa w przemyśle. Dotyczy to parametrów stężenia SO_2 , temperatury i wilgotności — ze wzrostem których rośnie znacznie szybkość korozji. Oczywiście

Temperaturę w granicach $20 \div 50^\circ$ utrzymuje się przy pomocy szklanych radiatorów parowych (R) włączonych w system automatycznej termoregulacji pracujący z dokładnością $1^\circ C$. Podwyższenie temperatury o 10° wymaga ok. 15 min przy równoczesnej pracy mieszańca (M) (ok. 300 obr/min).

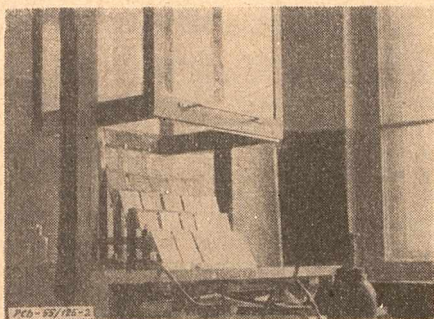


Rys. 1. Schemat aparatury.

R. — radiator parowy. A. — rurka wlotowa. B. — rurka wylotowa. M. — mieszańca z zamknięciem rterciowym. K. — rurki odpływowe dla wody kondensacyjnej. D. — zamknięcie rterciowe komory. W. — wanieńka z wodą do nawilgacania. G. — biureta gazowa.

jest, że dla otrzymania powtarzalnych i porównywalnych wyników konieczne jest możliwe ściśle zachowanie identyczności warunków badania. Konstruowane w tym celu urządzenia laboratoryjne powinny zapewnić absolutną szczelność przestrzeni zawierającej SO_2 (ze względu na jego szkodliwe działanie fizjologiczne) i jednocześnie dawać możliwość obserwacji i fotografowania eksponowanych próbek podczas procesu korozji.

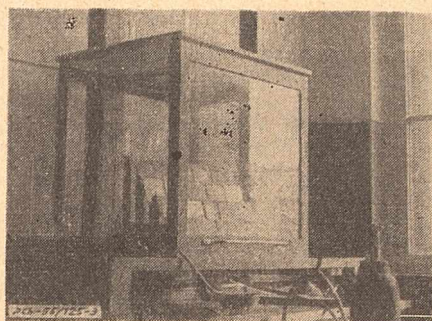
W dostępnej nam literaturze nie znaleźliśmy prostego urządzenia odpowiadającego powyższym wymaganiom. W związku z prowadzonymi na Politechnice Gdańskiej (Katedra Chemii Fizycznej i Korozji) pracami nad fizykochemicznymi własnościami organicznych powłok antykorozyjnych opracowano i skonstruowano urządzenie pozwalające na badanie w/w powłok w atmosferze gazów agresywnych. Opisana poniżej ko-



Rys. 2

mora gazowa zdała praktyczny egzamin i okazała się bardzo wygodna pod względem obsługi.

Główną częścią aparatury jest oszklona komora korozyjna o pojemności ok. 130 l, wyposażona w odpowiednią armaturę. Komora i jej wyposażenie wykonane są z materiałów odpornych na działanie SO_2 i wodę głównie ze szkła i odpowiednio impregnowanego i lakierowanego drewna (lakierem chlorokauczukowym). Armatura komory umożliwia utrzymanie stałych warunków temperatury, wilgotności i stężenia dwutlenku siarki z dokładnością wystarczającą w omawianym rodzaju badań.



Rys. 3

Komora jest przystosowana do pracy przy 100-procentowym nasyceniu gazów (powietrze + SO_2) parą wodną (zgodnie z danymi z literatury szybkość korozji osiąga wówczas maksimum). Urządzenie do nawilgacania składa się z wanieńki (W) o pojemności ok. 150 cm^3 napełnionej wodą ogrzewaną oporowo prądem zmiennym 220 V. Przy odpowiednio dobranej odległości oraz wielkości elektrod i przy podwyższeniu przewodnictwa wody przez niewielkie jej zasolenie nasycenie komory parą wodną uzyskuje się w ciągu 2—3 min od chwili włączenia prądu. Wilgotność kontroluje się wbudowanym wilgociomierzem. Podczas pracy komory urządzenie do nawilgacania jest dodatkowo (periodycznie) automatycznie włączane na krótkie okresy czasu, co daje w efekcie chwilowe przesycaenie komory parą i kondensację wody na próbkach. Przyspiesza to znacznie proces korozji.

W komorze stosowane są zwykle stężenia SO_2 od 1—5%. SO_2 wprowadza się z butli gazowej przez rurkę wlotową (A), przy czym jednocześnie zostaje wyparta z komory przez rurkę wylotową (B) odpowiednia ilość powietrza do specjalnie zmodyfikowanej biurety gazowej napełnionej roztworem wodorotlenku sodowego. Wyparte powietrze przechodząc przez biuretę oczyszcza się od domieszek SO_2 . Przy wyrównanych temperaturach komory i biurety objętość wypartego powietrza równa jest objętości zawartego w komorze SO_2 (ciśnienie w komorze nie ulega zmianie). Przy znanej pojemności komory ustalamy w ten sposób stężenie gazu.

Górna część komory — oszklona gabłota — jest ruchoma, co daje łatwy dostęp do badanych próbek i armatury komory, umieszczonej prawie całkowicie na nieruchomej podstawie. Szczelność całości urządzenia zapewnia zamknięcie rterciowe ruchomego „dzwonu” komory i mieszańca. Wylot komory zabezpieczony jest pochłaniaczem, którego rolę odgrywa biureta. Uniemożliwia to wydosławianie się SO_2 na zewnątrz podczas wzrostu temperatury jak również podczas napełniania i opróżniania komory. Zamknięcie komory przy pomocy w ten sposób skonstruowanej płuczki gwarantuje z jednej strony całkowitą absorpcję SO_2 (długa droga pęcherzyków gazu), a z drugiej nie podwyższa ciśnienia w komorze więcej niż 1—2 mm Hg. Zamknięcia rterciowe obliczone są właśnie na takie różnice ciśnień. Dla uniknięcia wpływu par rtęci powierzchnia jej pokryta jest warstwą oleju parafinowego. Po skończonym badaniu przed otwarciem komory przedmuchujemy ją powietrzem pochłaniając SO_2 w biurecie.

Należy podkreślić, że urządzenie powyższe posiada następujące zalety:

- 1) Łatwość i dostateczną dokładność określania stężenia SO_2 w komorze.
- 2) Możliwość pracy w temperaturze $20—50^\circ$ z automatyczną regulacją temperatury i wilgotności.
- 3) Możliwość pełnej obserwacji i fotografowania (patrz rys. 3) etapów korozji podczas pracy komory.
- 4) Zapewnienie bezpieczeństwa i higieny pracy podczas całego cyklu obsługi.
- 5) Możliwość przeprowadzania stosunkowo dużej ilości prób jednocześnie.

- 6) Możliwość przystosowania komory do badań w atmosferze innych gazów przemysłowych, jak chlor, chlorowódor, dwutlenek węgla itp.
- 7) Łatwość wykonania komory z ogólnie dostępnych materiałów.

Wydaje się, że na podstawie powyżej wyłożonego można zaproponować, by opisana gazowa komora korozyjna weszła jako urządzenie w skład wyposażenia naukowego laboratoriów korozyjnych.

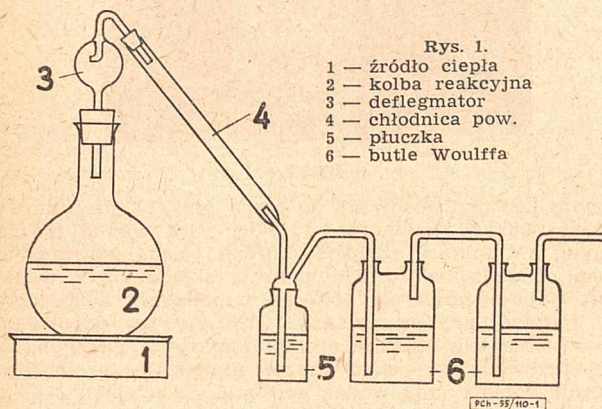
Otrzymywanie kwasu solnego w laboratorium

M. Kranz

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego

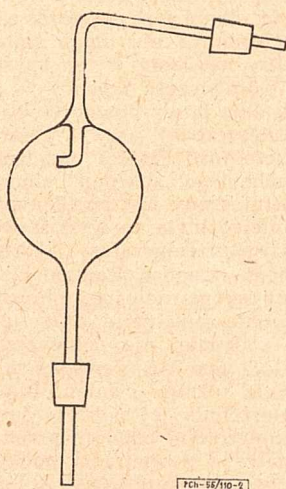
546.131.07

Kwas solny jest zasadniczo produktem wielkiego przemysłu nieorganicznego. Niekiedy jednak zachodzi potrzeba wytwarzania go na miejscu w laboratorium czy też w przemyśle, szczególnie mniejszym np. spożywczym, zwłaszcza tam, gdzie na skutek specyficznych metod pracy konieczne jest stosowa-



nie kwasu solnego o specjalnej czystości czy też mocy. Zazwyczaj nieprzemysłowe wytwarzanie kwasu solnego sprowadza się do syntezy niedużych ilości, najczęściej gramowych, według metod podanych w podręcznikach preparatyki chemicznej. W myśl zamieszczonych tam przepisów dla otrzymywania kwasu solnego należy działać stężonym kwasem siarkowym na stężony kwas solny (1) (2) lub na mieszaninę chlorku sodowego i kwasu solnego (3), względnie na sam chlorek sodowy (4) albo też na chlorek amonu (5). Przytoczone metody nadają się właściwie tylko do celów pokazowych. Kłopotliwe zwłaszcza jest dozowanie dopływu kwasu siarkowego wkraplaczem, jak też chłodzenie naczyń służących do pochłaniania chlorowodoru w wodzie. Toteż chciałbym zwięźle opisać prosty sposób otrzymywania kwasu solnego z soli kuchennej i kwasu siarkowego rozcieńczonego, możliwy do przeprowadzenia w każdym laboratorium chemicznym. Zastosowana została aparatura laboratoryjna, która składa się, jak wynika z rysunku 1, z kolby szklanej płaskodennej (marki PWO) o pojemności 6 wzgl. 10 litrów, uproszczonego deflegmatora (rys. 2), chłodnicy powietrznej, jednej lub dwu płużek i trzech butli Woulffa lub podobnych naczyń do absorpcji par chlorowodoru w wodzie.

Stosowanie szlifów przy kolbie względnie chłodnicy jest zbędne, wystarczy użycie korków gumowych, tak samo do wszelkich łążeń używa się węzów kauczukowych. Źródłem ciepła może być elektryczna płytka grzejna, na której stawia się bezpośrednio kolbę lub większy palnik gazowy (kuchenka gazowa) i wtemczas oczywiście konieczne jest użycie siatki azbestowej. Kolby reakcyjne są zupełnie bezpieczne w użyciu, o ile są starannie dobrane bez błędów fabrykacyjnych. Szkodliwe są tu zwłaszcza napiecia w szkło, powstałe na skutek niewłaściwego studzenia: takie kolby łatwo pękają podczas pracy. Nietrudno jednak dostrzec te wady i wyeliminować niewłaściwe szkło. Naczynia absorpcyj-



ne mogą być pojemności od 5 do 10 litrów i zamiast butli Woulffa można zastosować zwykłe butle szklane z korkiem gumowym o dwu otworach.

S u r o w c e w y j ś c i o w e. Chlorek sodowy stosowany w niniejszej metodzie jest normalną spożywczą solą kuchenną. Sól ta, zawierająca około 99% NaCl, jest dostatecznie czysta do wytwarzania czystego kwasu solnego. Drobne ilości domieszek nie wpływają na jakość produktu. Z dwóch gatunków soli jadalnej: kamiennej wydobywanej sposobem górniczym z pokładów ziemnych i warzelniczej uzyskiwanej przez odparowanie solanki, ten ostatni rodzaj okazał się lepszy do wytwarzania kwasu solnego. Zwłaszcza sól z wyparki wielodziałowej jest bardzo czysta i zawiera do 99,8% NaCl (6). Ponieważ reakcja przebiega w układzie niejednorodnym, ważna jest duża powierzchnia zetknięcia. Wymaga to rozdrobnienia materiału i dobrego mieszania. W trakcie pracy okazało się, że gruboziarniste odmiany soli są korzystniejsze niż drobnokrystaliczne. Grube i jednolite ziarno soli ułatwia przenikanie kwasu siarkowego i przyspiesza znacznie reakcję, gdy tymczasem drobnoziarniste gatunki NaCl zbijają się utrudniając przepływ kwasu, co sprzyja przegrzewaniu się masy reagującej i może w konsekwencji spowodować pęknięcie kolby.

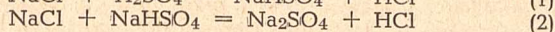
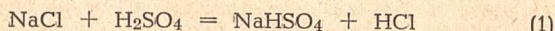
Najlepszym sprawdzianem rozdrobnienia NaCl jest oznaczenie jego tzw. pozornej gęstości, która wyraża się stosunkiem masy do odpowiednio ubitej objętości. Pomiaru dokonuje się w pipetce miarowej na 1 ml z podziałką 0,01 ml (7). Pipetkę umieszczoną jest na statywie, dzięki czemu opada własnym ciężarem o stałą wysokość do jego kauczukowej podstawy, co eliminuje zmieniającą się siłę uderzenia. W pipetce umieszczona jest substancja i opuszcza ją łagodnie na podstawę do chwili ustalenia się objętości proszku. Wynik odczytuje się co minutę przy jednym uderzeniu na sekundę. Gęstość pozorną stanowi iloraz ilości substancji w gramach do odczytanej objętości w ml. Otóż spośród licznych gatunków NaCl stosowanych w przedstawionej metodzie najlepszym okazało się rozdrobnienie soli, wyrażające się wynikiem pozornej gęstości w granicach od 0,77—0,91. Odpowiednie objętości oznaczone przy pomocy podanego sposobu wynoszą 0,26—0,22 ml przy naważce 0,2 g.

Używanie grubszej soli o pozornej gęstości poniżej 0,77 nie okazało się już celowe, tak samo niewskazane było z uprzednio przytoczonych względów stosowanie drobniej zmieszanych odmian, dla których wynik pozornej gęstości znajdował się powyżej jedności.

W zależności od przeznaczenia i pożądanej czystości wytwarzanego kwasu solnego można użyć różnych gatunków kwasu siarkowego, zarówno technicznego jak też czystego. Oczywiście, że użycie kwasów technicznych powoduje konieczność usuwania zawartych w nich zanieczyszczeń, głównie arsenu, żelaza i metali ciężkich grupy siarkowodorowej, które przechodzą częściowo do wytworzonego kwasu solnego. Można także oczyścić już gotowy kwas solny i mamy na to liczne metody. Najkorzystniejszą jednak jest stosować kwas siarkowy akumulatorowy, zwłaszcza pierwszego gatunku który odznacza się wystarczającą czystością dla otrzymania z niego bez większych trudności kwas solny czysty, a nawet czysty do analiz. (8). Kwas siarkowy produkowany normalnie o stężeniu ok. 92% wag. (c. wł. ok. 1,830), stosuje się w niniejszej metodzie w stanie rozcieńczonym. Jest to konieczne, gdyż w omawianym opisie wysypuje się na początku reakcji całą ilość soli do kwasu by uniknąć kłopotliwego wkraplania kwasu siarkowego do chlorku sodowego podczas reakcji. Nie byłoby to możliwe przy użyciu kwasu siarkowego stężonego, gdyż zbyt gwałtowna reakcja uniemożliwiłaby bezpieczne i spokojne wykonanie tego zabiegu. Najkorzystniejsze stężenie jest od 70 — 60% wag. (c. wł. ok. 1,62 — 1,50), przy czym możliwe jest dalsze obniżenie dolnej granicy stężenia. Przemawia to na korzyść omawianej metody, gdyż pozwala użyć

rozcieńczonego (więc często odpadkowego) a przez to tańszego kwasu siarkowego. Nie można jednak zbyt daleko przekraczać tej granicy, gdyż odbija się to na wydajności HCl. Kwas siarkowy rozcieńcza się wodą destylowaną i stosuje się dopiero po całkowitym ostudzeniu.

Reakcja między kwasem siarkowym i chlorkiem sodowym jest endotermiczna i przebiega zasadniczo w dwu etapach w myśl równań:



Efekt cieplny pierwszego stadium reakcji jest prawie równy zeru, toteż zachodzi w stosunkowo niskich temperaturach, natomiast druga część reakcji jest silnie endotermiczna, wymagająca dość wysokich temperatur. Sam przebieg reakcji między chlorkiem sodowym i kwasem siarkowym został zbadany szczegółowo przez J. E. Wilniańskiego (9). Stwierdził on, że reakcja zaczyna się już w temperaturze 0°C, przerywa się jednak zaraz, mimo iż istnieje nadmiar nieprzereagowanego chlorku sodowego i ciepla faza, stanowiąca roztwór wytworzonego siarczanu sodowego w kwasie siarkowym. Ogrzanie wznowia reakcję. Sól kuchenna reaguje z fazą ciekłą, której skład na skutek tego zmienia się stopniowo. Zależnie od temperatury reakcji powstający siarczan sodowy może całkowicie pozostawać w fazie ciekłej lub też częściowo wydziela się z niej w postaci kwaśnych soli: $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, NaHSO_4 i $3 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Siarczan sodowy obojętny krystalizuje dopiero w ostatnim stadium reakcji. Proces ma tym większą wydajność, im mniej tworzy się kwaśnych siarczanów na korzyść siarczanu sodowego obojętnego. Odwadnianie fazy ciekłej jest ułatwione dzięki temu, że rozpuszczenie powstającego siarczanu sodowego w kwasie siarkowym podwyższa prężność pary wodnej (9). Podwyższenie temperatury przyspiesza również wydzielanie się chlorowodoru. Z chlorowodorem wydziela się para wodna, która tworzy się na skutek odwodnienia kwasu siarkowego.

Przebieg technicznego wytwarzania kwasu solnego jest następujący. Do kolby nalewa się rozcieńczony zimny kwas siarkowy i wysypuje się sól kuchenną (nie odwrotnie). Ilości trzeba przy tym dostosować do pojemności kolby reakcyjnej wg proporcji: 0,55 — 0,59 kg (0,31 — 0,33 l) H_2SO_4 c. w. 1,84 (rozcieńczony do poprzednio podanych wartości) i 0,325 — 0,350 kg NaCl na 1 litr objętości kolby, jeśli chodzi o naczynia duże, pojemności około 10 l. Przy kolbach reakcyjnych mniejszych, np. 6 litrów, można powiększyć ilość NaCl do około 0,4 kg na 1 litr objętości kolby zwiększając oczywiście proporcjonalnie ilość kwasu siarkowego. Po nałożeniu deflegmatora i połączeniu poszczególnych części aparatury (chłodnica powietrzna, płuczki i absorbery) wężykami gumowymi podgrzewa się kolbę początkowo w sposób umiarkowany, uważając by zawartość kolby nie pieniała się. Wywiązujący się chlorowódor przechodzi przez jedną lub dwie płuczki ze stężonym kwasem solnym i jest pochłaniany w naczyniach absorbujących. Ilość wody w pochłaniaczu jest dostosowana do objętości kolby reakcyjnej, np. przy użyciu kolby 6 litrowej wystarcza 3 — 4 litrów wody destylowanej. Temperatura w naczyniu pochłaniającym podwyższa się w czasie absorpcji zależnie od ilości wody, na ogół jednak nie przekracza 50°C. Nie jest to jednak żadną przeszkodą, gdyż w tej temperaturze następuje jeszcze bardzo energiczne rozpuszczanie się chlorowodoru w wodzie. Mianowicie w 50°C rozpuszcza się przy ciśnieniu 760 mm słupa rtęci — 361,6 l HCl w 1 litrze wody w porównaniu do 506,5 l HCl w temperaturze 0°C.

Koniec reakcji można łatwo poznać po rozgrzaniu się chłodnicy powietrznej: chlorowódor przestaje się już wywiązywać, zaczyna destylować kwas solny skraplając się równocześnie (2). Cały zabieg przy użyciu 6-litrowej kolby reakcyjnej (ok. 2,5 kg NaCl, ok. 4,1 kg = ok. 2,2 l H_2SO_4 c. w. 1,84) trwa od dwu i pół do trzech godzin dając w wyniku około 3,5 kg HCl o c. w. 1,19. Oczywiście, że z pierwszego zabiegu nie otrzymuje się odrazu stężonego kwasu solnego, choć byłoby to możliwe. W tym wypadku należałoby jednak umieścić odpowiednio mniejszą ilość wody w pochłaniaczu.

Przy następnej szarży można zmienić kolejność butli pochłaniających w ten sposób, by wytwarzający się chlorowódor napotkał najpierw naczynie z zimną wodą czy też z rozcieńczonym kwasem solnym z poprzednich reakcji, zaś absorber z ciepłym HCl należy ustawić na końcu. Nie jest to jednak bezwzględnie potrzebne. Zagadnienie bowiem absorpcji chlorowodoru w wodzie bez uprzedniego oziębiania go i bez chłodzenia naczynia pochłaniającego rozwiązał całkowicie A. M. Gasparian (9) (10). Autor ten obalił błędne przekonanie o niemożności otrzymania w tych warunkach kwasu mocniejszego niż 20, 24%, tj. takiej mieszaniny chlorowodoru i wody, która wrze w stałej temperaturze. Niedawno bowiem jeszcze sądzono, że w przeciwnym razie, ze względu na egzotermiczny charakter absorpcji, ciecz zacznie wrzeć i uniemożliwi to uzyskanie kwasu solnego o stężeniu wyższym niż 20, 24%. Zasada „gorącej absorpcji” Gaspariana jest następująca. Na skutek rozpuszczania się gazowego chlorowodoru w wodzie, wzrasta temperatura tworzącego się kwasu solnego, co powoduje zwiększenie prężności jego pary. Kiedy nastąpi zrównanie całkowitej prężności pary chlorowodoru i wody z ciśnieniem zewnętrznym (np. atmosferycznym) roztwór zaczyna wrzeć i następuje bardzo intensywne wyparowanie wody. Ciepło zużywające się na adyabatyczne odparowanie wody spowoduje obniżenie temperatury wrzącego kwasu solnego i stąd stężenie jego, które jest funkcją temperatury, zacznie wzrastać przy dalszym doprowadzaniu chlorowodoru. W miarę podwyższania się stężenia kwasu zawartość chlorowodoru w parach uchodzących z naczynia również będzie się zwiększać. Dlatego też przy otrzymywaniu stężonego kwasu solnego w jednym naczyniu część chlorowodoru nie będzie pochłonięta. Chlorowódor nie zaabsorbowany w pierwszym naczyniu należy więc wprowadzić do drugiej butli pochłaniającej, otrzymując tam kwas solny o nieco niższym stężeniu. Chlorowódor nie pochłonięty w drugim naczyniu należy następnie skierować do naczynia trzeciego itd. aż do całkowitego jego wyczerpania. Absorpcję tę można prowadzić również w sposób ciągły. Metoda ta jest już stosowana w przemyśle.

Pozostałość kolby po reakcji, składającą się z reszty nieprzereagowanego NaCl, NaHSO_4 i Na_2SO_4 , należy zaraz wylać lub też rozcieńczyć przez ostrożne dolanie ciepłej wody, gdyż w przeciwnym wypadku po oziębieniu zawartość zestali się i może spowodować pęknięcie naczynia. Sama reakcja przebiega bardzo sprawnie i spokojnie. W ten sposób jedna niewykwalifikowana, przyuczona osoba może obsłużyć i dopilnować bez większego trudu do sześciu zestawów reakcyjnych równocześnie. Kwas solny otrzymuje się o c. w. ok. 1,20, tj. ok. 40% wag, co odpowiada wg norm polskich (11) wymaganiom ustalonym dla gatunku cz., a nawet cz. d. a. i sprawdzone zostało na podstawie analiz kontrolnych.

Otrzymano 28.IV.54

Literatura

1. Rojahn C. A., *Vorschriften zur Darstellung chemischer, pharmazeutischer und phytochemischer Präparate*, Berlin 1936
2. Klimek R., *Preparatyka nieorganiczna*, Warszawa 1953
3. Vanino L., *Handbuch der präparativen Chemie*, Stuttgart 1913
4. Korczyński A., *Kurs preparatyki chemicznej nieorganicznej i organicznej*, Lwów, Warszawa 1920
5. Leszczyński St., Siwicki J., *Technologia soli mineralnych*, Warszawa 1954
6. Wolfum A., *Chemisches Praktikum*, Leipzig 1903
7. Zawadzki J., *Technologia chemiczna nieorganiczna*, Warszawa 1952
8. Gawrych St., *Rozprawa doktorska*, Poznań 1937
9. Kranz M., *Rozprawa doktorska*, Poznań 1938
10. PN/C-84058, *Kwas siarkowy akumulatorowy*, 1951
11. Pozin M. E., *Technologia soli mineralnych*, Warszawa 1953
12. Gasparian A. M., *Trudy Eriew. Politiechn. Inst., Proizvodstvo solianoj kisloty biez ochlazhdenia absorbiera*, 1941
13. PN/C-80000, *Odczynniki, kwas solny*, 1951

Patenty polskie

PATENTY POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

Patent nr 35 742, kl. 12 m, 7. *Sposób otrzymywania czystego siarczanu glinowego z technicznych roztworów siarczanu glinowego przez ich zaszczepienie kryształami czystego siarczanu glinowego w takich warunkach przesycenia, w których krystalizacja nie następuje.* W dalszym ciągu zwiększa się bardzo powoli przesycenie przez stopniowe wkraplanie do roztworu stężonego kwasu siarkowego i równocześnie łagodne chłodzenie masy krystalizującej. Wytrącające się kryształy rosną wówczas powoli na wprowadzonych zarodkach, przy czym nowe zarodki tworzą się tylko w bardzo małej ilości, dzięki czemu uzyskuje się produkt o dużej czystości.

Patent nr 35 764, kl. 12 p, 1/o1. *Sposób otrzymywania dwuetyloamidu kwasu nikotynowego* polegający na tym, że przeprowadzenie kwasu nikotynowego lub izonikotynowego w chlorowcobezwodnik kwasu za pomocą haloidków fosforu lub chlorku tionylu oraz kondensacja wytworzonego produktu z chlorowodorkiem dwuetyloaminy odbywa się w środowisku węglowodorów aromatycznych lub ich chlorowcopochodnych o temperaturze wrzenia 80—150°C, po czym otrzymany surowy dwuetyloamid kwasu nikotynowego poddaje się oczyszczaniu. Oczyszczanie polega na działaniu na produkt rozcieńczony wodą (słabo zalkalizowaną na fenolftaleinę) wodnym roztworem nadmanganianu potasowego w temperaturze 15—25°C, na następnym dodaniu węgla aktywowanego i sączeniu. Po dodaniu do przesączu sody w ilości 30—40% (w stosunku do ilości wody) wydzielony dwuetyloamid kwasu nikotynowego ekstrahuje się benzenem.

Patent nr 35 772, kl. 12 m, 8. *Sposób otrzymywania chromionów* polega na tym, że mieszaninę rudy chromowej, sody i dolomitu lub wapna praży się w retorcie pionowej ogrzewanej przeponowo lub bezpośrednio, bądź równocześnie przeponowo i bezpośrednio, przy czym gazy utleniające: powietrze, powietrze wzbogacone w tlen lub czysty tlen wlatcza się od dołu retorty, a gazy poreakcyjne uchodzą górnym wylotem. Dzięki temu gazy utleniające przenikają całą masę niezależnie od grubości warstwy. Wprowadzanie mieszaniny surowców przez górny wlot retorty oraz mechaniczne odprowadzanie gotowej prażonki od dołu może być prowadzone sposobem okresowym lub ciągłym.

Patent 35 559, kl. 12 p, 5. *Sposób otrzymywania kaprolaktamu przez przegrupowanie oksymu cykloheksanonu za pomocą kwasu siarkowego* polega na działaniu bezwodnego kwasu siarkowego na suchy albo wilgotny, sproszkowany albo stopiony oksym cykloheksanonu przy utrzymywaniu przez mieszanie temperatury w granicach 30—65°C oraz przy dodawaniu oleum o zawartości 20% SO₃. Po zobojętnieniu kaprolaktam oddziela się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

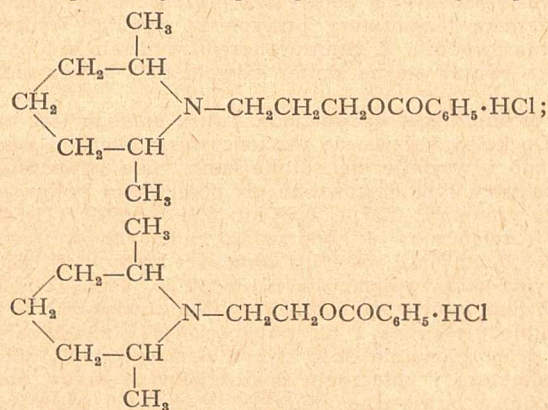
Patent nr 35 453, kl. 12 c, 2. *Sposób rozdzielania mieszanin tworzących eutektyk* polega na tym, że drobno sproszkowaną mieszaninę o składzie odpowiadającym stosunkowi rozpuszczalności obu składników w danym rozpuszczalniku w danych warunkach zadaje się pewną ilością rozpuszczalnika i po dokładnym wymieszaniu w ciągu określonego czasu oddziela się w dowolny sposób nierozpuszczony składnik od roztworu, po czym doprowadza się roztwór przez zagęszczenie lub też w inny sposób (np. przez zmianę temperatury) do stanu przesycenia obydwojema składnikami lub też do stanu przesycenia składnikiem pierwszym a nasycenia składnikiem

drugim i wydziela się składnik pierwszy sposobem przeskoku lub też przez krystalizację do stanu równowagi, a następnie po oddzieleniu otrzymanych kryształów odparowuje się roztwór do sucha i wydziela znów składnik drugi powtarzając proces od początku.

Patent 35 766, kl. 12 p, 1/o1. *Sposób wyosobniania czystej 3-pikoliny z surowej frakcji pikolinowej* polega na działaniu na surowy produkt chlorkiem miedziowym lub miedziowym i na rozkładzie powstałego nierozpuszczalnego krystalicznego osadu przez destylację z parą wodną w obecności zasady, np. wodorotlenku sodowego. Przy stosowaniu chlorku miedziowego reakcję przeprowadza się w obecności środka redukującego, np. dwutlenku siarki lub kwaśnego siarczynu sodowego lub potasowego. Surowy produkt dodaje się kroplami do stałego chlorku miedziowego, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do rozpuszczenia się chlorku miedziowego a następnie wydziela się krystaliczny produkt przez ochładzanie.

Patent nr 35 486, kl. 12 q, 24. *Sposób wytwarzania pochodnych kumaryny.* W 4-hydroksykumarynie i jej pochodnych, które charakteryzuje tautomeria ketonowa, wodór równowagi tautomerycznej można zastąpić przez chlorowec i otrzymać szereg nieopisanych dotąd pochodnych kumaryny, ważnych w syntezie środków leczniczych. Zastrzeżenie patentowe polega na tym, że jako środek chlorujący stosuje się chlorek siarczyny lub chlor.

Patent nr 35 302, kl. 12 p, 1/o1. *Sposób wytwarzania środków znieczulających* polega na poddawaniu działaniu chlorku benzoilu produktów kondensacji α,α'-lupetydyny z chlorohydryną glikolu 1,3-propylenowego lub z chlorohydryną glikolu etylenowego. Przykłady wzorów otrzymanych związków:



Patent nr 35 213, kl. 12 g, 4/o1. *Sposób przeprowadzania egzotermicznych reakcji katalitycznych związków organicznych, zwłaszcza węglowodorów alifatycznych nasyconych i nienasyconych.* Sposób polega na przepuszczaniu związków organicznych przez strefę reakcyjną razem ze sproszkowanym katalizatorem, przez co zwiększa się powierzchnię zetknięcia. Sposób prowadzenia reakcji umożliwia dokładną regulację temperatury w strefie reakcji bez stosowania bezpośredniego chłodzenia. Osiąga się to przez doprowadzanie do strefy reakcji katalizatora ochłodzonego w ten sposób, aby ciepło wywiązujące się podczas reakcji egzotermicznej zostało pochłonięte przez katalizator, a temperatura w strefie reakcyjnej pozostawała na stałym pożądanym poziomie.

Ze świata

STARZENIE SIĘ I ODPORNOŚĆ NA CZYNNIKI ATMOSFERYCZNE KAUCZUKU WULKANIZOWANEGO

Buist J. M., Rev. Gen. Caoutch, 31, 478 (1954)

Głównymi czynnikami powodującymi niepożądane zmiany fizycznych właściwości gumy są: tlen, ozon, światło, ciepło, naprężenie, oleje i rozpuszczalniki. Niniejszy artykuł jest próbą omówienia aktualnego stanu wiedzy o zjawiskach fizycznych i chemicznych związanych z procesem tzw. starzenia się gumy. Autor proponuje następujące rozróżnienie między „starzeniem się” i „odpornością na czynniki atmosferyczne”. Pierwsze pojęcie ma obszerniejszy zakres i obejmuje wszystkie rodzaje destrukcji gumy powodowane przez współdziałanie czynników fizycznych i chemicznych, natomiast drugie charakteryzuje właściwości kauczuku z punktu widzenia starzenia się wskutek jedynie działania światła, tle-

nu, ozonu, wilgoci, również kombinacji tych czynników. Próbkę kauczuku od chwili otrzymania go w postaci lateksu do końcowego wykorzystania pod postacią wulkanizowanego wyrobu przechodzi przez szereg zmian cząsteczkowych o charakterze degradacyjnym: utworzenie podczas wulkanizacji wiązań poprzecznych między łańcuchami polimeru oraz obecność substancji, wprowadzanych jako składniki mieszanki, prowadzą ostatecznie do utworzenia materiału, w którym procesy degradacyjne postępują dalej, lecz natura ich jest niewątpliwie zmieniona. Nie ulega wątpliwości, że wyjaśnienie zjawisk degradacji gumy nie jest możliwe bez znajomości przemian degradacyjnych w kauczuku niewulkanizowanym. Żadna teoria utleniania kauczuku naturalnego nie może być zadowalająca bez wzięcia pod uwagę faktu, dostrzeżonego przez Blaka i Brice, że wiele przeciwutleniaczy przyspiesza utlenienie surowego kauczuku, opóźnia natomiast utlenienie kauczuku wulkanizowanego. Istnieje zasadnicza różnica między

utlenieniem się kauczków niewulkanizowanego i wulkanizowanego. Przy porównywaniu działania przeciwutleniaczy należy uwzględnić wiek i pochodzenie kauczuku surowego, stopień mastykacji i czas, który upłynął między mastykacją a pomiarem absorpcji tlenu. Działanie ozonu na kauczuk jest intensywniejsze, gdy w masie kauczuku surowego (i wulkanizowanego) istnieje stan naprężenia. Utlenianie fotokatalityczne powoduje utworzenie na powierzchni gum (w przypadku mieszanek nieczarnych) nieelastycznej błonki i w miarę jej rozrastania się w głąb — pęknięcie powierzchni we wszystkich kierunkach — pęknięcie w siatkę. Podwójne to zjawisko zachodzi w wyrobach grubych, w cienkich (jak np. okrycia nieprzemakalne) obserwuje się sztywnienie pod wpływem światła. Zabezpieczenie przed fotokatalitycznym utlenianiem dają przeciwutleniacze. Można też zabezpieczyć wyroby gumowe, wystawiane na działanie światła i tlenu, za pomocą dodatku barwnika zielonego, żółtego, pomarańczowego, czerwonego (przepuszczającego promieniowanie o dłuższej fali); wyroby białe i niebieskie niszczej najszybciej i najintensywniej. W 1945 r. pojawiły się poważne zastrzeżenia co do porównywalności wyników przyspieszonego starzenia (w suszarce, bombie) z wynikami starzenia się naturalnego w temperaturze otoczenia. W warunkach przyspieszonych (ciepło) utlenienie zachodzi w części zewnętrznej, powoduje powierzchniowe twardnienie w większości kauczków wulkanizowanych i mięknienie w kauczkach niewulkanizowanych. Wobec tego rozszerzono skalę badań w kierunku niższych temperatur, przeprowadzając starzenie w suszarce: a) bez światła, 6 lat, b) 400 6 lat, c) 500, 3 lata, d) 700, 1 rok, stosując trzy różne przyspieszacze i siedem różnych przeciwutleniaczy. Nie wchodząc w szczegóły badań, autor ogranicza się do kilku bardziej interesujących wniosków o praktycznym znaczeniu. Pod koniec ostatniej wojny podjęte zostały badania na mało znany temat wpływu tlenu i ciepła w wilgotnych warunkach (starzenia na wilgotność). Brano mieszanek czysto kauczukowych oraz bieżnikowe na podstawie kauczuku naturalnego, GR-S i neoprenu GN. Badania te w suszarce 400 i w suszarce 400 przy 75% wilgoci obejmowały okres dwóch lat. Dla kauczuku naturalnego stwierdzono, że starzenie się na wilgotność jest szybsze i intensywniejsze: wytrzymałość i wydłużanie mieszanek bieżnikowych oraz wydłużenie mieszanek czysto-kauczukowej są wyraźnie różne; natomiast wytrzymałość tej ostatniej mieszanek jest prawie taka sama w ciągu dwóch lat na sucho i na wilgotno. W przypadku kauczków syntetycznych różnice te są mniejsze. Zagadnienie to wymaga dalszych badań. Od wspomnianych już „pęknięć w siatkę” należy odróżniać „pęknięcia ozonowe (atmosferyczne)”, którą to nazwą autor obejmuje zmiany o charakterze podłużnych pęknięć występujące na powierzchni naprężonego kauczuku pod działaniem ozonu lub otaczającej atmosfery (te dwa rodzaje pęknięć występują obok siebie na bokach opon lotniczych). Mechanizm powstawania i rozwijania się tych pęknięć jest przedmiotem specjalnych studiów. Brak jest zupełnie zadowalającej metody zabezpieczania kauczuku przed ozonem. Za pomocą dodatku parafiny, mikrokryształicznego wosku a najlepiej Vulcaprenu wytwarza się tzw. barierę fizyczną. Substancje te wykwitając na powierzchni gumy tworzą ciągłą skórę; zabezpieczenie to jest dostateczne w spokoju, gdy jednak w eksploatacji guma ulega wydłużeniu, skórka rozrywa się i w miejscu uszkodzenia wskutek zaatakowania przez ozon powstaje pęknięcie rozwijające się znacznie szybciej niż w przypadku mieszanek nie chronionych (zaatakowanie następuje w polu, w którym panuje stan naprężenia). Vulcapren jest rozciągliwszy ale i on nie zabezpiecza dostatecznie. Według badań autora cienka błonka wody na wyciągniętej próbce gumy może wyraźnie opóźnić zaatakowanie przez ozon; podobnie działa gliceryna. Obecnie poszukuje się substancji chemicznych, które wobec ozonu byłyby tak samo skuteczne, jak przeciwutleniacze wobec tlenu. Według badań amerykańskich N,N'-dwi-III-rzęd.-butylo-p-fenylenodwuamina uodpornia polimery GR-S na ozon w próbach statycznych, na kauczuk naturalny działa ona słabiej. Jest to jednak substan-

cja trująca i lotna. W Ameryce i Anglii opracowuje się aparaty do badań odporności gumy na ozon w warunkach statycznych i dynamicznych. W. W.

MIARECZKOWANIE W ŚRODOWISKU NIEWODNYM

W. L. Stephen, *Manufact. Chemist*, 25, 449 (1954)

Ostatnio coraz częściej stosuje się reakcje w środowisku niewodnym w analizie chemicznej. Miareczkowanie w roztworach niewodnych znajduje zastosowanie przede wszystkim w przemyśle farmaceutycznym; oznacza się tą metodą związki zawierające azot aminowy lub heterocykliczny, fenole, związki enolowe, kwasy karboksylowe, sole (mydła itp.).

Wiele zasad organicznych nie daje się oznaczyć w roztworach wodnych wskutek zbyt słabej zasadowości. Conant i współpracownicy wykazali, że moc zasad wzrasta przy rozpuszczaniu w kwasie octowym lodowatym lub innych jonizujących rozpuszczalnikach i że można miareczkować roztwory słabych zasad potencjometrycznie stosując jako odczynnik kwas nadchlorowy w kwasie octowym lodowatym. W podobny sposób można oznaczać aminy, chininę itp. Według innych badaczy uzyskuje się ostrzejszy punkt końcowy stosując chlorobenzen lub acetonitryl zamiast kwasu octowego lodowatego. Gdy stała jonizacji zasady w wodzie jest większa niż 10^{-13} , wówczas można otrzymać zadowalające wyniki miareczkując kwasem nadchlorowym wobec fioletu metylowego jako wskaźnika. Niektóre związki heterocykliczne, zawierające azot w pierścieniu, można również oznaczać tą metodą, gdyż tworzą one nierozpuszczalne nadchlorany (np. kofeina). Innym rozpuszczalnikiem, wzmacniającym zasadowość wielu związków organicznych, jest 1,4-dioksan; miareczkuje się roztworem HClO_4 w dioksanie, stosując czerwień metylową jako wskaźnik. Tą metodą można oznaczyć: pirydynę, chinolinę, brucynę, amid kwasu nikotynowego, sześciometylenotetraminę ($\text{K} \cdot 8 \cdot 10^{-16}$) i inne; zawodzi ona w stosunku do prostych amin aromatycznych (anilina); aminy alifatyczne można oznaczać mimo rozpuszczalności ich nadchloranów.

Miano kwasu nadchlorowego, używanego do miareczkowania zasad, ustala się za pomocą octanu sodowego (w kwasie octowym lodowatym), stosując fiolet krystaliczny lub α -nafbtozoinę jako wskaźnik. Oznaczano tą metodą następujące zasady: pirydynę, hydroksychinolinę, efedrynę i różne alkaloidy (morfinę, brucynę, kodeinę) uzyskując zadowalające wyniki. Grupa karboksylowa nie przeszkadza w oznaczaniu, można więc tę metodę zastosować również do aminokwasów, zawodzi ona jednak w stosunku do amidów kwasowych i pochodnych mocznika. Kwasem nadchlorowym można oznaczać sole słabych kwasów i mocnych zasad (sole sodowe kwasów: mrówkowego, octowego, cytrynowego, benzoowego i salicylowego) oraz słabych kwasów i słabych zasad (octan guanidyny, octan 8-hydroksychinolin, dwuetyloanilina, anilina, benzokaina i prokaina).

Słabe kwasy w nieznacznym stopniu zjonizowane w roztworach wodnych, zachowują się jak mocne kwasy w ciekłym amoniaku lub w etylenodwuaminie. Np. rezorcyna normalnie nie występuje jako kwas, w roztworze etylenodwuaminy można ją jednak oznaczać przez potencjometryczne miareczkowanie za pomocą roztworu etylanu sodowego. Niektórzy badacze stosują alkoholany sodowe (otrzymane przez rozpuszczenie sodu w odpowiednim alkoholu) i fenoloftaleinę jako wskaźnik.

Miareczkowanie różnych kwasów organicznych przeprowadza się w roztworach w benzenie, toluenie, chloroformie lub czterochlorku węgla; stosują również mieszaninę alkoholi i eterów, metanol, acetonitryl i etylenodwuaminę jako rozpuszczalniki i metylan albo etylan sodowy jako odczynnik do miareczkowania. Oznaczano tą metodą kwasy: salicylowy, p-amino-benzoowy, stearowy, imid kwasu bursztynowego, ftalamid, związki enolowe (acetyloaceton) merkaptany, chlorki i bezwodniki kwasowe, siarczan strychniny i różne inne związki posiadające duże znaczenie w przemyśle farmaceutycznym. Miareczkowanie zasad i kwasów w środowisku niewodnym jest metodą odznaczającą się według wielu badaczy specyficznością, prostotą, czułością, selektywnością i dokładnością.

Z. R.

Kronika zagraniczna

Dopuszczalne graniczne stężenia substancji szkodliwych w zbiornikach wody

Główna państwowa inspekcja sanitarna ZSRR zatwierdziła następujące dopuszczalne stężenia substancji szkodliwych w zbiornikach wodnych (w mg na litr):

Chlor aktywny	— 0 (z uwzględnieniem absorpcji chloru)
Ołów	— 0,1
Rtęć	— 0,005
Arsen	— 0,05
Miedź	— 0,1
Nikiel	— 0,1
Cynk	— 5,0
(dwuwart.)	

Fenole (o ile pod wpływem działania aktywnego chloru na ich wodne roztwory powstaje charakterystyczny zapach chlorofenoli) — 0,001. W razie obecności w wodach ściekowych fenoli bez zapachu chlorofenolowego należy przeprowadzić próbę na zjawienie się tego zapachu.

Siarczyny	— 0
Chrom trójiwart.	— 0,5
Chrom sześciwart.	— 0,1
Czterochlorek węgla	— 5,0
DDT	— 0,2 (przy rozpuszczeniu w CCl_4 lub nafcie z uwzględnieniem dopuszczalnego stężenia tych rozpuszczalników).
Dwunitroaftalen	— 1,0 dla zbiorników wodnych I i II kategorii, dla zbiorników III kategorii — 0,2.
Dwuchloroetan	— 2,0
Chlorobenzen	— 0,1
Trójnitrotoluen	— 0,5
Dwunitrobenzen	— 0,5
Dwunitrochlorobenzen	— 0,5
Czteronitrometan	— 0,5

Przyspieszona fermentacja przemysłowa

Trwające od lat kilku badania nad mikrobiologiczną syntezą siarki doprowadziły do zastosowania techniki hodowli mikroorganizmów metodą ciągłą, która może mieć poważne znaczenie dla fermentacji przemysłowej w ogóle, a być może i dla produkcji antybiotyków. Badania rozpoczęto przez odwołanie w laboratorium zachodzącego w przyrodzie procesu, w którym bakterie redukujące siarczany produkują siarkowodór utleniany następnie do siarki. Początkowo jako źródło węgla dla wzrostu bakterii oraz jako źródło produktów ulegających redukcji stosowany był szlam ze ścieków kanalizacyjnych. Praca ta doprowadziła do uruchomienia na skalę półtechniczną prób produkcji siarczków przez anaerobowe trawienie siarczanowego mułu ze ścieków. Równolegle rozpoczęto doświadczenia z produkcją siarki metodą ciągłą czystych kultur. Odbywa się to w ten sposób, że do naczyń zabezpieczonego przed dostępem powietrza wprowadza się w sposób ciągły roztwór soli zawierających siarczany oraz drożdże wpuszczając pęcherzykami wodoru i CO_2 . Temperaturę utrzymuje się na poziomie $30^\circ C$ przy mieszaniu ciągłym. W tych warunkach podział bakterii redukujących siarczany zachodzi w maksymalnym stopniu. Również redukcja siarczanów przebiega z maksymalną szybkością. Bakterie w okresie wzrostu wytwarzają H_2S , którego większość oddzielana jest od cieczy odbrowadzanej z reaktora w sposób ciągły. W obecnych badaniach proces zatrzymywany jest w tym stadium, przy właściwej produkcji siarkowodoru ulegałyby przy kontrolowanym dopływie tlenu spalaniu na siarkę lub kwas siarkowy. Znaczenie procesu, które przewyższa jego wagę jako metody produkcji siarki, leży w opracowaniu techniki utrzymywania mikroorganizmów w stanie maksymalnej szybkości podziału i maksymalnej aktywności, co znacznie skraca okres fermentacji. Jakkolwiek metoda ta nie została dotychczas wprowadzona do przemysłu, wzbudziła zainteresowanie wśród chemików zatrudnionych przy przemysłowej fermentacji. Najbardziej zbliżoną wprowadzoną już do przemysłu metodą jest proces prawie ciągłej fermentacji drożdży. Poza szybkością proces fermentacji ciągłej może mieć inną zaletę — może być tańszy od dotychczas stosowanych metod, nadawać się dla mniejszych zakładów (ze względu na swą ciągłość i na mniejsze zapewne zapotrzebowanie siły). Fakt, że produkcja będzie szła dzień i noc, pozwoli na wykorzystanie energii elektrycznej również w godzinach poza szczytami. Trudność stosowania techniki fermentacji ciągłej polega na konieczności bardzo ścisłego przestrzegania reżimu technologicznego i prawie kompletnej aseptyki.

Włókna z mieszanych polimerów

Niektóre najnowsze włókna syntetyczne, chociaż odznaczają się wyjątkowymi zaletami, nasuwają nieraz szereg trudnych do rozwiązania problemów. Np. poliakrylonitryl jest substancją hydrofobową. Własność ta powoduje trudności przy farbowaniu i z usuwaniem ładunków elektrostatycznych. Technika znalazła odpowiedź na te trudności — włókna przędzone z roztworów zawierających jednocześnie polimery hydrofobowe i hydrofilowe. Dotychczas zbadano zachowanie dwóch polimerów w roztworach: poliakrylonitrylu (hydrofobowy) i octanu celulozy (hydrofilowy). Rozpuszczano te polimery we wspólnym rozpuszczalniku (dwumetyloformamidzie) i wylewano z nich folie oraz przędzono włókno. Z otrzymanych w ten sposób eksperymentalnych włókien przygotowywano tkaniny wytrzymałe o własnościach odpowiadających obu stosowanym polimerom. Przeprowadzono również szereg prób z niektórymi kopolimerami akrylonitrylu oraz estrami celulozy, przy czym wyniki były rozmaite. Często przy stosowaniu dwóch różnych polimerów rozpuszczalnych w tym samym rozpuszczalniku zmieszanie roztworów prowadziło do strącenia jednego z polimerów lub do tworzenia dwóch warstw, z których każda zawierała nadmiar jednego z polimerów. Tego rodzaju mieszaniny nie mogły być stosowane do otrzymywania polimerów mieszanych. Jeżeli polimery mieszają się ze sobą dobrze, zachowanie się mieszaniny zależy od sumarycznego stężenia polimerów i od wzajemnego ich stosunku ilościowego. Octan celulozy i poliakrylonitryl w dwumetyloformamidzie mieszają się ze sobą w stopniu dostatecznym, aby można otrzymać roztwór o sumarycznym stężeniu polimerów wystarczającym dla przędzenia włókna w dość szerokich granicach wzajemnego stosunku ilości obu polimerów. Otrzymywano folie z mieszanin obu tych polimerów o stosunku poliakrylonitrylu do octanu celulozy od 95:5 do 5:95. Próbne włókna zawierały od prawie 100 do 20% poliakrylonitrylu. Własności zmieniały się ze zmianą składu. W każdym razie wszystkie własności mechaniczne otrzymywanych włókien utrzymywały się w granicach wymagań stawianych obecnie stosowanym włóknom syntetycznym. Tkaniny miały miękki podobny do bawełny chwyt. Dużą zaś ich zaletą stanowiła łatwość farbowania barwnikami octanowymi odpowiednio do zawartości octanu celulozy we włóknie. Farbowanie stanowi problem hamujący w rozwoju takich hydrofobowych włókien jak poliakrylonitrylowe, a domieszka polimeru hydrofilowego wpływa na poprawę przyjmowania barwników z niewielką (lub żadną) szkodą dla własności mechanicznych przy niezbyt dużym podwyższeniu ceny kosztu. Włókno mieszane wykazuje określoną absorpcję wilgoci i poprawę przewodności elektrycznej. Następną próbą ma być zastosowanie w mieszankach substancji białkowych. Zachęca do tego możliwość stosowania tanich białek — produktów ubocznych przemysłu, jak np. collagen w przemyśle skórzanym.

Rury z polietylenu

Rury z polietylenu stosowane są coraz częściej zamiast ołowianych, stalowych lub miedzianych do doprowadzania wody zimnej w budynkach mieszkalnych i w rolnictwie. Do zalet polietylenu należy nieograniczona odporność na korozyjne działanie zarówno kwasów jak zasad. Ze względu na swą elastyczność rura polietylenowa może się rozszerzać, gdy woda zamarza i powracać do pierwotnej formy przy rozmarzaniu wody, dzięki czemu usuwa się niebezpieczeństwo pęknięcia rur. Rury z polietylenu nie przenoszą dźwięku, przez co unikają się szkodliwych efektów akustycznych. Wielka lekkość polietylenu (8 razy lżejszy od stali) pozwala na łatwe manipulowanie długim rurociągiem. Niestety polietylen zupełnie nie nadaje się na rury do gorącej wody, gdyż mięknie w wyższych temperaturach. Pewne nadzieje łączą się z niedawnym odkryciem możliwości modyfikacji własności tworzyw sztucznych przez naświetlanie promieniami pewnego typu. Ten proces naświetlania posiada pewną zasadniczą trudność. Po chemicznej modyfikacji polietylen nie może już być formowany — proces ten może być stosowany tylko do gotowych wyrobów. Inną trudność do rozwiązania to fakt, że chociaż produkt taki będzie zachowywał kształt w temperaturach podwyższonych nie będzie on już tak odporny mechanicznie. Tym niemniej rury polietylenowe odgrywają już znaczną rolę w rolnictwie i ogrodnictwie. Niezależnie od tego doskonałe własności elektryczne polietylenu sprawiają, że najważniejsze zastosowanie znajduje on w przemyśle kabli elektrycznych.

Nieoczekiwane zastosowanie trytu

Jak się okazuje może zachodzić związek między stałym poszukiwaniem przez przemysł odpowiednich źródeł wody a powstawaniem minimalnych ilości trytu w górnych warstwach atmosfery. Zaobserwowano, że promienie kosmiczne bombardują wodór powodując powstawanie trytu (radioaktywnego izotopu wodoru) w ilościach dochodzących do 1/7 atomu na sekundę na każdy cm^2 powierzchni ziemi. Tryt szybko utlenia się do wody, tak że deszcz zawiera normalnie jeden atom trytu na 10^8 atomów wodoru. Tę niesłychanie niską zawartość substancji promieniotwórczej można jednak mierzyć. Proces polega zasadniczo na stężeniu drogą elektrolizy, przeprowadzeniu koncentratu w gazowy wodór i pomiarze promieniotwórczości za pomocą ekranowanego licznika Geigera. Ponieważ okres połowicznego rozpadu dla trytu wynosi 12,5 lat, można określić, czy zapasy wody w warstwach wodonośnych były dopełniane przez deszcz, czy też były zachowane od wpływów atmosferycznych przez okres 50 lat i dłużej. W wypadku stwierdzenia, że warstwy wodonośne nie są dopełniane przez deszcz i zwierciadło wody obniża się, wskazane będzie szukanie dróg ich dopełnienia.

Otrzymywanie galu i germanu

Już w r. 1937 stwierdzono, że pył unoszony z gazami odłotowymi gazowni zawiera gal i german, jednak do wojny nie wykorzystywano tego źródła tych pierwiastków. German odznacza się wyjątkowymi własnościami elektrycznymi, które pozwalają na budowę prostowników i wzmacniaczy zupełnie specjalnego typu. Możliwość różnorodnych zastosowań galu są obecnie badane. Stosowany on jest już w termometrach przeznaczonych do rejestracji bardzo wysokich temperatur, do wyrobu pewnych stopów dentystycznych oraz do modyfikacji własności germanu. Gal podobny jest do rtęci pod tym względem, że jego temperatura topnienia jest zbliżona do temperatury pokojowej (29°). Temperatura wrzenia galu nie leży poniżej 2000° . Rozpatrywano również możliwości stosowania galu jako czynnika chłodzącego w stosach atomowych. W celu wyodrębnienia galu i germanu gromadzi się pyły z szeregu gazowni w ilości wystarczającej do wytopienia. Z pyłu tego otrzymuje się stop złożony głównie z żelaza i miedzi o zawartości 3–4% germanu i do 2% galu. Pyły z pierwszego stopienia zawierają jeszcze pewne ilości wydobywanych pierwiastków, wobec czego zawracane są ponownie do stopienia.

Z polki księgarskiej

O DOBRY PODRĘCZNIK CHEMII NIEORGANICZNEJ DLA NASZEJ STUDIUJĄCEJ MŁODZIEŻY

Antoni Basiński — Chemia Nieorganiczna i Ogólna. 2 tomy. Państwowe Wydawnictwo Naukowe Warszawa 1953 str. 986 cena 62.— zł.

Nie wiemy, czy Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego czy też Państwowe Wydawnictwo Naukowe ogłosiło konkurs na najlepszy podręcznik chemii nieorganicznej. Wydaje się bowiem, że ilu jest wykładowców w tej dziedzinie na wyższych uczelniach, tyle będziemy mieli wkrótce wydanych podręczników przez PWN.

Niestety autorzy nie zadają sobie zbyt wiele trudu, aby stworzyć książkę, któraby umożliwiła studentowi przygotowanie się do jak najbardziej efektywnego wzięcia udziału w szeregach budowniczych przemysłu chemicznego. Autorzy wydają drukiem swoje mniej lub więcej (raczej mniej niż więcej) uporządkowane skrypta mało troszcząc się o ich zaktualizowanie.

Żywoć tych podręczników będzie efemeryczny.

Nie zanoszą się na to, abyśmy stworzyli podręcznik klasyczny. Środowisko Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu uchodzi za jedno z tych, które żywo interesuje się realizacją wielkich budowli socjalizmu. Wpływ profesorów, którzy przyszli do Uczelni z przemysłu, takich jak dr Swinarski czy dr Pischinger okazał się bardzo dodatni. Dlatego też spodziewaliśmy się, że A. Basiński stworzy nowy typ podręcznika.

Niestety książkę Basińskiego cechuje głęboka erudycja, akumulacja wiadomości nie zawsze uporządkowanych, brak wycucia, że student nie zawsze umie czytać między wierszami. Słowem książkę tę charakteryzują typowo ujemne strony dotychczas wydanych podręczników i praca Basińskiego stosunkowo niewiele różni się od tego typu naszej książki naukowej przedwojennej.

Mamy już obecnie w Polsce Ludowej poważnie rozwinięty przemysł chemiczny i nie można ignorować technologii stosowanej, nawiasem mówiąc najczęściej bardzo nowoczesnej,

Żużel natomiast nie zawiera wcale germanu, dość znaczną jednak ilość galu, który można uzyskać przez stopienie żużla z miedzią. Stop otrzymany z pierwszej operacji rozpuszcza się w roztworze chlorku żelazowego przez wprowadzenie strumienia chloru, przy czym ciepło reakcji wystarcza do przeprowadzenia procesu. Z otrzymanego roztworu chlorków oddestylowuje się mieszaninę czterochlorku germanu i trójschlorku arsenu. Destylat rozdziela się na dwie warstwy. W dolnej oleistej zawarta jest cała ilość germanu, do górnej warstwy wodnej przechodzi prawie całkowicie arsen. Czterochlorek germanu oczyszcza się w dalszym ciągu od resztek arsenu przez destylację frakcjonowaną, przeprowadza w tlenek i redukuje wodorem w temperaturze 600° do sproszkowanego germanu metalicznego. Gal uzyskuje się z roztworu chlorków, z którego oddestylowano german. Ze względu na bardzo niską temperaturę topnienia nie można galu odlewać w sposób normalnie stosowany, należy go zestalać w mieszaninie oziębiającej.

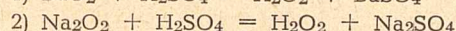
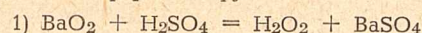
Zadania czasopisma „Chemische Technik” w roku 1955

W grudniowym zeszycie „Chemische Technik” zostały opublikowane zagadnienia, które redakcja uważa za podstawowe dla swej pracy w r. 1955. Wnioski te zostały ułożone na podstawie wytycznych IV Zjazdu i 20 Plenum Komunistycznej Partii Niemiec i znajdują swój wyraz w planie gospodarczym na rok 1955 i również na lata 1956–1960 drugiego planu pięcioletniego. Do najważniejszych zadań redakcji należy troska o młodych chemików, pracowników przemysłu i placówek badawczych w sensie przekazywania wszystkich dotychczasowych osiągnięć dla ułatwienia spełnienia wielkich zadań, jakie ci wszyscy chemicy mają przed sobą. W związku z rozwojem przemysłu chemicznego będą publikowane na łamach „Chemische Technik” prace z dziedziny przemysłu węgla brunatnego i również omawiane będą podstawowe badania w zakresie chemii nieorganicznej i organicznej, w szczególności środki nawozowe i środki ochrony roślin. W związku z podniesieniem stopy życiowej ludności publikowane będą artykuły omawiające ulepszenie jakości przedmiotów codziennego użytku i zwiększenie ich asortymentu. Do zadań, jakie narzuciło sobie czasopismo, będzie również należało ulepszenie stosowanych dotychczas procesów produkcyjnych, ich mechanizacja i automatyzacja i również opracowanie norm zużycia surowców.

w podręczniku chemii nieorganicznej i ogólnej. Rozumiemy, że można i należy dla celów dydaktycznych sięgnąć do metod nawet archaicznych, niestosowanych, ale nie można tego robić kosztem metod nowoczesnych, z którymi absolwent uczelni zetknie się w przemyśle.

Zilustrujemy to kilkoma najbardziej charakterystycznymi przykładami. Jak produkuje się wodę utlenioną?

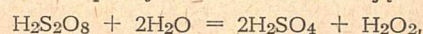
W rozdziale o nadtlenu wodoru Basiński podaje następujące metody produkcyjne:



Reakcję 2) powtarza autor w rozdziale o związkach tlenowych sodu (str. 682).

Metody te są obecnie rzadko stosowane w skali przemysłowej.

Natomiast autor pomija milczeniem reakcję:

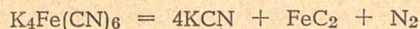


która jest podstawą produkcji wody utlenionej nie tylko u nas ale przeważa na świecie. Reakcję tę podaje autor dopiero w rozdziale o nadtlenukach i kwasach nadtlenowych siarki pisząc mimochodem, że reakcja powyższa została wykorzystana do produkcji nadtlenu wodoru na skalę przemysłową (str. 401).

Jako przykładową masę kontaktową do utlenienia SO_2 na SO_3 autor podaje wanadan srebra (str. 396). Wariantów masy wanadowej jest bardzo dużo, ale dlaczego wybór autora padł na związek, z którym student nie zetknie się w żadnym z zakładów produkcyjnych w kraju ani nie znajdzie opisu w najbardziej nowoczesnych podręcznikach technologii, trudno odgadnąć.

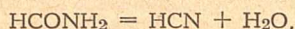
Drobny szczegół, ale symptomatyczny i przykładowy, jak nasi autorzy i wychowawcy kadr naukowych i technicznych oderwani są wciąż od przemysłu.

Cyjanek potasu otrzymujemy — według Basińskiego metodą techniczną (str. 536) przez prażenie żelazocyjanku potasowego:



„Kwas cyjanowodorowy możemy otrzymać technicznie metodą Mościckiego przepuszczając przez tarczę płomienia łuku Volty mieszaninę azotu i węglowodorów naftowych” (str. 537). Czyżby autor nie wiedział, że w fabryce, w której doświadczenie przeprowadzał Mościcki tą metodą, nigdy kwasu cyjanowodorowego nie produkowano i że dzisiaj u nas — tak jak w wielu krajach między innymi i w Związku Radzieckim — bazą wyjściową do produkcji cyjanoków i cyjanowodoru jest cyjanamid wapniowy (azotniak). Ciekawe prace na ten temat przeprowadził inż. Aleksander Pilc w Instytucie Chemii Ogólnej.

Związki te i metody ich produkcji są obecnie przedmiotem intensywnych i na szeroką skalę zakrojonych badań na całym świecie i należałoby zdaniem naszym w podręczniku dydaktycznym wspomnieć o metodzie produkcji cyjanowodoru przez odwodnienie formamidu:



otrzymywanie cyjanku sodowego z amoniaku i metalicznego sodu itd.

A do czego służy kwas cyjanowodorowy i jego sole?

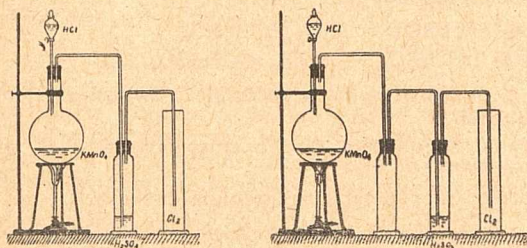
„Największe zastosowanie ma sól potasowa kwasu cyjanowodorowego” wyjaśnia bardzo lakonicznie autor (str. 536).

O tym, że cyjanowodor służy do masowych produkcji takich, jak żywice metakrylowe, włókno syntetyczne akrylonitrylowe (Orlon), kauczuk syntetyczny odporny na działanie oleju i benzyny (typu perbunan), trzeba się dowiedzieć z innego podręcznika.

W rozdziale o metodach produkcji kwasu siarkowego spodziewaliśmy się, że autor wspomni bodaj jednym zdaniem (rozumiemy — to nie jest podręcznik technologii) o przeprowadzonej dzięki pomocy radzieckiej intensyfikacji naszych fabryk komorowych i ich rekonstrukcji na system wieżowy. Wydarzenie to, które stanowi epokę w produkcji polskiej kwasu siarkowego, zasługuje na wzmiankę. Takie dygresje uaktualniają i równocześnie ożywiają wykłady.

A propos kwasu siarkowego. „Kwas siarkowy znajduje zastosowanie w przemyśle chemicznym do fabrykacji superfosfatu, materiałów wybuchowych, barwników syntetycznych, środków leczniczych itp. (str. 393)”. Ani słowa o sztucznym jedwabiu, na który — jak się zresztą dowiadujemy na str. 398 — zużywa się 14% produkcji kwasu siarkowego.

Opisując sposób otrzymywania niklu metalicznego (str. 940) autor nie wspomina o metodzie karbonylowej (Monda), która stała się dziś klasyczna, natomiast opisując karbonyl niklu powiada (str. 943). „W nieco podwyższonej temperaturze rozpada się karbonyl niklu z powrotem na swoje składniki. Powyższe zachowanie się karbonylu niklu stanowi podstawę technicznego wydziałania niklu z mieszaniny metali”. Autor jest bardzo lakoniczny ilekroć pisze o zastosowaniu związków chemicznych. Wspomnieliśmy już o tym przy analizie rozdziału o cyjanach.



Oto inny przykład: „Kobalt znajduje zastosowanie głównie w fabrykacji niebieskiego szkła kobaltowego, spotykanego w handlu (?-M.A.) w stanie sproszkowanym jako farba malarska pod nazwą smalta, używana do barwienia na niebiesko glazury porcelanowej i emalii” (str. 937). To wszystko. Ani słowa o roli kobaltu w metalurgii proszków, o użyciu jako katalizatora itd.

Znajdzie natomiast czytelnik u Basińskiego bardzo szczegółowe informacje o tufach filipowickich, w których przez spiekanie w temperaturze około 1000°C z chlorkiem wapniowym możemy zamienić całkowitą ilość potasu krzemianowego na łatwo rozpuszczalny chlorek potasu. Uzyskujemy w ten sposób nisko procentowy nawóz potasowy, zawierający około 6% K₂O (str. 687).

Wiadomo że próba tufów tą nieekonomiczną metodą nie przekroczyła stadium tygielka laboratoryjnego.

Niewiadomo z jakiego źródła autor korzystał opisując metodę Frascha (nie Frasha!). „W ten sposób — powiada Basiński (str. 378) — można wydobywać siarkę nawet z głębokości 3.500 m”. Trochę za głęboko! Metoda Frascha operuje na głębokości od 180 do 600 m.

Zbyt mało autor ilustruje swój podręcznik rysunkami, które poza tym nie zawsze najszybszemu doborowi. Np. rys. 122 — wydobywanie siarki metodą Frascha (str. 377) niezbyt jasno wyjaśnia ten niezmiennie prosty i ciekawy proces technologiczny, rysunek zaś 78 (otrzymywanie chloru str. 257, który reprodukuje jako rys 1) jest niewłaściwy. Brak bowiem zasadniczej części — płuczki bezpieczeństwa, jak to sugeruje nasz rys. 2. O tych szczegółach warto mówić studentom, którzy później będą mieli często decydujący wpływ na warunki bezpieczeństwa pracy w praktyce przemysłowej.

Wytknieliśmy usterki najbardziej typowe i charakterystyczne. Przy bardziej starannym opracowaniu podręcznika większości błędów można było uniknąć. Najpoważniejszy może zarzut pod adresem autora jest to, że nie docenia swej roli w wychowaniu kadr dla naszych placówek naukowo-badawczych i dla przemysłu.

M. Axt

Antoni Basiński — *Chemia Nieorganiczna i Ogólna* PWN Warszawa 1953; stron 986, cena 62.— zł.

Strona fizykochemiczna książki ujęta jest w sposób pobieżny i niejednolity. Wiele wiadomości podanych zostało nieścisłe, a niektóre z nich (jak również wzory i wykresy) nawet błędnie. Książka sprawia wrażenie napisanej w pośpiechu. Raz autor podaje gęstość substancji, raz ciężar właściwy (pojęcia te mieszane są ze sobą w całej książce, choć na str. 18 autor poprawnie zdefiniował gęstość), przy czym zarówno gęstość jak i ciężar właściwy wyrażane są w tych samych jednostkach — g/cm³. Nazwy soli podaje autor raz w formie przymiotnikowej (sole sodowe, magnezowe itd.), raz w rzeczownikowej (sole sodu, magnezu itd.), innym razem jako nazwy zwyczajowe (nawet tam, gdzie pisze w ogóle o danym związku i jego reakcjach — braunsztyn, marmur itd.).

Wartości liczbowe poszczególnych wielkości podawane są raz z mianami, raz bez mian i często nie wiadomo, w jakich jednostkach są wyrażone. Jednostki wielokrotnie mieszane są ze sobą: wartości odnoszące się do litrów podawane są w odniesieniu do centymetrów sześciennych lub metrów sześciennych, wartości odpowiadające kilokaloriami podawane są jako odpowiadające kaloriom itd. Przy niektórych wartościach liczbowych poszczególnych wielkości autor podaje warunki (np. temperatury i ciśnienia), przy innych nie — nie wiadomo więc w takich przypadkach, czy wartości te można ze sobą porównywać. Wiele wartości liczbowych różnych wielkości podano niekonsekwentnie; w tekście znaleźć można często dwie lub więcej różnych wartości tej samej wielkości. Może to mieć miejsce w różnych warunkach fizycznych, ale warunki te należało w takich przypadkach podawać. Niektóre wartości odniesione do podanych warunków podane są nieścisłe lub błędnie.

Przykładów potwierdzających powyższe uwagi jest w podręczniku tak wiele, że trudno wszystkie wymienić. Ograniczmy się do kilkunastu typowych.

O gęstości wodoru (w g/l) z podaniem warunków (normalne) pisze autor np. na str. 199 w. 7 od d., gęstość azotu zaś podaje w (g/cm³) na str. 481 w tablicy 48 bez zaznaczenia warunków (0,791 g/cm³ — ?).

Na str. 199 w. 9 od d. pisze autor o masie wodoru, a na str. 111 w. 9 od d. o ciężarze rtęci.

Na str. 409 w. 8 od d. mowa jest o ciężarze właściwym selenu metalicznego bez wzmianki o warunkach, na str. 285 w. 16 od g. podano gęstość bromu z uwagą, że odnosi się ona do warunków normalnych.

Na str. 61 i 62 pisze autor o wpływie ciśnienia na temperaturę wrzenia cieczy, dalej jednak podając temperatury wrzenia nigdzie prawie nie podaje ciśnienia. Nie ma też nigdzie uwagi, że tam, gdzie nie podano ciśnienia wartości temperatur wrzenia odnoszą się do ciśnienia normalnego.

Podając wartości ciepła właściwego autor to podaje temperaturę, np. przy żelazie na str. 924 w. 7 od g, to nie, np. przy wolframie na str. 897 w. 16 od d.

Na str. 823 wartości energii jonizacji (I) obliczone ze wzoru 1 od d. odnoszą się do kilokalorii, a nie do kalorii, jak zostało podane. To samo dotyczy wzoru 3 od g. na str. 824.

Stężenie gazu (c) we wzorze na str. 259 autor odnosi raz do metra sześciennego, raz do litra. Powoduje to niekonsekwencję w rozwiązaniu przykładu.

Bardzo niekonsekwentnie podawane są wartości liczbowe efektów cieplnych reakcji; prawdopodobnie odnoszą się one do różnych warunków, autor jednak nie podaje tego. Tak np.

na str. 198 podano, że ciepło reakcji syntezy amoniaku wynosi 21 900 cal, na str. 240 podano wartość 21 600 cal, a na str. 420 21 800 cal. Wartość ciepła reakcji utleniania dwutlenku siarki podana na str. 388 (43 200 cal) różni się od wartości podanej na str. 391 i 396 (45 200 cal). Wartość ciepła reakcji utleniania tlenku azotu podana na str. 433 (35 000 cal) różni się od podanej na str. 435 (dwie strony dalej — 35 600 cal) itd.

Przy niektórych równaniach autor podaje efekty cieplne odpowiednich reakcji, choć czasem nie zachodzi potrzeba tego, przy niektórych zaś nie, mimo, że byłoby to pożądane. Np. przy równaniu reakcji pomiędzy magnezem i parą wodną na str. 198 nie ma potrzeby podawania wartości ciepła tej reakcji (następna reakcja — działanie pary wodnej na cynk podana została bez zaznaczenia ciepła reakcji), przy równaniu zaś reakcji rozkładu chlorku azotu na str. 441, gdzie mowa jest o egzotermiczności tej reakcji, wartości ciepła reakcji nie podano (określenie „duża ilość energii cieplnej” w istocie nic czytelnikowi nie mówi).

Błędnie podane zostały np. wartości: masy elektronu i ładunku elementarnego w kulombach na str. 25 w. 16 i 20 od g., stałej Plancka na str. 205 w. 10 od g. i na str. 267 w. 4 od g., napięcie powierzchniowych wody, rtęci, tlenu i azotu na str. 75 w tablicy 7 i wiele innych.

Nieścisłości autora przejawiają się również w podawaniu dat, nazwisk, zdarzeń itd. W spisie rzeczy na str. 8 w. 3 od g. autor podaje nazwisko „Clark”, w treści zaś na str. 221 (w tytule paragrafu) „Clark”. Na str. 29 w. 3 od d. autor pisze „Clark”, na str. 177 „Clarke”, a na str. 196 w. 11 od d. „Clarck” (chodzi tu o innego badacza, niż poprzednio, w pierwszym przypadku powinno się pisać „Clark”, w drugim „Clarke”). Nazwisko odkrywcy rutenu należy pisać „Klaus”, a nie „Claus” (str. 182 w. 14 od g.). Autor zresztą podaje, że był to uczony rosyjski. Na str. 51 w. 15 od d. i na str. 248 w. 11 od d. pomyłono Berthelota z Bertholletem, a na str. 762 w. 4 od g. Pauliego z Diracem. Valentinus żył w w. XV, a nie na przełomie XVI i XVII, jak podano na str. 471 itd.

Nieuporządkowane nagromadzenie materiału sprawia, że wiadomości podane w jednej części książki są powtarzane niemal dosłownie w innej części. Tak np. treść § 454 odpowiada dokładnie treści §§ 18 i 19, część § 434 dokładnie treści § 123 itd. W §§ 123 i 434 wzmianki o waritonach są w dodatku zbędne wobec zakwestionowania ich odkrycia.

Oprócz powyższych usterek i nieścisłości książki na swej części fizykochemicznej zawiera szereg poważniejszych błędów:

Str. 27 — określenie pierwiastka nie jest poprawne.

Str. 48 — niepoprawnie podano wymiar stałej gazowej.

Str. 57 — określenie „żywa siła cząsteczek” nic nie mówi.

Str. 107 w. 1 i 2 od d. — błędnie podano zależność pomiędzy gęstością a ciężarem cząsteczkowym.

Str. 132—135. Na str. 132 błędnie wyjaśniono mechanizm powstawania ciśnienia osmotycznego. Błędem jest podporządkowywanie zjawiska osmozy prawom gazowym, jak czyni autor na str. 135.

Str. 142—151. Zależności pomiędzy stężeniem roztworu a temperaturą jego wrzenia i krzepnięcia nie nazywają się drugim i trzecim prawem Raoult’a. Poza tym należy dodać, że zależności te w podanych postaciach spełniane są tylko przez roztwory rozcieńczone.

Głosy czytelników

Wrażenia z Konferencji Naukowej na temat leków syntetycznych

W dn. 27—29 września 1954 r. odbyła się w Gdańsku Konferencja Naukowa na temat leków syntetycznych, zorganizowana przez Polskie Towarzystwo Chemiczne.

Z punktu widzenia tematyki obrady Konferencji były podzielone na trzy części, dotyczące preparatów o różnej czynności farmakologicznej.

W odezwie do uczestników Konferencji podpisanej przez Komitet Organizacyjny czytamy:

„Od Konferencji Komitet oczekuje konkretnych wyników, które winny być punktem startu do koncepcji twórczych w dziedzinie syntezy środków wpływających na krzepliwość krwi, preparatów hypotensyjnych i związków przeciwcukleniowych”.

Czy Konferencja spełniła swe tak sformułowane zadanie? Większość uczestników musi stwierdzić, że nie. Obrady Konferencji były w większej części jałowe — brak im było przeważnie właśnie koncepcji twórczych, co jest objawem tym

Str. 192 Rozważania dotyczące reakcji rozkładu ozonu są błędne. Poza tym równanie reakcji napisane w takiej postaci jak w w. 1 od d. sugeruje, że w reakcji tej powstaje tlen atomowy. Wartość ciepła reakcji nie zgadzałaby się wówczas z podaną na str. 191 w. 1 od d.

Str. 241. Niepotrzebnie została podana reguła Berthelota, która, jak zresztą wzmiankowano, jest termodynamicznie błędna. Błędem jest więc stosowanie jej w dalszych częściach podręcznika przy wyjaśnianiu kierunku niektórych reakcji.

Str. 252. Podając wydajność reakcji należało omówić, co to jest wydajność reakcji gazowej. Wartość wydajności podana w procentach bez wyjaśnienia nic czytelnikowi nie mówi.

Str. 325 w. 12 od d. Podana wartość ciepła zubożniania odnosi się do gramorównoważnika, a nie do mola kwasu.

Str. 329 i 330 Wielkość v odnosi się ogólnie do mola, a nie do gramorównoważnika.

Str. 350. Nie używa się nazwy „wiązananie polarne”, lecz „wiązananie atomowe spolaryzowane”.

Str. 362. Należało wyjaśnić, jak oblicza się polaryzację i w jakich jednostkach odkłada się jej wartości na osi rzędnych przy sporządzaniu omawianego wykresu.

Str. 609, wzór 2 od d. Podana zależność odnosi się nie do całej danej serii, lecz do danego prążka danej serii.

Str. 610, rysunek. Na osi rzędnych odkłada się nie wartości $\sqrt{\frac{1}{v}}$ lecz wartości $\sqrt{v}$ lub $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$.

Str. 647—654. Rozdział o elektrochemii ujęty w sposób przestarzały, wzór na potencjał normalnej elektrody wodorowej omówiony został błędnie.

Str. 667—8. Błędne są rozważania i wykresy związane z rozpuszczalnością soli w roztworze zawierającym wspólny jon z solą rozpuszczaną.

Str. 681, w. 14 od g. Produktem reakcji jest nie kwas solny, lecz chlorowódor.

Str. 699, wzór 2 od d. Błędna jest wartość liczbowa współczynnika we wzorze. Powinno być nie 36,46,13 lecz $4/R = 3,6474 \cdot 10^{-5}$.

Str. 699 wzór 1 od d. Zamiast v (częstość drgań) powinno być ν (liczba falowa).

Str. 768 wzór 1 od g. Zamiast „lg g” powinno być „ln g”; h oznacza w tym wzorze nie wysokość wału ac, lecz stałą Plancka. Wysokość wału oznacza wielkość u .

Str. 825. Cykl Borna-Habera. Energia siatki według przyjętych w książce zasad znakowania efektów cieplnych powinna być dodatnia. W równaniu 6 od d. powinno być $-Q_2$. Poza tym podane wartości efektów cieplnych odnoszą się do kilokalorii, a nie do kalorii.

Str. 921 i 922. Wykres równowagi żelazo-węgiel omówiony został w sposób niewystarczający dla zrozumienia stosunków w rozpatrywanym układzie podczas krzepnięcia. Od w. 12 od d. na str. 922: podczas dokonywania się przemian fazowych czystego żelaza (γ -ferryt $\rightarrow$ β -ferryt $\rightarrow$ α -ferryt) nie może wydzielać się węgla. Str. 923 w. 2 od g. Martenzyt (nie podano, co to jest) właśnie może istnieć dopiero poniżej temperatury 710°C. W temperaturach niższych od 710°C nie może istnieć austenit.

A. Houwalt

bardziej niepokojącym, iż Konferencja zasadniczo z punktu widzenia teoretycznego miała zakreszoną dość szeroką tematykę, a także brała w niej udział nadspodziewanie wielka liczba uczestników.

Niektóre z przedstawionych prac stanowiły ciekawy materiał doświadczalny, nie mniej jednak, jako przedstawione na obradach poświęconych lekom były w zbyt małym stopniu poparte badaniami farmakologicznymi i klinicznymi. Jedyną pracą, która spełniała te postulaty i w której część chemiczna stanowiła piękną całość z badaniami klinicznymi, była referowana przez prof. dr B. Bobrańskiego i doc. dr M. Gadomskiego z Wrocławia praca pt. „O nowych preparatach neurotropowych, pochodnych kwasu barbiturowego.”

Poza nielicznymi wyjątkami, jak np. Katedra Chemii Organicznej Uniwersytetu Warszawskiego, gdzie prowadzone są pod kierunkiem prof. dr. I. Chmielewskiej prace nad substancjami wpływającymi na krzepliwość krwi (na zjeździe prof. Chmielewska wygłosiła jeden z najlepszych referatów wprowadzających, zaś mgr Cieślak jej współpracownik referował zagadnienie tautomerii układów 3,3-metyleno-bis-2,4-pyrono-

nów), na podstawie przedstawionych prac trudno było zdać sobie sprawę z tego, czy ośrodki akademickie stworzyły, czy też są w stadium tworzenia pewnego rodzaju szkół poświęconych wybranym dziedzinom leków syntetycznych — szkół, które powinny posiadać szeroko zakreślone programy, konsekwentnie realizowane.

Każda z części Konferencji była poprzedzona referatem wprowadzającym. Czy rzeczywiście poziom uczestników był taki, iż trzeba było zapoznać ich na wstępie z tak wieloma podstawowymi zagadnieniami dotyczącymi omawianych działań leków syntetycznych?

I tu występują sprzeczności. Jeżeli Komitet Organizacyjny traktował Konferencję jako rodzaj zjazdu szkoleniowego, czy też konwersatorium, to oczywiście umieszczenie popularnych referatów wprowadzających o charakterze seminaryjnym było celowe i wysoce korzystne, nie mniej jednak niezgodne z cytowaną na wstępie odczwą, nie można bowiem oczekiwać konkretnych koncepcji twórczych od uczestników, których dopiero w czasie obrad należy systemem seminaryjnym wprowadzać w meritum sprawy.

Jeżeli Konferencja, tak jak można wnioskować ze sposobu organizacji oraz rezultatów, miała posiadać charakter szkoleniowy, to wydaje się nie należało ograniczać jej tylko do środków wpływających na krzepliwość krwi, preparatów hypotensyjnych i przeciwalergicznych, gdyż stanowią one ogólnie biorąc bardzo niewielki odsetek leków.

Na Konferencję o szerszym zakresie, z punktu widzenia grup leków, należałoby wprowadzić również pewne zagadnienia technologiczne, bowiem w dobie, gdy powstał i rozwija się polski przemysł farmaceutyczny, zagadnienia technologiczne dotyczące syntezy leków są jednymi z podstawowych zagadnień naukowych.

Jeżeli Konferencja zaś miała stanowić rodzaj narady naukowej, z której powinny wypłynąć konkretne wnioski, będące punktem startu do dalszego rozwoju dziedziny leków syntetycznych, to wyniki jej powinny w dużej mierze wywołać zaniepokojenie odnośnie poziomu naszych prac o tej tematyce.

Na zakończenie uważam za swój obowiązek stwierdzić, iż organizatorom należy się od ogółu uczestników podziękowanie za doskonałą stronę techniczno-organizacyjną Konferencji,

k która mimo wszystko w dużej mierze przyczyniła się do wymiany poglądów pracowników naukowych z różnych ośrodków w kraju, jednak w ograniczonym gronie uczestników. Szkoda tylko, iż wymiana tych poglądów odbywała się przezważnie w kularach, a nie w czasie obrad, gdyż może wtedy wrażenia przeciętnego uczestnika Konferencji byłyby odrębne od przedstawionych powyżej.

Uczestnik Konferencji

Chromatografia środków optycznie białących

W Zakładzie Technologii Włókna i Farbiarstwa Politechniki Łódzkiej prowadzone są badania środków białących optycznie: Blankoforu A i B, Tiazolu 1, 2, 3 i 4 (produkty własne) oraz produktów handlowych: Uvitex RS (Ciba), Leukofofor B i R (Sandoz) używanych do bielenia włókien celulozowych. Zastosowana metoda chromatografii bibułowej z użyciem — jako rozpuszczalników — wody oraz mieszanek wodno-alkoholowych pozwoliła stwierdzić, że np. Uvitex RB (Ciba) jest mieszaniną dwóch substancji fluoryzujących ($R_f = 0,00$; $R_f = 0,07$). Próby rozdzielania mieszanin różnych środków białących optycznie dały pozytywne wyniki.

Obecnie prowadzone doświadczenia mają na celu znalezienie metody wyodrębniania większych (kilkugramowych) ilości czystych substancji fluoryzujących z mieszanin handlowych, jak i produktów własnych, w celu dokładnego zbadania własności poszczególnych składników. Jako substraty stosowane są różne produkty celulozowe.

Prowadzone jednocześnie analogiczne badania środków stosowanych do bielenia optycznego wełny: Uvitex WS (Ciba), Leukofofor WS (Sandoz), Blankofor WT i jego pochodne (produkty własne) — mają również na celu określenie powinowactwa do wełny oraz zdolności migracji wymienionych produktów na włóknach wełnianych.

Jak wynika z dostępnej literatury, metoda chromatografii nie była dotychczas stosowana do badania środków optycznie białących. Wyniki pracy zostaną opublikowane.

S. Bartkiewicz i W. Klupś
Zakład Technologii Włókna i Farbiarstwa
Politechniki Łódzkiej

PLAN TEMATYKI CZASOPISMA „PRZEMYSŁ CHEMICZNY” NA R. 1955

W tematyce na rok 1955 położono specjalny nacisk na podkreślenie wytycznych do planu 5-letniego oraz na dalszą realizację uchwał II Zjazdu PZPR.

Zeszyt lipcowy będzie powiązany z dziesięcioleciem przemysłu chemicznego a także z dziesięcioleciem wznowienia wydawania czasopisma po wyzwoleniu.

W roku 1955 projektujemy wydanie 6 zeszytów branżowych. Numer styczniowy był zeszytem obejmującym zagadnienia katalizy, następne zeszyty branżowe poświęcone będą: syntezie chemicznej, koksochemii, inżynierii i aparaturze chemicznej, włóknom sztucznym i analizie chemicznej. W zeszytach tych specjalnie zaakcentowana będzie problematyka danej branży obok pewnej ilości artykułów ujmujących inne zagadnienia.

Numer październikowy będzie jak zwykle związany z obchodem Miesiąca Przyjaźni Polsko-Radzieckiej i oparty na korespondencjach z terenu ZSRR i krajów demokracji ludowej.

Będziemy usiłowali rozszerzyć opisy usprawnień procesów technologicznych, rozbudować wiadomości o światowym postępie w przemyśle chemicznym i podawać stale kronikę z reortu.

Wyciągając wnioski z krytyki na tegorocznej konferencji z czynnikami będziemy starali się przez dobór tematyki do-pomóc zakładom pracy w ich trudnościach, zorganizować informację techniczną w taki sposób, aby odpowiadała ona zarówno potrzebom zakładów jak i placówek badawczych oraz przy pomocy Stowarzyszenia i Departamentu Techniki MPChem będziemy dążyli do uzyskania jak najsilniejszej więzi z terenem.

Plan zakłada stosunek artykułów referatowych do prac badawczych 3:7.

Zagadnienia i tematy

- I. Rozwój i osiągnięcia krajowego przemysłu chemicznego
 1. Dyskusja wytycznych planu 5-letniego
 2. Realizacja planów
 3. Kierunki rozwoju i opanowania procesów technologicznych:
 - a) w zakresie chemii fizycznej
 - b) " " nieorganicznej
 - c) " " organicznej
- II. Zagadnienia techno-ekonomiczne
- III. Zagadnienia jakości produkcji
 1. Wydajność procesów technologicznych i jakości produktów
 2. Studia krytyczne i nowe metody analityczne
 3. Normy
- IV. Racjonalizacja i wynalazczość pracownicza, współzawodnictwo, przodujące metody pracy, akcja zobowiązań
- V. Nowe produkty i wprowadzanie nowych procesów technologicznych
- VI. Gospodarka surowcowa i materiałowa (surowce, materiały zastępcze, regeneracja i wykorzystanie odpadów, zastępowanie surowców importowanych przez krajowe)
- VII. Woda i metody oczyszczania ścieków
- VIII. Inżynieria i aparatura chemiczna
 1. Intensyfikacja operacji i procesów jednostkowych
 2. Budowa aparatury chemicznej
 3. Nowe tworzywa, tworzywa zastępcze, ochrona przed korozją
 4. Automatyzacja procesów
 5. Normalizacja aparatury chemicznej
- IX. Przegląd postępu światowego i prasy zagranicznej
- X. Z półki księgarskiej
- XI. Głosy czytelników
- XII. Różne (z życia SITPChem, zjazdu, narady, kronika MPChem, artykuły aktualne, notaki bibliograficzne itp.)

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROTECHNIKA, KATALIZA

71 G 661.664 25 — 3,55

Heider R. L.: **Proces otrzymywania kwasu cyjanowodorowego.** (Pat. amer. 2,666,689). „Process for the production of hydrocyanic acid (USP 2,666,689). Off. Gaz. t. 678, Nr 3, 19 stycz. 54, s. 792 (Wyciąg patentu). — Gazowa mieszanina tlenu, amoniaku i węglowodorów, przepuszczana jest w podwyższonych temperaturach nad katalizatorem złożonym z elektrolitycznego rodzaju. Katalizator nie jest umieszczony na nośniku.

72 W 628.34:66.094.37:547.422.22.07 25 — 3,55

Oliver J. (E. I. du Pont de Nemours and Co., Charleston, West Virginia): **Katalityczne utlenianie ścieków wodnych.** „Catalytic oxidation of aqueous wastes.” Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 8, sierp. 54, s. 425; A4, 3 str., 2 rys., 1 poz. bibl. — Proces katalicznego utleniania prowadzono na substancjach odpadkowych syntezy glikolu etylenowego. Obróbka odpadków polegała na skraplaniu ich i spuszczeniu do rzeki (powodowało to codzienne zapotrzebowanie tlenu biologicznego 13 000 kg). Nowy system obróbki polega na katalitycznym utlenianiu w fazie parowej i wypuszczaniu produktów spalania do atmosfery. Przy przerobieniu odpadku A w ilości 6300 kg/h (o zawartości zw. org. 5,3%) i odpadku B w ilości 1700 kg/h (o zaw. zw. org. 15%) sprawność reaktora wynosiła 97%. Stwierdzono, że pozostałe 3% nie zmienionych związków organicznych nie ma wpływu na zanieczyszczenie atmosfery. Opisaną metodę wprowadzono w życie po porównaniu z innymi trzema metodami (odzyskiwanie zw. organicznych w dod. urządzeniu, recyrkulacja odpadkowych strumieni, spalanie strumieni odpadkowych przez stosowanie dodatkowego paliwa).

73 W 542.973:542.941.7:541.3/4 25 — 3,55

Friedlind L. Ch., Rudniewa K. G., Sułtanow A. S. (Inst. organ. chim. im. N. D. Zielinskowo Akad. Nauk SSSR): **Badania aktywności szkieletowego żelaznego katalizatora w reakcjach uwodornienia.** „Issledowanie aktiwnosti skieletnowo železno-wo katalizatora w rieakcjach gidrirowanija.” Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. chim. Nauk, Nr 3, maj-czerw. 54, s. 511; B5, 5,5 str., 3 wykry., 1 tabl., 5 poz. bibl. — Badano aktywność szkieletowego żelaznego katalizatora w reakcjach uwodornienia. Stwierdzono znaczną aktywność tego katalizatora w reakcjach uwodornienia pod ciśnieniem normalnym, w temp. 200°C. Aktywność omawianego katalizatora w reakcji uwodornienia wiazania etylenowego jest 2–3-krotnie mniejsza od aktywności szkieletowego niklowego katalizatora. Związki zawierające potrójne wiązanie uwodorniają się z nieco mniejszą szybkością niż zawierające wiązanie etylenowe. Jeszcze wolniej zachodzi uwodornienie grupy karbonylowej.

74 W 547.592.2:547.532.542.951:542.973 25 — 3,55

Lebediew N. N. (Mosk. chim.-tiechn. inst. im. D. I. Miendielejewa): **O mechanizmie katalicznego działania chloru glinu. 4. Kinetyka i mechanizm reakcji alkilowania benzenu olefinami.** „O mechanizmie kataliticeskowo diejstwija chłoristowo aluminia. 4. Kinetika i mechanizm rieakcji alkilirowanija bienzoła olefinami.” Ž. obszcz. Chim., t. 24, Nr 10, paźdz. 54, s. 1782; B5, 4,5 str., 2 wykry., 9 poz. bibl. — Szybkość reakcji cykloheksenu z benzenem w obecności chloru glinu jest wielkością niezależną od czasu reakcji i stężenia cykloheksenu, ale wprost proporcjonalną do stężenia chlorowodoru. Czynnikiem alkilującym przy reakcji alkilowania związków aromatycznych olefinami w obecności $AlCl_3$ okazał się chlorek alkilu, powstający na skutek przyłączenia chlorowodoru do olefin.

75 W 66.094.17:66.097.3:66.095.832:547.546 25 — 3,55

Werner J. (General Aniline and Film Corporation, New York): **Aminowanie przez redukcję „Amination by reduction.”** Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 9, wrześ. 54, s. 1800; A4, 1,5 str., 1 fot., 17 poz. bibl. — Omówiono katalityczną redukcję nitroolefin do nasyconych amin i nitroguanidyn do aminoguanidyn.

dyn. Przyznano patent na metodę ciągłej redukcji aromatycznych nitrozwiązków, przy użyciu siarczków metalicznych jako katalizatorów. Opracowano katalityczną redukcję nie mieszających się z wodą polinitrozwiązków w zawieszinie wodnej. Przeprowadzono badania nad aktywnością i reprodukcyjnością działania katalizatorów palladowych na węglu drzewnym. Opracowano nowy, gąbczasty, niepiroforyczny, aktywny katalizator niklowy. Badano warunki różnych redukcji elektrolitycznych. Omówiono różne reakcje redukcji z użyciem chloru cynawego, cynku i alkoholowego roztworu alkaliów, hydrosiarczynu sodowego, wodorków litu i glinu.

II. CHEMIA NIEORGANICZNA

76 G 546.212 25 — 3,55

Gordy W.: **Widmo ultra-hertzowskie pary wodnej.** „Spectre ultraherzien de la vapeur d'eau.” J. Chim. phys. biol., t. 50, Nr 9, wrześ. 53, s. C 114; A4, 2,5 str., 1 wykry., 1 tabl., 21 poz. bibl. — Krytyczny przegląd prac nad budową cząsteczki H_2O na tle wiadomości o budowie HDO i D_2O . Zapowiedź prac autora nad budową związków H_2O^{17} i H_2O^{18} , które podobnie jak studia autora nad H_2S^{32} , H_2S^{33} i H_2S^{34} mają się przyczynić do wyjaśnienia budowy H_2O . Badania widma w zakresie mikrofal 1 mm do 1 m mają równocześnie duże znaczenie dla poznania struktury cząsteczki wody w ciałach stałych.

77 G 661.461 25 — 3,55

Bloch R., Schnerb I., Kaplan D.: **Manipulacja i przechowywanie bromu.** (Pat. amer. 2,670,276). „Manipulation and storage of bromide (USP 2,670,276).” Off. Gaz., t. 679, Nr 4, 23 luty 54, s. 987. (Wyc. patentu). — Przechowywanie bromu w ołowianym zbiorniku w obecności wilgoci oraz substancji redukującej prowadzić może do redukcji bromu na HBr . Dla zapobieżenia korozji zbiornika przez HBr dodaje się do bromu związek zdolny do utlenienia HBr na brom PbO_2 , MnO_2 i sole kwasów tlenobromowych.

III. CHEMIA ORGANICZNA

78 W 542.959.9:546.185—35 25 — 3,55

Uhlig F. (Institut für Organische Chemie der Univ. Leipzig.): **Kwas wielofosforowy nowy środek cyklizacji w preparacie organicznej.** „Polyphosphorsäure-ein neues Cyclisierungsmittel in der präparativen organischen Chemie.” Angew. Chem., t. 66, Nr 15, sierp. 54, s. 435; A4, 2 str., 1 tabl., 17 poz. bibl. — Kwas wielofosforowy znalazł ostatnio szerokie zastosowanie w chemii organicznej jako środek ułatwiający reakcję cyklizacji. Stosowanie go prowadzi do podniesienia wydajności reakcji w porównaniu z takimi środkami jak dotychczas stosowane: $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, H_2SO_4 , H_2F_2 , P_2O_5 , $HCOOH$ — H_3PO_4 , H_2SO_4 — H_3PO_4 . Podano (obszerna tablica) własne doświadczenia autora oraz zestawienie oparte na literaturze nad zastosowaniem i zaletami nowego środka cyklizującego.

79 W 541.515.661.951 66.094.3:661.716.1.3 25 — 3,55

Satterfield Ch. N., Wilson R. E., Stein T. W. i inni. (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.): **Częściowe utlenianie propanu. Rola nadtlenu wodoru. Wydzielenie nadtlenu wodoru z produktów.** „Partial oxidation of propane. The role of hydrogen peroxide. Separation of hydrogen peroxide from the products.” Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 5, maj 54, s. 1001; A4, 9,5 str., 1 rys., 5 wykry., 2 tabl., 40 poz. bibl. — Możliwość przemysłowego otrzymywania nadtlenu wodoru przez częściowe utlenienie węglowodorów stała się bodźcem do badania mechanizmu jego tworzenia się w procesie utleniania propanu. Rezultaty badań wskazują, że reakcją kluczową jest reakcja wolnego rodnika propylowego z tlenem, która może mieć dwójaki przebieg. W jednym przypadku otrzymuje się związek organiczny, zawierający tlen; w drugim — propylen i wolny rodnik nadtlenu wodoru. Rodnik ten reaguje odwrotnie z propanem lub innym węglowodorem, tworząc nadtlenek wodoru i inny wolny rodnik. Stwierdzono, że ze wzrostem tempera-

tury przeważa kierunek drugi, tj. tworzenia się propylenu i wolnego rodnika nadtlenu wodoru. Znaczna ilość nadtlenu wodoru rozkłada się przed opuszczeniem reaktora. Trudność oddzielenia nadtlenu wodoru z produktów komplikuje jego reagowanie na nadtlenu organiczne z samorzutnie wytworzonymi aldehydami. Podano trzy metody wydzielania H_2O_2 z produktów reakcji.

80 W 547.258.11.09:547.295.72.09:547.469.811—462.3.09 25 — 3,55

Związki organo-cynowe. „Organotin compounds.” Chem. Trade J., t. 134, Nr 3493, maj 54, s. 1215; A5, 0,5 str. — Pewne związki organo-cynowe wykazują działanie grzybo- i insektobójcze, jednocześnie znalazły więc zastosowanie w rolnictwie, w farmacji do leków weterynaryjnych, do nasycania tkanin itd. inne związki np. dwulaurylan dwubutylocynowy i maleinian dwubutylocynowy, są w ilościach 2% wagi stosowane jako stabilizatory żywic PCW (gdy chodzi o zachowanie jasnych kolorów); ostatnio również i do tworzyw sztucznych z siarkowymi łańcuchami, oraz jako utrwalacz do farb chlorokauczkowych.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

81 W 545.82:535.82 25 — 3,55

Mc Crone W. (Armour Research Foundation, Chicago, Ill.): **Mikroskopia chemiczna.** „Chemical microscopy.” Anal. Chem., t. 26, Nr 1, stycz. 54, s. 42; A4, 7 str., 412 poz. bibl. — Omówiono bibliografię zagadnienia za okres 1949 — 1952 r. Uwzględniono metody ogólne i zastosowania, wyposażenie pomocnicze, optykę, fotomikrografię, badania krystalograficzne, badania metodą stapiania (na płytce Koflera), mikroskopię fluorescencyjną, w nadfiolecie, w podczerwieni, dyfrakcyjną, jonową, interferencyjną, rentgenowską, telewizyjną, zastosowania w metalografii, biologii, w badaniu powierzchni, włókien i wielkości cząstek.

82 W 545.82:535.343.9 25 — 3,55

Rosenbaum E. J. (Suñ Oil Co., Narwood, Pa.): **Spektrofotometria absorpcyjna w nadfiolecie.** „Ultraviolet absorption spectrophotometry.” Anal. Chem., t. 26, Nr 1, stycz. 54, s. 20; A4, 7 str., 226 poz. bibl. — Omówiono literaturę tematu za okres 1951 — 1953. Uwzględniono zagadnienia ogólne, aparaturę, zastosowania w biologii i farmaceutyce, w analizie nieorganicznej i organicznej.

83 W 535.343.9:545.82 25 — 3,55

Mellon M. G. (Purdue University, Lafayette, Ind.): **Spektrometria absorpcyjna w świetle widzialnym.** „Light absorption spectrometry.” Anal. Chem., t. 26, Nr 1, stycz. 54, s. 2; A4, 9 str., 1 tabl., 483 poz. bibl. — Omówiono bibliografię zagadnienia za okres 1951 — wrzesień 1953. Uwzględniono wyłącznie artykuły bardziej podstawowe. Wyodrębniono chemiczną stronę spektrofotometrii, tj. właściwości układów absorbujących i metody specyficzne, oraz stronę fizyczną, tj. prawa absorpcji, zasady pomiaru i aparaturę. Zastosowania spektrofotometrii podzielono na zastosowania do analizy chemicznej, do klasyfikacji i określania barw.

84 W 545—1:546.3.04 25 — 3,55

Johnson W. C., Yardley J. T. (Hopkin and Williams Ltd.): **Nowe odczynniki na metale — część I.** „Newer reagents for metals-part I.” Chem. Age, t. 70, Nr 1822, 54, s. 1293; A5, 5 str., 14 poz. bibl. — Omówiono ogólne zasady doboru odpowiednich odczynników oraz najważniejsze grupy odczynników. Podano zastosowanie i charakterystykę szeregu pochodnych hydroksyloaminy, nitrozofenoli, pochodnych 1,10-fenantroliny i 2,2-dwupirydyli.

85 W 545.81:543.361.6:631.432.3 25 — 3,55

Shaw W. M. (The University of Tennessee Agricultural Experiment Station, Knoxville, Tenn.): **Kolorymetryczne oznaczanie fluoru w wodach i ekstraktach gleby.** „Colorimetric determination of fluorine in waters and soil extracts.” Anal. Chem., t. 26, Nr 7, lip. 54, s. 1212; A4, 2,5 str., 1 fot., 3 tabl., 20 poz. bibl. — Metoda polega na obserwacji zmian zabarwienia (rozjaśnienie) roztworu, zawierającego barwną lake-cyrkonalizarną, pod wpływem fluorków. Oznaczenie polega na wizualnym porównaniu z serią wzorców, zawierających od 0,2 do 2,0 części fluoru na milion. Podano sposób odbarwiania i usuwania zmętnienia z próbek wody do badania.

86 W 016:543.9:545.84:545.37:577.1 25 — 3,55

Kirk P. L., Duggan E. L. (University of California, Berkeley, Calif.): **Analiza biochemiczna.** „Biochemical analysis.” Anal. Chem., t. 26, Nr 1, stycz. 54, s. 163; A4, 13 str., 534 poz. bibl. — Przegląd bibliografii tematu za okres 1951 — 1953 r. Omówiono metody stosowane do wydzielania, frakcjonowania i przygotowania do analizy (chromatografia, wymiana jonów, elektroforeza), oraz metody oznaczania — absorpcyjometryczne, różne chemiczne i aparaturowe.

87 W 544—1:545—1:546.3.04 25 — 3,55

Johnson W. C., Yardley J. T. (Hopkin and Williams, Ltd): **Nowe odczynniki na metale — część II.** „Newer reagents for metals-part II.” Chem. Age, t. 70, Nr 1823, 54, s. 1349; A5, 5,5 str., 18 poz. bibl. — Omówiono dalsze grupy odczynników na metale, a mianowicie: ditizon i jego pochodne, odczynniki dla arsenu, aluminon, magnezon, pochodne kwasu etylenodwumianoczworoocowego. Podano ogólną ocenę krytyczną osiągnięć analityki w dziedzinie wykrywania i oznaczania metali w ostatnich latach.

88 W 016:545.83:543.842/846:543.848/849:547.024 25 — 3,55

Ogg C. L. (Eastern Regional Research Laboratory, Philadelphia, Pa.): **Mikrochemia organiczna.** „Organic microchemistry.” Anal. Chem., t. 26, Nr 1, stycz. 54, s. 116; A4, 5,5 str., 194 poz. bibl. — Podano przegląd bibliografii z okresu 1952 — 1953 r. z zakresu mikroanalizy organicznej. Uwzględniono oznaczenie tlenu, węgla i wodoru, azotu, siarki, chlorowców, innych pierwiastków, analizę grup funkcyjnych i aparaturę specjalną.

89 W 545.71 25 — 3,55

Zastosowanie błon mydlanych w analizie gazowej. „Use of soap films in gas analysis.” Chem. Age, t. 70, Nr 1813, 54, s. 829; A5, 4 str., 13 poz. bibl. — Dokonano krytyki sposobu analizowania mieszanin gazowych (CO_2 , CH_4 , CO , O_2 , N_2 , H_2 , węglowodory nienasycone). Za pomocą aparatu Gooderham'a, opisanego po raz pierwszy w czasopiśmie J.S.C.I., 1940, t. 59, Nr 1. W aparacie zastosowano zasadę kolejnego pochłaniania poszczególnych składników mieszaniny i odczytywania pozostale objętości w kolejnych, umieszczonych za pochłaniaczami, gazomierzach, których działanie opiera się na stosowaniu błon mydlanych. Od czasu wynalezienia aparatu autor dokonał szeregu ulepszeń; obecnie aparat jest wytwarzany fabrycznie i zaczyna być stosowany w przemyśle gazowym i naftowym. W Brytanii oraz innych krajów (m.in. ZSRR, Holandia, Australia). Zalety tego aparatu są bardzo duże: krótki czas analizy, wyniki są dokładne i powtarzalne, zgodność do 0,1%, możliwość błędów bardzo mała, aparat łatwy do obsługi.

90 W 016:543.846 25 — 3,55

Bradstreet R. B. (The Bradstreet Laboratories, Inc. Hillside, N. J.): **Metoda Kjeldahla dla azotu organicznego.** „Kjeldahl method for organic nitrogen.” Anal. Chem., t. 26, Nr 1, stycz. 54, s. 185; A4, 3 str., 1 tabl., 73 poz. bibl. — Omówiono publikacje na temat metody Kjeldahla, które ukazały się w okresie od 1939 r. do 1953 r. Wyodrębniono mineralizację, i oznaczanie amoniaku, zastosowanie metody do bardziej złożonych postaci azotu w związkach.

VII TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII C. Masy plastyczne. Guma.

91 W 679.57.p.678.7:66.092 60 — 3,55

Frisch H. L., Stannett V. T.: **Termiczna degradacja polimerów podczas kształtowania.** „Thermal degradation of polymers during moulding.” Plastics, t. 19, Nr 200, marz. 54, s. 94; A4, 2 str., 2 wykr., 1 tabl. — Podano wywód matematyczny na degradację polimerów, jakiej podlega tworzywo podczas wielokrotnej obróbki cieplnej. Wyprowadzono wzór na ilość zdegradowanego materiału w zależności od ilości cykli formowania i czasu ogrzewania. Wykazano, że ilość zdegradowanego materiału w jednej szarży zależy tylko od ilości materiału uprzednio ogrzewanego (pozostałość w maszynie) i od kinetyki reakcji termicznej degradacji badanej bez dostępu powietrza.

92 W 679.5—416:p.678.073:679.5.029.4 60 — 3,55
:p.678.029.43:621.791.76

Stanley E. C., Stilton H. R.: **Postępy w dziedzinie zgrzewania plastycznych folii**. „Progress in plastics sheet welding”. Plastics, t. 19, Nr 200, marz. 54, s. 72; A4, 4 str., 12 fot., 2 rys. — Opisano metodę zgrzewania folii z termoplastycznych tworzyw za pomocą prądu wysokiej częstotliwości. Podano szczegółowy zakres stosowania tej metody (do ubrań ochronnych, nieprzemakalnych, galanterii, zabawek, produkcji niektórych części samochodowych i in.). Opisano dwa typy, a mianowicie aparat o długiej elektrodzie, na której otrzymuje się ciągle rury i aparat o małych elektrodach do zgrzewania „punktowego”. Podano opis dużej spawarki i zasilającego ją generatora. Opisano dokładnie budowę elektrod, noży tnących i wzorników. Opisano budowę i zalety zgrzewarki łącząco-tnącej, która jednocześnie kraje, szyje i wytłacza desenie na folii. Podano sposób łączenia folii w trzech płaszczyznach.

93 W 679.574.132—415:p. 678.746.22—19—415
:678.141.5:p.678.43—19—415 60 — 3,55

Wytłaczane arkusze z polistyrenu, modyfikowanego kauczukiem. „Extruded rubber-modified polystyrene sheet.” Brit. Plastics, t. 26, Nr 295, grud. 53, s. 462; A4, 3 str., 9 fot., 2 tabl. — Podano sposoby formowania, własności i zastosowania arkuszy, wytłaczanych z mieszaniny polistyrenu z kauczukiem. Tworzywo to posiada wysoką udarność i dobrą wytrzymałość cieplną, lecz jest mało wytrzymałe na rozciąganie. Cienkie arkusze są prawie przezroczyste. Mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle lotniczym, samochodowym, meblarskim, do wyrobu urządzeń oświetleniowych i opakowań. Metody formowania są analogiczne do normalnie stosowanych przy kształtowaniu arkuszy termoplastycznych.

94 W 679.5.023.8:p.678.073:p.678.023.7:66.083.4 60 — 3,55

Sauter P.A.: **Formowanie próżniowe**. „Production by vacuum forming.” Plastics t. 19, Nr 200, marz. 54, s. 99; A4, 3 str., 6 fot. — Opisano zasadę próżniowego formowania termoplastów. Podano zalety tej metody, z których najważniejszą jest możliwość otrzymywania przedmiotów o dużej powierzchni i niski koszt urządzenia. Opisano technologię procesu i jego parametry w zależności od kształtowanego materiału, dzieląc tworzywa na sztywne i plastyczne. Podano przykłady kształtowania plastifikowanego polichlorku winylu. Opisano budowę całej aparatury ze szczegółowym uwzględnieniem budowy i materiału form (gips, drewno). Opisano sposób dobierania wszystkich parametrów procesu w zależności od kształtowanego tworzywa. Podano opis mechanizacji niektórych procesów i kontroli produkcji z uwzględnieniem sposobu zdejmowania kształtek z formy. Przeprowadzono porównanie między formowaniem próżniowym termoplastów, a formowaniem za pomocą wtrysku.

95 W 679.577.2:p.678.675:679.5.023.8:p.678.027.3 60 — 3,55

Halls E. E.: **Wytłaczanie nylonu**. „Nylon extrusions.” Plastics, t. 19, Nr 198, stycz. 54, s. 26; A4, 2 str., 1 tabl. — Opis własności nylonu. Wyjaśniono trudności prasowania i walcowania. Wysoka temperatura mięknienia. Podano cechy charakterystyczne — powolne utlenienie w temp. 150, zabarwienie, wzrost udarności oraz spadek wytrzymałości na rozciąganie ze wzrostem temperatury. Jest niełamiwy, łatwy do obróbki mechanicznej. Opisano zachowanie się nylonu w atmosferze o różnym stopniu wilgotności. Podano zakres zastosowania. Badano rozszerzalność tworzywa w czasie wytłaczania w zależności od wilgotności powietrza. Stwierdzono dobrą przyczepność nylonu do stali i brązu.

96 Ł 547.458.82:539.37:679.56 32 — 3,55

Kozłowski P. W., Russkova E. F.: **Wpływ substancji niskocząsteczkowych na odkształcenie nitrocelulozy w szerokim zakresie temperatur**. „Wlijanje niskomolekularnych wieszczeń na dieformaciju nitrocelulozy w szirokom interwale tiempieratur.” Dokl. Akad. Nauk SSSR, t. 95, Nr 3, 1954, s. 583; B5, 3,5 str., 4 wyk., 4 poz. bibl. — Badano zależność odkształcenia mechanicznego płytek pod obciążeniem przy zmianach temperatury w granicach 20 — 120°. Płytki sporządzano z nitrocelulozy z dodatkiem różnych ilości niskocząsteczkowych plastifikatorów jak kamfora, ftalan dwubutyłowy, olej rycynowy, stearynian butylu i bez nich. Dwa pierwsze wywoływały silne obniżenie wytrzymałości, dwa ostatnie — znikome.

97 Ł 677.47:338 32 — 3,55

Rogowin Z. A.: **Nowe kierunki w produkcji i zastosowaniu włókien syntetycznych**. „Nowoje w proizvodstwie i ispolzowanii sintietičeskich wołokon.” Usp. Chim., t. 23, Nr 3, 1954, s. 295; B5, 18,5 str., 1 rys., 12 wyk., 10 tabl., 23 poz. bibl. — Poddano wnikliwej analizie: 1. Nowe metody regulacji i modyfikacji własności polimerów (nowe osiągnięcia w dziedzinie kopolimeryzacji, modyfikacji powierzchni itp.) 2. Nowe typy włókien syntetycznych — winion N, dynel, fibrowil, termowil, kuralon. Wskazano na możliwości usunięcia szeregu wad włókien syntetycznych przez dobór mieszanek tych włókien przy przerobie. Podkreślono brak opracowań na temat preparacji i klejenia włókien syntetycznych.

98 Ł 677.46:536.7 32 — 3,55

Wakeham H., Harrow W. F.: **Termodynamika rozciągania włókien celulozowych**. „Thermodynamics of stretching cellulosic fibers.” Text. Res. J., t. 23, Nr 8, 1953, s. 593; B5, 2 str., 1 tabl., 10 poz. bibl. — W oparciu o termodynamiczne równanie na siłę powodującą rozciąganie włókna (w zakresie odkształceń sprężystych) przeprowadzono doświadczenia na bawełnie i jedwabiu wiskozowym. W doświadczeniach tych określono przy stałym wydłużeniu zmianę siły, powodującej rozciąganie wraz z temperaturą. Stwierdzono, że tak wyznaczony współczynnik temperatury siły jest dla obu włókien ujemny oraz, że zmiany energii wewnętrznej z długością włókna wiskozowego znacznie przestają zmiany entropii, podczas gdy dla bawełny oba te współczynniki są zbliżone.

99 Ł 677.46:677.47:531.43:542.2 32 — 3,55

Hood B. G.: **Badanie tarcia włókien pod różnymi naprężeniami**. „Investigation of the frictional properties of textile fibers under variable fiber stress.” Text. Res. J., t. 23, Nr 7, 1954, s. 495; B5, 10 szt., 1 fot., 4 rys., 11 wyk., 3 poz. bibl. — Opisano prosty aparat do badania tarcia między włóknami. Zasada pomiaru polega na tym, że dwie nitki jednakowo obciążone skreca się i jednocześnie przesuwają względem siebie. Odczytuje się tę ilość skrętów, powyżej której nitki przestają się wzajem przesuwać. Podano wzór na obliczenie z otrzymanych wielkości, współczynnika tarcia. Podano sposób przygotowania próbek i przeprowadzenia pomiaru. Wykonano szereg pomiarów tarcia między włóknami w zależności od naprężenia dla szeregu włókien naturalnych i sztucznych.

100 Ł 679.577.2:541.41 32 — 3,55

Korszak W. W., Frunze T. M.: **Reakcje wymiany między makrocząsteczkami poliamidów**. „Ob obmiennych reakcijach między makromolekulami poliamidow.” Dokl. Akad. Nauk SSSR, t. 97, Nr 4, 1954, s. 675; B5, 3,5 str. 12 poz. bibl. — Przez ogrzewanie różnych poliamidów w specjalnych warunkach otrzymywano produkt fazowo jednorodny. Produkt ten jest mieszanym polamidem, w którym występują proporcjonalnie składniki wyjściowe. Polimer taki, powstający wskutek reakcji wymiany między poszczególnymi ogniwami różnych poliamidów, może być też otrzymany z odpowiednich monomerów.

101 W 679.579:545 32 — 3,55

Tierientiev A. P., Buckus I. F., Jaszunskij W. G.: **Oznaczanie akrylonitrylu za pomocą reakcji cyjanoetylowania**. „Opriedielenje akriłonitriła pri pomoszczii reakcii cjanetilirowanija.” Ž. anal. Chim., t. 9, Nr 3, 1954, s. 162; B5, 3,5 str., 1 rys., 1 tabl., 11 poz. bibl. — Omówiono dotychczasowe metody oznaczania akrylonitrylu. Opisano nową metodę oznaczania, przy użyciu glikokolu. Podano schemat aparatury, sposób przeprowadzania analizy. Dokładność metody wynosi $\pm 1\%$.

VII D. Półprodukty i barwniki.

102 W 662.766.4:665.511:66.092.14 25 — 3,55

Bogart M. J. P., Dodd R. H. The Lummus Co., New York: **Ostatnie osiągnięcia w produkcji acetyleny metodą Wulffa**. **Nowe wyliczenia wykazują zmniejszenie kosztów produkcji acetyleny przy krakingu jednorazowym gazu ziemnego**. „Recent developments in Wulff acetylene. Revised calculations show lower costs for acetylene. Revised calculations show lower costs for acetylene produced by once-through cracking of natural gas.” Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 7, lip. 54, s. 372; A4, 4 str., 1 fot., 1 rys., 2 wyk., 3 tabl., 12 poz. bibl. — Proces Wulffa polega na pirolizie węglowodorów (przeważnie

propanu lub metanu, również n-butanu i etanu) do acetyleny. W celu skrócenia czasu przebywania gazów w reaktorach (para reaktorów pracuje cyklicznie: jeden się nagrzewa, drugi pracuje) stosuje się próżnię i rozcieńczenie parą wodną. Normalny proces Wulffa stosuje zawracanie gazów nieprzereagowanych. Nowy system, oparty na jednorazowym przejściu gazów przez reaktory, opłaca się, gdyż istnieje dodatkowe zużycie odpadkowych gazów palnych.

103 W 66.095.81:662.231.21:662.232.11: 25 — 3,55
:662.236.7:662.237.5

De C. Crater W. (Hercules Powder Co., Wilmington, Del): **Nitrowanie**. „Nitration.” Industr. Engng. Chem., t. 46, Nr 9, wrześ. 54, s. 1861; A4, 2 str., 26 poz. bibl. — Nitrowanie jako proces podstawowy inżynierii chemicznej w latach 1953 i 1954. Nadal aktualne są badania nad ciągłym procesem nitrowania. W USA uruchomiono dwa nowe zakłady, produkujące nitroglicerynę, oraz zakład, produkujący nitrobenzen. Opracowano ciągły sposób nitrowania celulozy. Prowadzone są badania nad nitrowaniem amin w celu otrzymania ich nitropochodnych oraz nad produkcją nitroparafiny.

VII H. Środki lecznicze.

104 W 668.317.8:771.5:615.412.8 25 — 3,55

Williams A. E.: **Żelatyna: otrzymywanie i własności**. „Gelatin: preparation and properties.” Chem. Age, t. 70, Nr 1813, 54, s. 835; A5, 5 str., 1 rys. 2 fot., 9 poz. bibl. — Podano przegląd technologii procesu otrzymywania żelatyny, poczynając od surowca, tj. kości zwierzęcych, aż do wykańczania gotowego produktu. Szczególnie dokładnie omówiono wysokogatunkowe rodzaje żelatyny, tj. żelatynę fotograficzną i żelatynę do wyrobu kapsulek dla celów farmaceutycznych. Badano lepkość żelatyny i jakość tworzonego przez nią żelu.

IX. APARATURA

A. Aparatura Laboratoryjna

105 G 621.646.4 25 — 3,55

Tucker S. H. (The University, Glasgow): **Rtęciowy zawór bezpieczeństwa**. „A mercure-pressure safety valve.” Analyst, t. 79, Nr 934, stycz. 54, s. 55; B5, 1 str., 1 rys., 1 poz. bibl. — Opis i szkic szklanego, rtęciowego zaworu bezpieczeństwa ze szlifem, zabezpieczającego przed nadciśnieniem. Zawór jest tak zbudowany, by w razie powstania w naczyniu podciśnienia, rtęć nie przelała się do naczynia.

106 W 535.375.5 25 — 3,55

Jentzsch D. (Dresden): **Nowa aparatura do otrzymywania widm ramanowskich**. „Eine neue Apparatur zur Aufnahme von Raman-spektren.” Chem. Techn., t. 6, Nr 7, lip. 54, s. 384; A4, 4,5 str., 6 fot., 2 poz. bibl. — Opisano aparaturę składającą się z rozdzielniczy szafkowej, z szafki komorowej oraz t.zw. uniwersalnej komory wielokrotnej. Dzięki współdziałaniu poszczególnych części możliwa jest automatyczna kontrola i prosta obsługa aparatury przy zastosowaniu efektu Ramana do różnych problemów przemysłowych.

IX. B. Aparatura pomiarowa

107 G 545.33 25 — 3,55

Lewis J. A., Overton K. C.: **Automatyczna rejestracja stężenia jonów w przepływającym roztworze**. „Automatic recording

of ion concentration in flowing solution.” Analyst, t. 79, Nr 938, maj 54, s. 293; B5, 5 str., 3 rys., 1 wyk., 1 tabl., 5 poz. bibl. — Aparat pozwalający na ciągłą rejestrację stężenia przepływających roztworów jonów metalicznych, które dają wyraźne fale polarograficzne. Aparat składa się z dwu polarografów i może być zastosowany jako normalny polarograf oraz w polarografii różnicowej i pochodnej.

IX C. Aparatura Fabryczna

108 W 66.071.8:66.074.2:66.074.511:66.074.8:66.084 25 — 3,55

Lapple O. E. (Ohio State University, Columbus): **Podstawy oddzielania pyłów i mgieł**. „Elements of dust and mist collection.” Chem. Engn. Progr., t. 50, Nr 6, czerw. 54, s. 283; A4, 5 str., 6 fot., 2 tabl., 12 poz. bibl. — Omówiono główne urządzenia do oczyszczania gazów: komory osadzeniowe, urządzenia bezwładnościowe (oddzielacze mechaniczne i uderzeniowe, cyklony), aparaty z wypełnieniem, skrubery, filtry elektryczne, oraz urządzenia oparte na zjawiskach cieplnych i falach dźwiękowych. Podstawy wyboru typu urządzenia i zasady projektowania. Poruszono zagadnienia wymiaru i stężenia cząstek oraz sprawności urządzeń.

109 W 66.023:66.061.5:546.79 25 — 3,55

Davis M. W., Jr., Hicks Th. E., Vermeulen Th. (University of California, Berkeley, California): **Mieszalnik-osadnik, aparatura ekstrakcyjna**. „Mixer — settler, extraction equipment.” Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 4, kw. 54, s. 188; A4, 10 str., 8 fot., 26 rys., 1 tabl., 13 poz. bibl. — Przegląd ekstraktorów typu mieszalnik-osadnik, nadających się do układów zawierających roztwory metali ciężkich. Zestawienie obejmuje 6 typów aparatów pionowych kolumnowych i 6 typów aparatów poziomych. Opisano typ ekstraktora poziomego przeciwprądowego, opracowanego specjalnie do rozdzielu substancji radioaktywnych. Wyposażenie dodatkowe składa się wyłącznie z przyrządu kontrolującego poziom międzyfazowy.

110 W 66.048.37:621—52.658.56:681.17 25 — 3,55

Kundt W. (Böhlen): **Regulacja kolumn destylacyjnych**. „Die Regelung von Destillationskolonnen.” Chem. Techn., t. 6, Nr 10, paźdz. 54, s. 533; A4, 7,5 str., 11 rys., 3 wyk., 30 poz. bibl. — W pracy omówiono praktykę, doświadczenia i postępy szczególnie w regulacji kolumn do destylacji smoły i benzyny w procesie uwodorniania. Praca ogranicza się do opisu regulacji kolumn destylacyjnych, nie uwzględniając techniki pomiarowo-regulacyjnej pozostałych części instalacji destylacyjnej. Bliżej omówiono sposób regulacji, który w ostatnim dziesięcioleciu zyskał duże znaczenie w procesie uwodorniania i dziś jeszcze nie stracił na ważności.

IX D. Materiały Konstrukcyjne

111 W 669.71:66.023 25 — 3,55

Glin w fabryce chemicznej. „Aluminium in chemical plant.” Chem. Trade J. t. 134, Nr 3499, czerw. 54, s. 1585; A5, 1,5 str. — Omówiono stosowanie glinu metalicznego i jego stopów jako tworzywa do budowy aparatury chemicznej. Np. wszelkiego rodzaju zbiorniki, elementy wypełniające rurociągi, mieszalniki, izolacja termiczna wież i rur itd. Wyliczono artykuły chemiczne do produkcji których stosuje się aparaturę aluminiową.



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.

Kleje obuwnicze

W nr 11(1954) „Przeglądu Skórzanego” F. Gebauer podaje wiadomości ogólne o klejach, charakterystykę poszczególnych ich rodzajów oraz klasyfikację klejów obuwniczych i ich zastosowanie.

Garbowanie przy użyciu związków krzemu

W artykule pod powyższym tytułem („Przegląd Skórzany” nr 12 — 1954) J. Dzierżawski podaje wyniki badań w kierunku zastąpienia przy garbowaniu soli chromowych przez związki krzemu.

Cyjanowodor

W nr 12 (grudzień) 1954 r. czasopisma „Ochrona Pracy” umieszczono II część pracy A. Sentek i M. Orlewskiej pod powyższym tytułem. Praca podaje dane dotyczące toksycznego działania cyjanowodoru na organizm ludzki z uwzględnieniem różnych stężeń oraz dróg, którymi może nastąpić zatrucie. Omówiono również sposoby ratowania zatrutych oraz skuteczność środków farmakologicznych.

Zatrucie cyjankiem sodu

W wymienionym wyżej nr 12 „Ochrony Pracy” omówiono śmiertelny wypadek zatrucia cyjankiem sodu przy hartowaniu metali.

Pierwiastki śladowe w popiołach rop polskich

W komunikacie w Biuletynie Instytutu Naftowego przy zeszycie 12 (grudzień) 1954 r. czasopisma „Nafta” J. Głogoczowski zdaje sprawę z dotychczasowych wyników badań nad zawartością pierwiastków śladowych w polskich ropach naftowych.

Koksownictwo i Gazownictwo

A. Szpilewicz w artykule pod powyższym tytułem („Przegląd Górniczy” nr 12 z r. 1954) daje krótki przegląd chemicznej przeróbki węgla w okresie międzywojennym, zatrzymując się trochę dłużej na osiągnięciach w tej dziedzinie w okresie po wyzwoleniu.

Włókno szklane

Artykuł pod powyższym tytułem napisany przez Z. Bielawskiego i A. Zawadzkiego ukazał się w zeszycie 6 (listopad—grudzień) r. 1954 czasopisma „Przemysł Włókienniczy”. Omówiono metody otrzymywania, własności, przeróbkę i zastosowanie waty i tekstylnych włókien szklanych.

Z doświadczeń wychowawczych w nauczaniu chemii

Czasopismo „Szkoła Zawodowa” nr 2 (styczeń) z 1955 J. Hankiewicz w artykule na ten temat podaje zebrane przez siebie doświadczenia i poglądy na sposób nauczania chemii w technikum.

Aktywowanie gipsem granulowanych żużli wielkopieczowych Biuletyn Instytutu Przemysłu Szkła i Ceramiki (dodatek do czasopisma „Cement—Wapno—Gips” nr 12 — 1954) przynosi sprawozdanie z badań na ten temat I. Ahrends. Wyniki wydają się wskazywać na możliwość otrzymania dla budownictwa nowego spoiwa mogącego w wielu wypadkach zastąpić cement portlandzki.

Alkalia w cemencie portlandzkim

C. Harańczyk w artykule pod powyższym tytułem w nr 1 (styczeń) r. 1955 czasopisma „Cement—Wapno—Gips” zwraca uwagę, że uważane w cemencie za składnik niepożądany

pierwiastki alkaliczne mogą być ewentualnym źródłem ubocznej produkcji soli potasowych.

Planowanie wewnątrzzakładowe w dziale głównego mechanika przedsiębiorstwa przemysłu chemicznego

W nr 1 (styczeń) 1955 r. czasopisma „Ekonomika i Organizacja Pracy” T. Nowakowska i M. Nowakowski szczegółowo omawiają zagadnienie planowania wewnątrzzakładowego w przemyśle chemicznym z uwzględnieniem opracowania planów rocznych, kwartalnych i miesięcznych.

Analiza osadów powstających w rurociągach gazowych

W nr 1 (styczeń) z r. 1955 czasopisma „Gaz, Woda i Technika Sanitarna” w artykule pod powyższym tytułem T. Pawlikowski i współautorzy omawiają przyczyny i przebieg powstawania osadów w gazociągach oraz ich korodujące działanie. Na zasadzie wyników prac własnych podano sposoby zwalczania i wykrywania osadów, a także wnioski odnośnie zapobiegania ich powstawaniu. W styczniowym (1955) zeszycie tegoż czasopisma ci sami autorzy podają sposoby wykrywania i zwalczania tych osadów na podstawie szeregu własnych analiz chemicznych kilkunastu osadów wydobytych z rurociągów gazowych różnych naszych miast.

Kalkulacja kosztów własnych smoły i produktów ubocznych w gazownictwie

W artykule pod takim tytułem B. Sperski i Z. Żabiński w nr 2(1955) czasopisma „Gaz, Woda i Technika Sanitarna” próbują znaleźć właściwą podstawę dla kalkulacji smoły oraz produktów ubocznych otrzymywanych w gazownictwie, a nie używanych jako paliwo, jak: amoniak, masa pogazowa, w przyszłości ewentualnie — fenol.

Kazeina do wytwarzania sztucznych włókien

Otrzymywanie i własności kazeiny włókienniczej oraz metody analityczne i warunki jakości surowca na włókna sztuczne omówione zostały w artykule W. Wrońskiego w czasopiśmie „Przemysł Włókienniczy” nr 1 (styczeń—luty) 1955.

Drukowanie tkanin barwnikami siarkowymi

W tym samym zeszycie „Przemysłu Włókienniczego” w notatce pt. „Druk bezpośredni barwnikami siarkowymi przy użyciu chlorohydryny etylenu” J. Majzner i inni omawiają metodę druku barwnikami siarkowymi przy użyciu chlorohydryny etylenu jako środka wiążącego jony S⁻² w celu zabezpieczenia wałów drukarskich przed czernieniem.

Wyodrębnianie i frakcjonowanie kwasów lignosulfonowych zawartych w ługach posiarzynowych

J. Gańczarczyk podaje w artykule w nr 1(1955) czasopisma „Przegląd Papierniczy” metody wyodrębniania kwasów lignosulfonowych z ługów posiarzynowych oraz metody rozdzielania ich na szereg frakcji. W nr 2(1955) tegoż czasopisma ten sam autor podaje oznaczanie zawartości kwasów lignosulfonowych w ługach posiarzynowych i ich roztworach.

W Kędzierzynie — za progiem wielkiej chemii

Pod takim tytułem umieszczono w czasopiśmie „Życie Gospodarcze” (nr 4 1955) reportaż napisany przez T. Gorzkowskiego.

Ochrona przed szkodliwym działaniem promieniowania

Czasopismo „Ochrona Pracy” przynosi w nr 1(1955) artykuł W. Pieślaka pt. „Zabezpieczenia przed promieniami w przemysłowych laboratoriach radiologicznych”, a w nr 2(1955) — pracę M. Mosura pt. „Próby biologicznej ochrony przed szkodliwym działaniem promieniowania jonizującego”.

Przegląd Techniczny — organ główny Naczelnej Organizacji Technicznej — Nr 1/55 zawiera następujące artykuły:

- Dwa kierunki — naprzód i wstecz — w technice światowej — inż. J. Skrzekot.
- Realizacja projektów wynalazców i racjonalizatorów źródłem stałego wzrostu o doskonalenie produkcji — I Karasiewicz.
- Wymiana doświadczeń międzynarodowych w zakresie postępu technicznego w budownictwie — inż. S. Bartosiewicz, mgr T. Topolnicki.
- Więcej inicjatywy i troski o produkcję uboczną — mgr A. Fonar, F. Kobyłecki.
- Rozwój grzejnictwa elektrycznego — dr inż. T. Schwartz.

- Zagadnienie wyposażenia maszynowego kopalń odkrywkowych i robót ziemnych budownictwa — inż. J. Kolondowski.
 - Przemysł rolno-spożywczy w Polsce Ludowej — inż. A. Dworzecki.
 - Jeszcze o konferencji oszczędzania energii elektrycznej — inż. T. Klarner.
- Oprócz tego zeszyt zawiera: Nowiny techniczne z prasy zagranicznej. — Wolną Trybunę. — Sprawy organizacyjne NOT i stowarzyszeń. Krytykę i bibliografię. Kronikę. — Biuletyn CIDNT. — Przegląd Dokumentacyjny Zagadnień Dokumentacji. Przegląd Dokumentacyjny Metrologii.

K O N K U R S

na najlepszą pracę omawiającą ekonomiczne skutki wprowadzania i stosowania norm

I. CEL KONKURSU

Celem konkursu jest:

1. popularyzacja i propaganda normalizacji,
2. zebranie materiałów rzeczowych dotyczących ekonomicznych skutków norm,
3. zapoczątkowanie badań nad metodami określania skutków stosowania norm.

II. TREŚĆ PRACY KONKURSOWEJ

Ogólne omówienie stosowania norm w zakładzie. Ilość i zakres stosowanych norm.

Analiza kosztów produkcji przed normalizacją oraz produkcji znormalizowanej. Omówienie wpływu normalizacji na koszty materiałowe, narzędzi i innych pomocy, koszty robocizny i kontroli.

Omówienie ewentualnych kosztów opracowania normy i kosztów poniesionych wskutek zmian w organizacji, wyposażeniu i produkcji zakładu, spowodowanych wprowadzeniem normy.

Analiza bezpośrednich efektów technicznych i ekonomicznych oraz pośredniego wpływu norm na inne odcinki życia gospodarczego.

Pozostawia się zupełną dowolność metod analizy (opisy, obliczenia, wykresy, zestawienie).

III. WARUNKI KONKURSU

1. Uczestnictwo w konkursie nie jest niczym ograniczone. Jest rzeczą pożądaną aby w konkursie wypowiedzieli się, poza normalizatorami, pracownicy bezpośrednio zatrudnieni w produkcji w różnych specjalnościach, pracownicy kontroli technicznej, biur konstrukcyjnych, kalkulatorzy kosztów własnych, ekonomiści.
2. Pracę należy nadesłać w formie maszynopisu formatu A4 w objętości od 2 do 20 stron. Forma ujęcia dowolna — według uznania autora (artykuł, notatka, sprawozdanie).
3. Prawa do prac zgłoszonych na konkursie. Redakcja „Normalizacji” zastrzega sobie prawo pierwodruku wszystkich prac konkursowych do końca 1956 r. Prace drukowane honorowane będą według obowiązujących stawek.

IV. ORGANIZACJA KONKURSU

1. **Organizatorzy:** konkurs jest zorganizowany przez Polski Komitet Normalizacyjny i Naczelną Organizację Techniczną.
2. **Terminy:**
 - a) prace konkursowe należy nadsyłać do dnia 15 października 1955 r.
 - b) rozstrzygnięcie konkursu nastąpi w listopadzie 1955 r., wyniki konkursu ogłoszone będą w miesięczniku „Normalizacja” i w czasopismach branżowych NOT.
3. **Sposób oceny prac konkursowych:** Oceny prac konkursowych dokona jury powołane przez Polski Komitet Normalizacyjny i Naczelną Organizację Techniczną.
4. **Sposób nadsyłania prac.** Prace powinny być przesyłane w kopercie adresowanej jak następuje: Polski Komitet Normalizacyjny, Redakcja „Normalizacji”, Warszawa, ul. Św. Krzyska 20/22. „Konkurs na najlepszą pracę o ekonomicznych skutkach stosowania norm”. Na odwrocie koperty powinno być podane godło wysyłającego pracę. W kopercie, obok pracy konkursowej podpisanej godłem, powinna znajdować się druga, zalakowana koperta zawierająca nazwisko i adres osoby zgłaszającej pracę.

V. NAGRODY

Ustalono następujące nagrody konkursowe:

- 1 nagroda I — zł 2.000.—
- 2 nagrody II po zł 1.500.—
- 3 nagrody III po zł 1.000.—
- 5 wyróżnień w postaci rocznej bezpłatnej prenumeraty miesięcznika „Normalizacja”.