

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (29) VI

NR 6

CZERWIEC 1950



TREŚĆ:

T. Zamoyski — Rozwój przemysłu chemicznego w Polsce a udział kapitału zagranicznego	309	Str. J. Ciborowski — O przenoszeniu masy przy suszeniu i nawilżaniu gazów	343
A. Krauze — Własności katalityczne rdzy	318	J. Sznajder — Aparat do dozowania małych ilości gazu , , ,	354
W. Hennel — Cykl nieorganiczny w technologii sztucznego jedwabiu	323	PRZEGLĄD PIŚMIENICTWA	356
S. Chudzyński — Laboratoryjne otrzymywanie ketenu , ,	330	ZE ŚWIATA	
St. Niewiadomski i K. Wieczffiński—Kilka uwag o baterii wyparnej przeciwprądowej	333	Wpływ procesów przepływu ciepła i substancji na szybkość reakcji kontaktowych	362
K. Palion — Kierunek postępu technicznego w przemyśle chemicznym	337	Mikrochemiczna metoda wykrywania chloranów i kwasu chlorowego	364
BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ		Rozwój węgierskiego przemysłu chemicznego	367
W. Polackowa i N. Porowska — Kwas 3-indolilomastowy	340	Systematyka katalizatorów mieszanych	368
		Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ	
		PRZEGLĄD PRASY ZAGRANICZNEJ	

ORGAN STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
W POLSCE I CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

NAKŁADEM NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Замойский — Развитие польской химпро- мышленности до 1939 г.	309
А. Краузе — Каталитические свойства ржав- чины	318
В. Хенель — Неорганический цикл в техно- логии искусственного шелка	323
С. Худзинский — Лабораторное получение кетена	330
Ст. Невядомский и К. Вечфинский — Замет- ки о испарительной батарее действующей против тока	333
К. Палион — Направление технического про- гресса в химпромышленности	337

БЮЛЛЕТЕНЬ ГЛАВНОГО ИНСТИТУТА ПРОМЫШЛЕННОЙ ХИМИИ

В. Полячкова и Н. Поровская — 3-индолило- масляная кислота	340
Я. Циборовский и К. Тушинский — О пере- мещении массы во время высушивания и увлаживания газов	343
Г. Шнайдер — Аппарат для дозирования ма- лых количеств газа	354
БИБЛИОГРАФИЯ	356

ЗА РУБЕЖОМ

С. С. С. Р.
Чехословакия
Венгрия
Греция

ИЗ НОВЫХ КНИГ

ОБЗОР ТЕХНИЧЕСКОЙ ПЕЧАТИ

CONTENTS

Chemical Industry in Poland until 1939 — by T, Zamoyski	P, 309
Catalytic Properties of Iron-Rust—by A. Krause	318
Some Aspect of Rayon Technology—by W. Hen- nel	323
Laboratory Preparation of Ketene — by S. Chu- dzyński	330
A Note on Anti-Current Batery for Concentra- tion of Liquids — by St. Niewiadomski and K. Wiczffiński	333
Direction of Technical Progress in Chemical In- dustry — by K. Palion	337

BULLETIN OF THE CENTRAL INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRIAL RESEARCH

3 Indol-Butyric Acid — by W. Polaczkowa and N. Porowska	340
Mass-Traisfer in Drying and Humidifying Pro- cess of Gases — by J. Ciborowski and K. Tuszyński	343
Apparatus for Dosing out Gas in Small Por- tions — by J. Sznajder	354
BIBLIOGRAPHY	356

FROM THE WORLD

U S S R
Czechoslovakia
Hungary
Greece (Athenae)

BOOK REVIEW

FOREIGN TECHNICAL PRESS REVIEW

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
W POLSCE I CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ROK (29) VI

CZERWIEC 1950

Nr 6



Rozwój przemysłu chemicznego w Polsce a udział kapitału zagranicznego

(materiały do prac I Kongresu Nauki Polskiej)

T. Zamoyski

Streszczenie

Warunki rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce przed I wojną światową i w okresie międzywojennym. Udział kapitału zagranicznego i jego wpływ na przemysł chemiczny w Polsce, ze szczególnym uwzględnieniem produkcji sody, kwasu siarkowego, węglowod. pochodnych, półproduktów organicznych, barwników, produktów farmaceutycznych, tłuszczów, sztucznych włókien i zapalek. Stan przemysłu chemicznego po wojnie i obecnie.

Rok 1822 uznawany jest powszechnie, jako data zapoczątkowania w Polsce przemysłu chemicznego, w rozumieniu świadomego stosowania fabrycznie procesów chemicznych.

Założono wówczas w Warszawie „Fabrykę Płodów Chemicznych“ Kijewskiego i Hirszmiana, produkującą kwas siarkowy przy pomocy metody spalania siarki (niezmienianej do roku 1905).

Rozwój jednak przemysłu chemicznego na ziemiach polskich był aż do I-szej wojny światowej — funkcją polityki gospodarczej trzech państw zaborczych, które nie dopuszczały do budowy poważnego przemysłu chemicznego w Polsce. Stąd b. zabór austriacki posiadał zaledwie 2 fabryki kwasu siarkowego, i fabrykę sody, kilka niewielkich fabryk superfosfatu. Były zabór pruski miał zaledwie kilka fabryk chemicznych w okolicach Poznania, Bydgoszczy i Inowrocławia oraz parę niezbędnych tylko ze względów elementarnych potrzeb gospodarki na Cór

nym Śląsku, fabryk półfabrykatów takich, jak kwas siarkowy, smoła węglowa i jej najprostsze destylaty. Najwszechstronniej stosunkowo zbudowany był przemysł chemiczny na terenie b. Królestwa Kongresowego, choć i tutaj obserwowano takie paradoksy, jak np. zakazu produkowania materiałów wybuchowych, lub konieczność sprowadzania do Sosnowca soli z odległego Zagłębia Donieckiego, zamiast z leżącej o miedzę Wieliczki.

Ta sytuacja, pogłębiona jeszcze działaniami wojennymi w latach 1914 — 15 (np. zmiecień z powierzchni ziemi nowoczesnej fabryki kwasu siarkowego i superfosfatów w Łowiczu), nie pozostała bez wpływu na rozwój i rozmieszczenie przemysłu chemicznego w Polsce w okresie międzywojennym.

Kapitał, inwestowany przed rokiem 1914 w przemyśle chemicznym, był w większości pochodzenia obcego, zwłaszcza niemieckiego, belgijskiego i francuskiego. Do rzadkości należały takie fabryki, jak założona w roku 1894 przez grupę polskich chemików, ze Śniechowskim i Hordliczką na czele, wytwórnia barwników w Zgierzu pod Łodzią (znana później pod nazwą „Boruta“).

Pierwsze dziesięciolecie międzywojenne nie przyniosło na ogół poważniejszego rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce.

Uruchomienie nowych wielkich jednostek chemicznych, jak fabryki kwasu siarkowego, superfosfatu i syntetycznych związków azotowych, sztucznego jedwabiu (Chodaków), barwników („Winnica“ pod Warszawą) oraz rozbudowa i modernizacja starych, jak „Lignoza“ (masy plastyczne), „Boruta“ (półprodukty i barwniki) „Tomaszów“ (włókna sztuczne

i siarcezek węgla) — przypadają na dziesięciolecie, poprzedzające bezpośrednio wybuch II-giej wojny światowej.

Jakże wyglądał stan przemysłu chemicznego w Polsce w przededniu wojny? Produkcja w roku 1938 najważniejszych kluczowych artykułów przemysłu chemicznego przedstawiała się następująco (w liczbach okrągłych):

kwas siarkowy	196.000	ton w przelicz. na 100%
superfosfaty	225.000	„
soda kalcynowana	82.000	„
soda kaustyczna	30.000	„
związki azotowe	53.500	„ azotu związanego
smoła węglowa surowa	150.000	„
benzol surowy	41.500	„
syntetyczne barwniki organiczne	2.000	„
biel cynkowa	13.000	„
sztuczne włókna	10.000	„

Aby ocenić właściwe znaczenie tych liczb, należy je porównać z produkcją światową, dopiero

ro bowiem na tym tle uwypukli się znaczenie polskiego przemysłu w skali światowej.

Produkcja światowa w 1938 r.		Udział w niej produkcji polskiej (%)
kwas siarkowy	16.000 tys. ton	1,25
superfosfaty	15.000 „ „	1,45
soda kalcynowana	4.500 „ „	1,85
związki azotowe	2.800 „ „ N ₂	1,85
benzol	1.500 „ „	2,7
syn. barwniki organiczne	200 „ „	1
sztuczne włókna	925 „ „	1,1

Z powyższego zestawienia wynika, że przemysł chemiczny Polski w okresie przedwojennym nie odgrywał znaczniejszej roli w światowej produkcji chemicznej, stanowiąc liczbę rzędu 1,5% a nawet mniej, jeśli zważyć, że liczby dotyczące produkcji światowej naogół nie obejmują wielkiej wytwórczości ZSRR.

Zdolność produkcyjna wielu fabryk polskich nie została wykorzystana w okresie przedwojennym. Najbardziej charakterystycznym zjawiskiem było, że fabryki superfosfatu o zdolności produkcyjnej 850.000 ton rocznie, wykorzystywały niewiele ponad 25% swych możliwości. Przyczynę tego zjawiska stanowiła zarówno zbyt wielka rozpiętość nożyc między cenami artykułów przemysłowych i rolnych, jak i powszechna niska konsumpcja artykułów przemysłowych

zwłaszcza na wsi wśród biednego chłopstwa, jak wreszcie ówczesna polityka gospodarcza, zmierzająca do szerszego rozpowszechnienia raczej nawozów azotowych, niż fosforowych. Fabryki kwasu siarkowego o zdolności produkcyjnej ok. 300.000 ton kwasu 100% wyzyskiwały ok. 2/3 swych możliwości.

Kapitały, zainwestowane w przemyśle chemicznym przed II wojną światową, ocenić można na 1,5 miliarda złotych przedwojennych. Ilość zatrudnionych robotników wynosiła 49.000 osób, przeto wysokość kapitału zainwestowanego stanowiła sumę 31.000 złotych na głowę.

Jest to liczba raczej niska, biorąc pod uwagę, że przemysł chemiczny zatrudnia niewielkie ilości robotników, natomiast charakteryzuje się kosztownymi urządzeniami fabrycznymi.

W sąsiedniej Czechosłowacji analogiczna liczba wynosiła ok. 35.000 złotych, w krajach uprzemysłowionych była znacznie wyższa.

Udział kapitału zagranicznego w przemyśle polskim obliczyć można, uwzględniając spółki akcyjne i spółki z ograniczoną odpowiedzialnością, inne bowiem formy organizacyjne przemysłu nie są objęte statystyką. Daje to obraz dość dokładny, jeśli chodzi o kapitały akcyjne, zakładowe i zapasowe. Niepodobna natomiast przeprowadzić takiego samego rachunku w stosunku do kapitałów zainwestowanych, gdyż kapitały akcyjne były częstokroć znacznie niższe od inwestowanych — ze względów, podatkowych, transferowych i wielu innych, cechujących gospodarkę kapitalistyczną.

*Spółki akcyjne przemysłu chemicznego
z siedzibą w Polsce*

Ilość spółek	105
Kapitały własne	288,2 mln. zł
w tym zakładowe	238,7 „ „
Ilość spółek z kapitałami zagranicznymi	58
Ich kapitały własne	238,1 „ „
w tym zakładowe	171,4 „ „
Kapitał zagraniczny w % kapitałów własnych:	
wszystkich spółek	59,5%
spółek z udziałem zagranicy	72,0%

*Spółki z ograniczoną odpowiedzialnością
przemysłu chemicznego*

Ilość spółek z kapitałem zagr.	11
Ich kapitały własne	49,4 mln. zł
w tym kapitały zagraniczne	43,1 „ „
co stanowi	87,2%

Dla porównania wskazać można, że w całym przemyśle przedwojennym na 1.100 spółek akcyjnych o kapitale własnym 3.911 mln. zł było 427 spółek z udziałem zagranicznym o kapitale 2.447 mln. zł przy czym kapitał zagraniczny stanowił 38,4% kapitałów wszystkich spółek i 61,4% kapitałów spółek z udziałem zagranicznym.

W spółkach z ograniczoną odpowiedzialnością — ilość ogólna spółek z udziałem kapitału zagranicznego wynosiła 89 spółek, o kapitale

własnym 252,4 mln. zł, w tym kapitał zagraniczny 226,4 mln. zł, czyli 89,7%.

Wysokość kredytów zagranicznych, z jakich korzystał prywatny przemysł chemiczny, oceniona była na 138 mln. zł.

Pouczające jest wreszcie zestawienie, obejmujące wszystkie gałęzie prywatnego przemysłu, a dotyczące różnych form udziału w nich kapitału zagranicznego w r. 1935:

krótkoterminowe kredyty bankowe	276 mil. zł		
kredyty przemysłowe	1.154	„	„
kredyty towarowe	95	„	„
udział w kapitale własnym przedsiębiorstw w Polsce	1.692	„	„
kredyty dla przedsiębiorstw zagranicznych działających w Polsce	301	„	„
kredyty długoterminowe	273	„	„
	Razem 3.791	„	„

Z zestawienia powyższego widać, jak charakterystyczny był udział kredytów krótkoterminowych, stanowiących ogółem 40% całości, a więc odsetek bardzo wysoki, sprzeczny z interesem gospodarki narodowej, gdyż kredyty takie mogły być wycofane w chwili najmniej odpowiedniej i z krótkim terminem wypowiedzenia.

Wskazać należy, że istnieją też nieuchwytnie, ukryte formy udziału, a ściślej mówiąc udziału w zyskach, przedsiębiorstwa o kapitale zagranicznym. Zwłaszcza przemysł chemiczny jest wdzięcznym polem operacji tego typu, gdyż obejmują one opłaty za pomoc techniczną, za metody produkcji, opłaty licencyjne od marek zagranicznych i od patentów, opłaty za opracowania badawcze, naukowe, ekonomiczne i inne, typu imponderabiliów, których ocena zależała jedynie od woli akcjonariuszów, rozporządzających pakietem większości akcji lub udziałów.

Stąd też wynika ujawnianie nieznaczących tylko zysków bilansowych, a nawet strat przy faktycznej jednak rentowności przedsiębiorstwa, niekiedy nawet bardzo atrakcyjnej dla zagranicznego akcjonariusza.

Na ogół przemysł chemiczny wykazywał zyski. W roku 1936 zyski bilansowe — w ogólnej

sumie 16,4 mln. zł — wykazało 78 spółek akcyjnych, straty bilansowe w ogólnej sumie 3,7 mln. zł — 23 spółki akcyjne. Ogólna nadwyżka zysków nad stratami bilansowymi wynosiła więc w spółkach akcyjnych przemysłu chemicznego 12,7 mln. zł, co stanowi rentowność ok. 5%.

Interesujące jest zbadanie, w jakim stopniu w sytuacji przedwojennej rozwój pewnych gałęzi przemysłu chemicznego w Polsce uzależniony był od zagranicznych ośrodków dyspozycji.

Soda

Decydującym w sodzie w ogóle, a w sodzie kalcynowanej w szczególności, był koncern solvayowski, działający pod nazwą „Zakłady Solvay w Polsce”. Charakterystyczna była jego organizacja, mianowicie w formie spółki z ograniczoną odpowiedzialnością, największą zresztą tego typu spółką w Polsce, nie zaś w formie spółki akcyjnej. Kapitał zakładowy, w wysokości 40 mln. zł, w całości niemal należał do belgijskiego koncernu solvayowskiego. Zakłady w Polsce miały charakter ugrupowania pionowego, należały bowiem do nich: kopalnia soli, kopalnia węgla i dwie fabryki sody oraz cementownia.

Polityką koncernu belgijskiego było niedopuszczenie do eksportu sody z Polski na sąsiadujące rynki, zarezerwowane dla innych fabryk solvayowskich. Stąd brak wywozu sody w okresie przedwojennym. Obecnie — jak wiadomo — soda stanowi jeden z głównych artykułów polskiego eksportu chemicznego. Urządzenia fabrykacyjne rozmiarem swoim odpowiadały przeto konsumpcji wewnętrznej rynku polskiego i nie były rozszerzane ponad te potrzeby. Zysków bilansowych do roku 1934 nie było, później wykazywano nieznaczną nadwyżkę aktywów nad pasywami.

Według danych, ogłoszonych przez inż. B. Barwińskiego („Przemysł Chemiczny“ Nr 12, 1949, str. 592 i dalsze) koszty amortyzacyjne urządzeń stanowiły 22% w kalkulacji kosztów produkcji sody w Zakładach Solvay w Polsce. Cena sprzedażna sody (r. 1939) utrzymywana była na poziomie ponad 207 zł za tonę przy koszcie własnym fabrycznym ze wszelkimi kosztami nakładowymi (ciągle opierając się na danych inż. Barwińskiego) 61 zł za tonę. Należy przy-

puszczać, że przy wykazywaniu umiarkowanym zysków bilansowych, różnica między kosztem własnym (fabrycznym) a ceną sprzedażną konsumowana była przez odpisy na amortyzację, wysokie opłaty dla przedsiębiorstwa belgijskiego z tytułu różnych usług, jak serwis techniczny i ekonomiczny, koszty kredytowe itd. oraz wysokie koszty sprzedaży i generalne. Tak np. rachunek strat i zysków na dzień 31.XII.1934 podaje przy kosztach fabrycznych w wysokości zł 14,4 mln. następujące dalsze obciążenia:

administracja	1,4 mln. zł
koszty sprzedaży	1,3 „ „
koszty kredytów	2,2 „ „
amortyzacja	6,6 „ „
różne	0,6 „ „
	12,1 „ „

a więc 90% kosztów fabrykacyjnych stanowią koszty inne, wyszczególnione w powyższym zestawieniu.

Kwas siarkowy

Ok. 2/3 kwasu wytwarzano z rud cynkowych, ok. 1/3 — z piritów. Wszystkie huty cynkowe, produkujące kwas siarkowy, należały do kapitału zagranicznego.

Oczywiście, nie można całości kapitałowej tych przedsiębiorstw zaliczać do przemysłu chemicznego, gdyż wyszczególnione wyżej koncerny obejmowały kopalnie węgla i rud cynkowych, huty, cegielnie, elektrownie itd.

Spośród wszystkich fabryk, produkujących kwas siarkowy z piritów, największa należała do kapitału belgijskiego. Mianowicie, „Union Chimique Belge” w Brukseli, za pośrednictwem kreowanego w tym celu przedsiębiorstwa „Société Générale d'Industrie en Pologne” w Brukseli, posiadała ok. 90% akcji firmy polskiej, której kapitał zakładowy wynosił 7 mln. zł. Fabryki kwasu, w których uczestniczył kapitał zagraniczny, tworzyły monopolistyczną organizację sprzedaży: „Zjednoczenie Sprzedaży Kwasu Siarkowego”, z siedzibą w Katowicach.

Kapitał polski (państwowy) zbudował i uruchomił w roku 1934 współczesną fabrykę kwasu siarkowego, pracującą systemem kontaktowym na masie anodowej, o zdolności produkcyjnej 18.000 ton kwasu 100% rocznie; produkcja obejmowała kwasy stężone i oleum.

Jak wiadomo, zdolność produkcyjna fabryk kwasu siarkowego była wyzyskiwana w ok. 2/3, czego przyczyną była niska produkcja superfosfatów w Polsce oraz brak eksportu.

Produkty węglpochodne

Destylacja smoły węglowej, pochodzącej z koksowni, odbywała się w jednych tylko zakładach w Wielkich Hajdukach, stanowiących własność „Związku Koksowni“. Była to specjalna konstrukcja organizacyjna. Koksownie, w ogólnej ilości 9-ciu, nie stanowiły samodzielnych przedsiębiorstw, lecz wchodziły w skład ugrupowań górniczych lub hutniczych. Te znów z kolei powołały w formie spółki z ograniczoną odpowiedzialnością „Związek Koksowni“, prowadzący destylację smoły ze wszystkich koksowni, oraz zakłady impregnacyjne i fabryki tektury smołowej (papy).

Aby więc zbadać charakter kapitałowy Związku Koksowni, należy poznać układ stosunków w przedsiębiorstwach, będących udziałowcami. Głównymi z nich były:

Rybnickie Gwarectwo Węglowe,

Rudzkie Gwarectwo Węglowe,

Huta „Pokoń“,

O.S.Eisenbahnbedarfs A.G. w Gliwicach.

We wszystkich tych przedsiębiorstwach był zaangażowany w całości lub częściowo kapitał zagraniczny. Gwarectwo Rybnickie — o kapitale 50 mln. zł — stanowiło własność niemieckiej rodziny Friedländer Fulsche, a przez nią powiązane było z rodziną Goldschmidt - Rotschildów. Gwarectwo Rudzkie stanowiło własności niemieckiej rodziny Ballestremów, zainteresowanej z kolei w O.S.Eisenbahnbedarfs A.G. w Gliwicach, oraz w Hucie „Pokoń“. To ostatnie przedsiębiorstwo miało jednak przed wojną większościowy udział Skarbu Państwa, w wysokości 52% kapitału, który wynosił 50 mln. złotych.

Pozostałe koksownie, przerabiające swą smołę w Związku Koksowni, należały do: „Skarbofermu“ (kapitał 17,63 mln. złotych; w połowie udział Skarbu Państwa, w połowie — kapitału francuskiego), do Sp. Akc. „Godula“ o kapitale 18 mln. zł własności rodzin niemieckich, do Zjedn. Hut Królewska i Laura o kapitale 84 mln. złotych; to ostatnie przedsiębiorstwo weszło pod nadzór sądowy i w ostatnich latach przedwojennych było ogarnięte znaną akcją koncentracji śląskiego przemysłu metalurgicznego („Współ-

nota Interesów“). Powiązania kapitałowo - rodzinne polskiego i niemieckiego przemysłu górnośląskiego sprawiały, że przedwojenny ośrodek dyspozycyjny w zakresie destylacji smoły węglowej był gospodarczo i kapitałowo powiązany z przemysłem niemieckim. Dopiero rok 1938 przyniósł decyzję budowy drugiej — obok Wielkich Hajduk — destylarni smoły węglowej na terenie ówczesnego Centralnego Okręgu Przemysłowego (C.O.P.), jednak wybuch wojny uniemożliwił realizację tych planów.

Półprodukty i barwniki organiczne

Cztery fabryki miały decydujące znaczenie w zakresie produkcji barwników organicznych. Były to: Sp. Akc. „Boruta“ o kapitale 3,75 mln. zł, niemal całkowicie państwowym, bo reprezentowanym przez Bank Gospodarstwa Krajowego; Fabryka Chemiczna „Wola Krzysztowska“ w całości należąca do kapitału polskiego, w osobach przemysłowców piotrkowskich, Szpilfogłów; „Pabianicka Sp. Akc. Przemysłu Chemicznego“ o kapitale 4 mln. zł, w całości należącym do znanego przedsiębiorstwa szwajcarskiego „Ciba“ w Bazylei; Sp. Akc. „Winnica“ pod Warszawą o kapitale 2 mln. zł w całości reprezentowanym przez francuski koncern „Etablissement Kuhlmann“, lecz należącym w połowie do Kuhlmann, w połowie zaś do niemieckiego koncernu I.G. Farbenindustrie A.G.

Istotny jest jednak nie tyle układ kapitałowy w poszczególnych przedsiębiorstwach, ile udział ich w produkcji. W roku 1938 produkcja wyniosła:

Boruta	587 ton barwników
Pabianice	612 „ „
Winnica	392 „ „
Wola Krzysztowska	290 „ „
Inne drobne ok.	75 „ „

r a z e m 1.956 ton barwników

Ponieważ import wyniósł w tym samym czasie 344 tony, przeto produkcja krajowa pokrywała tonażowo 85% zapotrzebowania. Wartościowo natomiast stosunek produkcji własnej do importu wynosił: 22,3 mln. złotych i 14 mln. zł, czyli produkcja krajowa pokrywała 62% zapotrzebowania wartościowego.

Stosunki wzajemne między kartelem zagranicznym a grupą polską regulowała umowa karte-

lowa, nieznana szerszemu ogółowi, ani nie publikowana w statystykach i sprawozdaniach, a ujawniona przez Dra M. Russockiego („Przemysł Chemiczny“ Nr 12, 1947, str. 468 i dalsze). Umowa ta daje zupełnie inny obraz rzeczywistego udziału i wpływu zagranicznego na polski rynek barwnikarski. Podział rynku dokonywany był bowiem pod kątem widzenia kapitałowym, nie zaś lokacji przestrzennej. Nie chodziło tu mianowicie o udział produkcji i importu w pokryciu zapotrzebowania rynku, lecz o podział rynku między grupę polską a kartel zagraniczny, reprezentujący swoją produkcję bez względu na to gdzie ma ona miejsce — w Polsce, Francji, Szwajcarii, Niemczech czy gdziekolwiek indziej.

Umowa kartelowa na rok 1938 przewidywała: udział kartelu zagranicznego — 69%, udział grupy polskiej — 31%.

Stała walka toczyła się między grupą polską, przede wszystkim „Borutą“ z jednej strony, a kartelem zagranicznym z drugiej. Kartel reprezentował pogląd, że należy importować z zagranicy półprodukty ograniczone w postaci wysoko uszlachetnionej i poddawać je w Polsce tylko ostatecznym, mało skomplikowanym operacjom chemicznym, niekiedy nawet mechanicznym, celem otrzymania gotowego barwnika. Grupa polska, z niezręcznymi dziś Płuzańskim, Szeunertem i Królikowskim na czele, konsekwentnie domagała się i realizowała w „Borucie“ program fabrykacji półproduktów, których ilość doszła przed samą wojną do przeszło 150 ilndwiduów, obejmując szeroką gamę produkcyjną jak np. Kwas H, kwas γ , naftole, benzydyna itd. Fabryki kartelu zagranicznego zakupywały — aczkolwiek niechętnie — półprodukty „Boruty“ a nawet same podejmowały fabrykację, np. „Winica“ miała pięknie rozwiązana technicznie produkcję antrachinonu z surowego antracenu metodą kontaktową.

Walka zarówno na tym polu, jak o podejmowanie produkcji nowych, niewytwarzanych dotychczas barwników, prowadzona była ze strony zagranicy najczęściej drogą obniżki cen. Mianowicie, z chwilą podjęcia lub zainicjowania nowej produkcji, następowało gwałtowne obniżenie cen towaru importowanego, z reguły poniżej kosztów własnych produkcji polskiej. W walce tej ze strony kartelu zagranicznego nie występowały należące do niego, a znajdujące się w Polsce fabryki, lecz działały nade wszystko

przedstawicielstwa handlowe zagranicznych producentów. Ponieważ prawie 50% importu barwników do Polski pochodziło z Niemiec, więc też dominującą rolę odgrywało tu przedstawicielstwo I.G.

Orężem w walce ze strony polskiej były zakazy przywozu i podnoszenie cel na półprodukty i barwniki. Stąd też polska przedwojenna taryfa celna miała tak rozwiniętą nomenklaturę działu półproduktów, że stanowiła ona niemal ich katalog czy leksykon, ochrona zaś celna była bardzo wygórowana, nie rzadko wynosząc 100% ad valorem.

Produkty farmaceutyczne

Z siedmiu najpoważniejszych przedsiębiorstw farmaceutycznych, cztery oparte były w całości niemal o kapitał polski, trzy — o kapitał zagraniczny. Do pierwszych czterech należały:

Sp. Akc. „Motor“ i związana z nią „Motor — Alkaloida“ o kapitale 1,2 mln. złotych.

Sp. Akc. „Magister Klawe“ o kapitale 1,5 mln. złotych.

Sp. Akc. „Fr. Karpiński“ o kapitale 0,6 mln. złotych.

Sp. Akc. „Ludwik Spiess i Syn“ o kapitale 9 mln. złotych.

Powiązanie tej ostatniej z kapitałem francuskim miało miejsce w formie specjalnej. Mianowicie Sp. Akc. „L. Spiess i Syn“ oraz znana francuska fabryka farmaceutyczna „Rhône — Poulenc S. A.“ powołały z równym udziałem Sp. Akc. „Spiess — Rhône — Poulenc, Specja Polska“, o kapitale 1 mln. złotych. Zadaniem spółki było wytwarzanie w Polsce preparatów firmy francuskiej oraz współdziałanie w wytwarzaniu we Francji preparatów firmy polskiej.

Głównym udziałem ze strony francuskiej była metoda produkcji preparatów arseno-benzolowych, strony polskiej — preparatów inozytofosforowych.

Ponadto istniało kilkadziesiąt średnich i drobnych przetwórci chemiczno-farmaceutycznych o kapitale polskim.

Przedsiębiorstwami z wyłącznym udziałem kapitału zagranicznego były:

„Pabianicka Sp. Akc. Przemysłu Chemicznego“ — omówiona w rozdziale barwników i półproduktów, o kapitale 4 mln. złotych, całkowi-

cie w rękach szwajcarskich,

Sp. Akc. „Roche“ o kapitale 2 mln. złotych, całkowicie w rękach szwajcarskich,

Sp. Akc. „Dr A. Wander“ o kapitale 2 mln. złotych, całkowicie w rękach szwajcarskich.

Polityka przedsiębiorstw o kapitale zagranicznym przejawiała się w imporcie — a więc analogia do sytuacji w barwnikach — bądź to wysoko uszlachetnionych półfabrykatów, bądź też nawet całkowicie gotowych środków leczniczych, najczęściej jednak w postaci nie farmaceutycznej, lecz chemicznej. Oznaczało to przywóz pod nazwą chemiczną i w wielkich opakowaniach produktów gotowych, którym na drodze mieszania, rozcieńczania, dawkowania i opakowania nadawano formę farmaceutyczną i nazwę fantazyjną, najczęściej specyfiku zarejestrowanego.

W przeddzień wybuchu wojny produkowano w całości w Polsce następujące ważniejsze związki stosowane w lecznictwie: inozytofosforowe, arsenobenzolowe, białkowo-srebrne, barbiturowe, salicylowe, złotowe, witaminowe, hormonalne, bizmutowe, insulinę, alkaloidy makowcowe, sulfamidy.

Na podkreślenie zasługuje podjęta i wygrana przez przemysł polski (Sp. Akc. „Motor“ z nieżyjącym dziś F. Więckowskim na czele) walka z I. G. o produkcję w Polsce kwasu acetylosalicylowego (aspiryna, motopiryna) oraz walka z Rochem o produkcję alkaloidów makowcowych (morfina, kodeina).

Przemysł tłuszczowy

Największym, właściwie zaś jedynym w tej skali w Polsce, tłuszczowym przedsiębiorstwem była Sp. Akc. „Schicht — Lever“ o charakterze koncernu pionowego. Należały do niej olejarnie, fabryki mydła zwyczajnego i toaletowego, fabryki margaryny i tłuszczów jadalnych, utwardzalnie tłuszczów. Kapitał spółki, w wysokości 15 mln. złotych należał do światowego koncernu tłuszczowego „Unilever“. Ciekawa jest historia przejścia fabryki Schichta w Polsce w ręce „Unilever“. Droga skomplikowanych zamian i wykupu akcji, udział w 50% przedsiębiorstw w Europie Środkowo-Wschodniej, należących do austriacko-czeskiego koncernu Schichta, znalazł się w roku 1919 w rękach holenderskiego koncernu N. V. Margarine Unie, powstałego w wyniku fuzji dwóch firm holenderskich: Van den

Berghsa i Jurgensa. W roku 1929 Margarine Unie nabyła, przez holdingowe towarzystwo szwajcarskie Limmat w Zurichu, pozostałe 50% będące dotychczas w rękach Schichta i stała się w ten sposób wyłącznym dysponentem fabryk Schichtowskich. Pod koniec roku 1929 nastąpiła wymiana części akcji między holenderską Margarine Unie a angielskim koncernem Lever Brothers Ltd, z jednoczesną zmianą nazwy holenderskiego przedsiębiorstwa na „Unilever“. Całkowite połączenie obu koncernów miało miejsce w roku 1938, kiedy przybrały one jedną nazwę: „Lever Brothers & Unilever“ w Londynie i Rotterdamie i powołały zarządy o jednakowym składzie w obu krajach. Bezpośrednio przed wojną zespół fabryk Schichta w Polsce stanowił własność angielsko - holenderskiego koncernu tłuszczowego.

Pozostałe fabryki przemysłu tłuszczowego w Polsce (olejarstwo, mydlarnie, utwardzalnie tłuszczów, fabryki tłuszczów, jadalnych itp.) bardzo rozdrobnione i rozrzucone na całym terytorium Polski należały — z niewielkimi wyjątkami — do kapitału krajowego. Z uwagi jednak na to właśnie rozdrobnienie, nie przedstawiały one takiej siły gospodarczej, jak polska filia światowego koncernu „Unilever“. Do chwili powstania w roku 1932 w Gdyni wielkiej olejarni (Union), należącej do tego koncernu, polityka jego polegała na imporcie gotowych tłuszczów i olejów egzotycznych.

W późniejszym okresie — od roku 1932 począwszy — polityka ta zmieniła się o tyle, że starano się sprowadzać możliwie duże ilości egzotycznych nasion oleistych (kopra, ziarna palmowe, arachidy), których plantacje zamorskie były eksploatowane przez „Unilever“. Tendencją przeciwną, reprezentowaną przez rolnictwo polskie, było popieranie wzrostu, uprawy i przerobu nasion oleistych (len i rzepak) w kraju i stopniowe zmniejszanie importu nasion egzotycznych. Te dwie tendencje walczyły ze sobą aż do wybuchu wojny; corocznym kompromisem były umowy między olejarniami a krajowymi plantatorami nasion oleistych, zapewniające odbiór całego zbioru. Tak np. w roku 1938 prze-

nasion egzotycznych	40,6 tys. ton
nasion import. słonecznika i rycyny	8,3 tys. ton
nasion krajowych	76,2 tys. ton

Razem 125,1 tys. ton

Sztuczne włókna

Do roku 1939 pracowały w Polsce dwie poważne fabryki sztucznych włókien celulozowych, obie należące w większości do kapitału zagranicznego. Były to:

Sp. Akc. Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu o kapitale 27 mln. zł.

Sp. Akc. Fabryka Przędzy i Tkanin Sztucznych — Chodaków o kapitale 15 mln zł.

Dzieje udziału kapitału zagranicznego w Tomaszowskiej Fabryce są nader pouczające, jako przykład całkowitej zmiany narodowości kapitału przemysłowego w ustroju kapitalistycznym. Tomaszowska Fabryka założona została w roku 1911 przez belgijską fabrykę sztucznego jedwabiu Tubize, z inicjatywy nieżyjącego dziś Feliksa Wiślickiego, który był też dyrektorem przedsiębiorstwa aż do wybuchu drugiej wojny światowej.

Tubize nie była zresztą jedynym akcjonariuszem Tomaszowskiej fabryki, w której uczestniczyły również kapitały krajowe.

W roku 1925 portfel większościowy nabył znany włoski koncern „Snia-Viscoza“, z którym jednak w latach trzydziestych nawiązał pertraktacje niemiecki koncern „Glanzstoff“, celem przejęcia większościowego portfela akcji Tomaszowskiej Fabryki. Z zabiegami tymi podjęto ze strony polskiej walkę, zakończoną przejściem portfela większościowego w ręce angielskie, mianowicie do holdingu, reprezentowanego przez londyński bank Japheta. Udział kapitału polskiego w Tomaszowskiej Fabryce w okresie przed wybuchem wojny wynosił około 30%.

Chodakowska Fabryka założona była w roku 1926 przez francuski kapitał, który pozostał faktycznym właścicielem Chodakowa, pomimo formalnego przejścia pakietu akcji w ręce szwajcarskiej firmy „Société Internationale pour l'Industrie des Textiles Artificiels“ w Bazylei.

Sztuczne włókna ciągłe (sztuczny jedwab) i cięte (textra, argona), produkowane były metodą wiskozową. Tomaszowska Fabryka miała charakter i zamierzenia koncernu pionowego, obok bowiem włókien sztucznych i folii wiskozowej (tomafon) produkowała siarcezek węgla.

Inne gałęzie technologii chemicznej

Zadłużenie Państwa Polskiego w stosunku do zagranicy, bądź to w formie papierów wartościowych umieszczanych na rynkach zagranicznych,

bądź też bezpośredniego zadłużenia w stosunku do rządów innych państw, wynosiło na koniec roku 1937 sumę 2.205 mln. zł. Interesujące jest zbadanie, w jakim stopniu kredyty te były gwarantowane na majątku lub dochodach przedsiębiorstw przemysłu chemicznego, stanowiących własność państwową. Okazuje się, że gwarancja taka była udzielona w związku z tak zwaną „pożyczką zapalczaną“. W roku 1926 monopol zapalczany został wydzierżawiony na lat 20 szwedzko-amerykańskiej spółce, zorganizowanej w tym celu przez szwedzkie przedsiębiorstwo „Kreuger & Toll A. B.“. W zamian udzielona została pożyczka \$ 6.000.000 zabezpieczona na dochodach Monopoli Zapalczanego, oraz suma pieniężna, niezbędna do wykupienia prywatnych fabryk zapalek przez Skarb Państwa. W roku 1930 nastąpiła rewizja tego porozumienia i zawarto inną umowę, obowiązującą do chwili wybuchu wojny. Zgodnie z warunkami tej umowy, została udzielona Polsce nowa pożyczka w wysokości \$ 32.400.000 przy równoczesnej konwersji starej pożyczki i zabezpieczeniu całości na dochodach monopolu zapalczanego. Jednym z warunków nowej pożyczki było zniesienie obowiązku eksportu zapalek z Polski; obowiązek taki był nałożony przez stronę polską na stronę szwedzką w warunkach dzierżawy Monopoli Zapalczanego w roku 1926, lecz praktycznie nie był realizowany. Jak wiadomo, obecnie eksportujemy zapalki.

Na tle tej operacji finansowej zanotować trzeba wykupienie przez kapitał szwedzki Sp. Akc. „Radocha“, produkującej chloran potasu, niezbędny do fabrykacji zapalek. Spółka ta, o kapitale 5.768 mln. złotych, zespolona została ze spółką akcyjną do eksploatacji Państwowego Monopoli Zapalczanego.

Inne bezpośrednie powiązania między zagranicznymi kredytami rządowymi a państwowym przemysłem chemicznym nie istniały.

* * *

Jak widać z powyższego przeglądu, kapitał zagraniczny odgrywał dominującą lub bardzo poważną rolę w następujących gałęziach przemysłu chemicznego: soda, kwas siarkowy, produkty węglowodórne, półprodukty i barwniki organiczne, produkty farmaceutyczne, tłuszcze, sztuczne włókna, zapalki.

Kapitał krajowy natomiast miał decydujący wpływ w następujących działach produkcji chemicznej: nawozy sztuczne (zwłaszcza azotowe i potasowe), przerób drewna, przemysł kostno-klejowy, farby i lakiery, kosmetyka oraz drobny przemysł chemiczny.

Kluczowe pozycje przemysłu chemicznego były niemal bez wyjątku w rękach lub pod przeważającym wpływem kapitału zagranicznego. Zarówno ta okoliczność, jak ogólne warunki ustroju kapitalistycznego w Polsce przedwojennej, spowodowały wyraźny niedorozwój przemysłu chemicznego. Najbardziej charakterystyczną jego cechą był bowiem przemożny akcent na stronę surowców, półproduktów i prostych połączeń chemicznych, przy braku skomplikowanych obiektów chemicznych. Masy plastyczne np., które przed wojną jeszcze wykazywały wielki i dynamiczny rozwój w innych krajach, w Polsce reprezentowane były przez kilka tylko najprostszych odmian, typu celulozoidu, bakelitu i galalitu. Sztuczne włókna produkowane były wyłącznie tylko metodą wiskozową w czasie, gdy gdzieindziej triumfy święciła również metoda octanowa i miedziowo-amoniakalna. Przykładów takich można by przytoczyć i więcej.

Fakty, zanalizowane w toku powyższych rozważań, wskazują na obowiązki naszej gospodarki narodowej w stosunku do chemii. Przemysł chemiczny jest bowiem dla Polski naturalną gałęzią produkcji. Plan sześciolletni pojął i dał wyraz temu pogładowi, stwarzając gruntowne podstawy do zapoczątkowania rozwoju w Polsce wielkiej chemii.

Nasuwa się jednak pytanie: od czego zaczynamy?

W przeddzień wybuchu wojny było czynnych około 120 większych — na ówczesną skalę — fabryk chemicznych. Produkcja ich obejmowała około 1.000 indywidualnych artykułów chemicznych. Roczna wartość produkcji chemicznej wynosiła ok. miliard złotych. Wartość inwestycji w przemyśle chemicznym stanowiła sumę rzędu 1,5 miliarda złotych. Ilość zatrudnionych robotników wynosiła około 49.000, pracowników z wyższym wykształceniem — 1.200 osób.

Wojna, a zwłaszcza kilkuletnia okupacja, zmniejszyła niemal doszczętnie dwudziestoletni do-

robek przemysłu chemicznego na ziemiach polskich. Całe urządzenia wielu fabryk chemicznych wywiezione zostały do Niemiec, np. Boruty, Mościc lub Winnicy.

W roku 1945, w warunkach niesłychanie ciężkich, przystąpiono z wielkim entuzjazmem do odbudowy od podstaw naszego przemysłu. Z jakimi rezultatami? Niech odpowiedź na to pytanie da Genewska Europejska Komisja Ekonomiczna Zjednoczonych Narodów. Oto jej dane:

Poziom produkcji przemysłu chemicznego

K r a j e	1938=100	1947 = 100				
	1947	1948			1949	
		II kw.	III kw.	IV kw.	I kw.	II kw.
Polska	147	146	146	160	174	169
Belgia	130	107	111	128	121	122
C. S. R.	102	120	117	132	127	132
Francja	110	128	110	111	118	122
Holandia	83	129	125	131	134	130
Niemcy Zach.	30	134	168	186	205	213
Włochy	85	112	125	116	108	120
Wielka Bryt.	151	113	110	118	118	120

Summary

Conditions of development of the chemical industry in Poland before the I World War and in the period between two Wars. The foreign capital in the Polish chemical industry and its role in the production of soda, sulfuric acid, distillation of coal tar, dyes, pharmaceuticals, fats and oils, artificial fibres and matches. The position of the chemical industry after the II World War and at present.

Literatura

1. Annuaire Statistique de la Sté des Nations 1940/41, Genève, 1941.
2. The Mineral Industry of the British Empire and Foreign Countries, Imperial Institute, London 1939.
3. Mały Rocznik Statystyczny 1938, Warszawa, 1938.
4. Economic Bulletin for Europe III qu 1949, United Nations, Genève 1950.
5. Rocznik Polskiego Przemysłu i Handlu, Warszawa, 1936.
6. L. Wellisz, Foreign Capital in Poland, London, 1938.
7. Informator Chemiczny, Warszawa, 1931.
8. XVIII Sprawozdanie Związku Przemysłu Chemicznego R. P., Warszawa, 1939.
9. „Przemysł Chemiczny“ rocznik 1945/49.

Własności katalityczne rdzy

A. Krause

61. komunikat¹⁾

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego

Streszczenie

Po wstępie z dziedziny badań tlenków żelaza i procesu utleniania wodorotlenku żelazawego. opartym zarówno o wcześniejsze badania autora, jak i o prace innych badaczy, stwierdzono własności katalityczne rdzy na zasadzie materiału doświadczalnego, jak katalityczny rozkład wody utlenionej czy reakcja peroksydatywna utleniania kwasu mrówkowego wodą utlenioną. Rdza, stosowana jako katalizator, wytwarzana w temperaturze umiarkowanej w powietrzu wilgotnym, składa się głównie z γ -FeOOH. Jej własności katalityczne oparte są na powstawaniu wolnych rodników HO i HO

W podręczniku swym o korozji metali Evans²⁾ omawia sprawę tworzenia się rdzy na żelazie. Słusznie uważa autor, że w ramach tego zagadnienia należy również uwzględnić reakcje dotyczące utleniania się wodorotlenku żelazawego tlenem powietrza. Jak to wykazały nasze dawniejsze³⁾ i bieżące badania, wodorotlenek żelazawy może się zamienić w zależności od warunków na pomarańczowo - żółty γ -FeOOH (rombowy) lub w inną odmianę rombową żółtego getytu (α -Fe₂O₃ · H₂O)^{2) 8)}. Jest możliwe również tworzenie się czarnego (regularnego) żelazinu żelazawego Fe^{II}(Fe^{III}O₂)₂ (magnetyt) oraz produktów zawierających domieszki tego ostatniego odznaczających się szeroką skalą kolorów, począwszy od brudnożółtych do ciemno-brunatnych, nadających się m. in. jako pigmenty nieorganiczne. To wszystko zależy od p_H mieszaniny reagującej, od jej temperatury oraz od szybkości utleniania wodorotlenku żelazawego⁴⁾. Ostatnie nasze badania wykazały, że w przypadku bardzo prędkiego utleniania może powstać nawet rentgenobezpostaciowy wodorotlenek żelazowy, mianowicie izo-ortowodorotlenek żelazowy.*) Reakcję tę osiąga się przez wytrącenie z dużej objętości roztworu przesyconego tlenem w temperaturze 20° bardzo małych ilości wodorotlenku żelazawego powstałego z FeSO₄ i NaOH w stosunku równoważnikowym, wskutek czego pojawia się od razu wodorotlenek żelazowy. Produkt reakcji po wysusze-

niu na powietrzu ma kolor prawie ceglasty, zawiera ponad 20% wody, a jego diagram rentgenowski nie wykazuje wyraźnych linii. Po odwodnieniu w 250—300° powstały tlenek żelazowy nie jest ferromagnetyczny. Ferromagnetyczny (regularny) γ -Fe₂O₃ powstaje jedynie przez odwodnienie suchego γ -FeOOH w 250—300°. W wyższej temperaturze zamienia się w paramagnetyczny romboedryczny α -Fe₂O₃.⁵⁾

Gdy szybkość utleniania nie jest tak duża jak poprzednio, powstaje z wodorotlenku żelazawego γ -FeOOH, a w razie dalszego zmniejszenia się szybkości utleniania — getyt, częściowo lub w całości. Ta okoliczność zachodzi wówczas, gdy wytrącona w mieszaninie reagującej ilość wodorotlenku żelazawego jest stosunkowo duża lub też wtedy, gdy przepuszczany prąd powietrza nie jest dostatecznie silny w stosunku do ilości utlenialnego wodorotlenku żelazawego. Zarówno γ -FeOOH jak i getyt zawierają po wysuszeniu na powietrzu około 17% wody. W przypadku wytrącania wodorotlenku żelazawego nadmiarem NaOH, jak również w przypadku wyższej temperatury roztworu powstają w wyniku utleniania wodorotlenku żelazawego ciemnobarwne produkty zawierające żelazin żelazawy, odznaczający się dużą trwałością i trudną utlenialnością⁶⁾.

Poza tym domieszki obcych wodorotlenków mogą przyspieszać utlenianie wodorotlenku żelazawego i wpłynąć na skład końcowy produktów utleniania. Gdy np. w środowisku alkalicznym obecny jest Mg(OH)₂, wówczas utlenianie wodorotlenku żelazawego nie kończy się na żelazinie żelazawym, lecz zachodzi całkowicie, a to z powodu tworzenia się żelazinu magnezu. W związku tym magnez zajął miejsce żelaza dwuwartościowego, które jako już niezaangażowane w tym miejscu może ulec utlenieniu.^{3) 7)} W obecności Pb(OH)₂ lub jonów Pb²⁺ zachodzi katalityczne przyspieszenie utleniania wodorotlenku żelazawego, który zależnie od ilości użytego katalizatora może się zamienić w getyt lub γ -FeOOH, a nawet w produkty

bezpostaciowe.⁷⁾ Należy jeszcze wspomnieć, że γ — FeOOH powstaje również przy utlenianiu się gelu węglanu żelazawego na powietrzu.¹²⁾

W przypadku tworzenia się rdzy na powierzchni żelaza mogą oczywiście powstać wszystkie wspomniane produkty utlenienia, a w przypadku wyższej temperatury również odpowiednie tlenki. W temperaturze umiarkowanej (pokojowej) powstaje najczęściej żółto-pomarańczowy γ — FeOOH. Taki proces rdzewienia zachodzi, gdy np. zanurzyć zwykłe gwoździe do połowy w wodzie destylowanej lub wodociągowej i pozostawić je przez dłuższy czas w tym środowisku.⁸⁾ Powstała rdza po usunięciu jej z powierzchni żelaza i wysuszeniu na powietrzu jest bardzo subtelnym żółto-pomarańczowym sypkim proszkiem, zawierającym około 15% H_2O i 0,5% FeO. Na zdjęciach rentgenowskich wykazuje charakterystyczne linie γ — FeOOH. Tworzenie się rdzy w postaci γ — FeOOH według opisanego sposobu ma zapewne swe uzasadnienie w odpowiedniej szybkości utleniania się żelaza, jak również w tym, że woda destylowana jest normalnie lekko kwaśna (pH 5,5 — 6). Pozostaje to zapewne w pewnym związku z punktem izoelektrycznym γ — FeOOH, który znajduje się w $pH = 5,2 - 5,4$, zgodnie zresztą z naszymi badaniami³⁾ i późniejszymi C. Cariusa.⁹⁾ Evans²⁾ nie podaje tych faktów w swym podręczniku, choć znaczenie ich nie ulega wątpliwości, gdyż nadana swego czasu γ — wodorotlenkowi żelazowemu nazwa kwasu żelazawego łączy się ściśle z położeniem jego punktu izoelektrycznego. Tą okolicznością tłumaczy się przede wszystkim fakt, dlaczego wytrącony w $pH > 5,4$ wodorotlenek żelazawy nie utlenia się zupełnie, lecz częściowo zamienia się w żelazin żelazawy. Powstały w trakcie utleniania γ — FeOOH jako kwas żelazawy wiąże bowiem nie utleniony jeszcze w tym samym środowisku wodorotlenek żelazawy, który ma własności silnej zasady.³⁾ Girard i Chaudron¹¹⁾ potwierdzili później te fakty.

Z tych samych powodów co wyżej γ — FeOOH tworzy żelazin srebra o wzorze $AgFeO_2$.¹²⁾ O ile rdza składa się jak w naszym przypadku z γ — FeOOH tworzy ona identyczny żelazin srebra, który może już powstać w temperaturze pokojowej ze rdzy + Ag_2O , jak

to wykazali A. Krause i A. Lewandowski.⁸⁾ Rdza wykazuje zatem zdecydowaną aktywność chemiczną. Tej aktywności nie zdradza ani getyt¹³⁾ ani żelazin żelazawy.¹⁴⁾ Jakkolwiek getyt i γ — FeOOH zawierają tę samą ilość wody, jednak — będąc izomerycznymi związkami — zachowują się odmiennie pod względem chemicznym i katalitycznym. Częsteczki getytu α — $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ zawierają wodę hydratową związaną chemicznie w sposób kompleksowy, podczas gdy cząsteczki γ — FeOOH obejmują czynne grupy OH zawierające aktywne atomy wodoru, które pod względem energetycznym zajmują stanowisko pośrednie między H-atomem a H^+ — jonem.¹⁵⁾ Nie tylko mogą być podstawione srebrem, lecz mogą również działać wodorująco na pewne substraty i zapoczątkować w ten sposób reakcje katalityczne.¹⁶⁾ Co się tyczy żelazinu żelazawego, to mimo zawartego w nim żelaza dwuwartościowego jest katalitycznie mało czynny. Rozkłada on wodę utlenioną bardzo słabo i nie przyspiesza peroksydatywnego utleniania kwasu mrówkowego. Również aktywowanie żelazinu żelazawego za pomocą obcych wodorotlenków metali jak $Mg(OH)_2$ lub $Cu(OH)_2$ nie udaje się.^{**)} Jedynie reakcja benzydynowa wychodzi pozytywnie w obecności żelazinu żelazawego.¹⁷⁾

Własności katalityczne rdzy^{***)}

Jak już wspomniano wyżej, użyta w naszych doświadczeniach rdza składała się z γ — FeOOH. Taka rdza wykazał zarówno własności katalityczne jak i peroksydatywne. Pierwsze stwierdzono za pomocą katalitycznego rozkładu H_2O_2 w 37°, drugie w katalitycznym utlenianiu kwasu mrówkowego wodą utlenioną w 37°.

Katalityczny rozkład H_2O_2

Jak wynika z tablicy I, sucha rdza katalizuje rozkład H_2O_2 , jakkolwiek nie w takim stopniu jak rentgenobezpostaciowy ortowodorotlenek żelazawy.¹⁴⁾ Rozkład H_2O_2 stwierdzono, oznaczając jej bieżące stężenie przez miareczkowanie za pomocą 1/10 n $KMnO_4$ prób 10 cm^3 pobieranych w pewnych odstępach czasu.

Tablica I

Rozkład wody utlenionej w 37°.

0,2 g rdzy + 150 cm³ 0,2 n H₂O₂10 cm³ roztworu = a₀ cm³ 0,1 n KMnO₄

Czas w minutach	Rozkład H ₂ O ₂ w obecności rdzy	K.10 ³	Bez rdzy (próba ślepa)
a ₀ →	20,40	—	20,60
50'	19,60	0,80	20,20
100'	18,80	0,81	20,10
150'	18,00	0,83	20,00
200'	17,25	0,83	19,90
250'	16,60	0,82	19,90
300'	15,90	0,83	19,80

Uwaga do tablicy I: Stałą szybkości *K* obliczono dla reakcji I rzędu.

Tablica II

Rozkład H₂O₂ w 37°.a g katalizatora + 150 cm³ 0,2 n H₂O₂. 10 cm³ roztworu = a₀cm³ 0,1 n KMnO₄

Czas w minutach	Skład katalizatora				Bez katalizatora (próba ślepa)
	0,066 g rdzy + 0,033 g CuO	0,033 g CuO	0,0066 g rdzy + 0,0033 g CuO	0,0033 g CuO	
a ₀ →	20,75	20,70	20,65	20,65	20,90
50'	9,40	11,65	17,45	19,15	20,80
100'	1,20	3,40	14,20	17,60	20,80
150'	0,20	0,50	11,65	15,95	20,80
200'	—	—	9,10	14,00	20,60

Peroksydatywne utlenianie kwasu mrówkowego

Kwas mrówkowy pod wpływem wody utlenionej (0,2n) nie utlenia się w 37° i w wyższych temperaturach do 60° włącznie.¹⁹⁾ W obecności rdzy natomiast reakcja utleniania zachodzi już w temperaturach umiarkowanych (20°, 37°). Rdza spełnia zatem zadanie katalizatora peroksydatywnego, jak to wynika z tablicy III.

Własności peroksydatywne rdzy można aktywować przez mechaniczną domieszkę CuO. Działanie CuO jako aktywatora jest w tym przypadku bez porównania silniejsze niż w przypadku katalitycznego rozkładu wody utlenionej. Ciekawy jest może ten szczegół, że niekoniecznie większa domieszka CuO wpływa korzystniej. Wyniki tych doświadczeń podaje tab-

Rozkład wody utlenionej wywołany przez rdzę można przyspieszyć, dodając do niej odpowiedniego aktywatora. Dobrym aktywatorem (promotorem) okazał się uwodniony tlenek miedziowy. Otrzymaliśmy go przez strącanie wodorotlenku miedziowego z roztworu CuSO₄ nadmiarem NaOH we wrzącej mieszaninie, którą gotowano tak długo, aż osad był zupełnie czarny. Wysuszony na powietrzu tlenek miedziowy zawierał około 5% H₂O. Wystarczy mechaniczne zmieszanie rdzy i tlenku miedzi w celu otrzymania katalizatora mieszanego,¹⁸⁾ który lepiej katalizuje niż poszczególne jego składniki, dodzielnie. Uwodniony CuO odgrywa zatem w tym układzie rolę aktywatora. W tablicy II zestawione są odnośne wyniki, które obejmują również doświadczenia dotyczące wpływu stężenia katalizatora.

Tablica III

Utlenianie kwasu mrówkowego w 37°.
0,2 g rdzy + 150 cm³ 0,1 n HCOOH + 150 cm³ 0,4 n H₂O₂
10 cm³ roztworu = a₀cm³ 0,02 n NaOH

Czas w minutach	Utlenianie HCOOH w obec. rdzy	Sorpcja HCOOH przez rdzę	K.10 ³	Bez rdzy (próba ślepa)
a ₀ →	24,60	24,00	—	24,20
50'	23,85	23,90	0,6	24,20
100'	23,00	23,90	0,6	24,10
150'	22,15	23,70	0,7	23,90
200'	21,25	23,50	0,7	23,90
250'	20,55	23,50	—	23,90
300'	19,65	23,40	—	23,90

Uwaga do tablicy III: Stałą *K* obliczono dla reakcji I rzędu.

lica IV. Bieżące stężenie kwasu mrówkowego stwierdzono przez miareczkowanie 10 cm³ po-

branego roztworu za pomocą 0,02 n NaOH w obecności fenoltaleiny.

Tablica IV

Utlenianie kwasu mrówkowego w 37°.

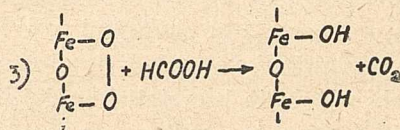
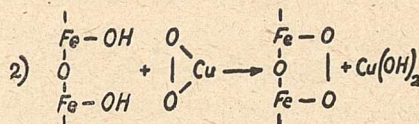
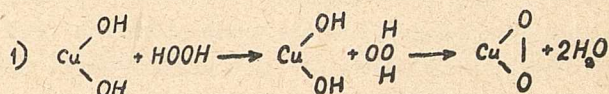
a g katalizatora + 150 cm³ ca 0,1 n HCOOH + 150 cm³ 0,4 n H₂O₂. 10 cm³ roztworu = a₀ cm³ 0,02 n NaOH

Czas w minutach	Skład katalizatora								Bez katalizatora (próba ślepa)
	0,2 g rdzy + 0,05 g CuO		0,02 g rdzy + 0,01 g CuO		0,05 g CuO		0,01 g CuO		
	utlenie- nie	sorpcja	utlenie- nie	sorpcja	utlenie- nie	sorpcja	utlenie- nie	sorpcja	
a ₀ →	23,85	23,85	22,95	22,75	23,95	23,85	23,00	22,70	22,80
50'	20,95	23,80	18,45	22,75	23,40	23,80	22,70	22,70	.
100'	13,45	23,80	10,25	22,70	22,70	23,80	22,20	22,65	.
150'	9,00	23,80	4,70	22,60	21,20	23,70	21,75	22,60	.
200'	8,00	23,70	2,55	22,60	19,20	23,70	20,80	22,50	.
250'	7,10	23,70	1,85	22,55	18,00	23,70	20,00	22,50	.
300'	6,40	23,60	1,65	22,50	16,80	23,60	19,55	22,50	22,50

Zarówno katalityczny rozkład wody utlenionej jak i katalityczne utlenienie kwasu mrówkowego przez rdzę i katalizatory mieszane zachodzi w układzie niejednorodnym. W tym przypadku mamy do czynienia ze skomplikowanym sprzężonym układem redukcjno-oksydacyjnym, który można wyrazić za pomocą nieprzerwanego łańcucha reakcji na zasadzie katalizy wielopoziomowej stopniowanej z H₂O₂ jako akceptorem końcowym, przy czym podobnie jak w naturalnym procesie oddychania każdy poprzedzający człon tego układu odwodorowuje zawsze następny.²⁰⁾ Zwiększona szybkość reakcji katalitycznej w obecności katalizatorów mieszanych tłumaczy się tym, że łatwo powstający w reakcji nadtlenek miedzi ułatwia bardzo i przyspiesza tworzenie się nadtlenu żelazowego, któremu przypada odwodorowanie substratu²¹⁾.

Z początku zachodzi sorpcja substratu na powierzchni katalizatora. Następnie czynne grupy OH wodorotlenku miedzi z racji swych aktywnych atomów wodoru wywołują orientację (aktywację) cząsteczek H₂O₂, które w tych warunkach przyjmują oblicze zdecydowanego utleniacza (równanie 1). Powstały w trakcie odwodorowania nadtlenek miedzi (równanie 1), a następnie nadtlenek żelazowy (równanie 2) można

stwierdzić na drodze analitycznej²¹⁾. Nadtlenek żelazowy wywołuje odwodorowanie kwasu mrówkowego (równanie 3).



Działanie katalatyczne (tzn. rozkład H₂O₂) tego układu można wytłumaczyć w sposób analogiczny co wyżej z tą jedynie różnicą, że w równaniu (3) należy wstawić zamiast HCOOH cząsteczkę HOOH, która na skutek odwodorowania zamienia się w O₂.

Dyskusja nad powyższymi reakcjami katalatycznymi i peroksydatywnymi nie byłaby kompletna, gdyby nie uwzględnić, że w przebiegu ich tworzą się wolne rodniki HO i HO₂ na powierzchni katalizatora, w związku z czym pew-

ne cząsteczki (H_2O) wyłączają się z zespołu nie-trwałego kompleksu wodorowo-tlenowego, podczas gdy inne cząsteczki (HOOH względnie HCOOH) ich miejsce zajmują. Zmiany te zachodzą w sposób ciągły według rytmu wahadłowego, wskutek tego, że atomy wodoru odznaczające się różnym poziomem energii ulegają stałym, zachodzącym w czasie przesunięciom w ramach wspomnianego kompleksu wodorowo-tlenowego, co równoznaczne jest z wędrówką elektronów tam i z powrotem czyli rezonansem elektronowym. Odpowiednia ilustracja tych zagadnień wraz z odnośnymi równaniami rodnicowymi była podana w sposób wyczerpujący w jednym z poprzednich artykułów na łamach „Przemysłu Chemicznego”⁽²²⁾.

Jeśli popatrzeć teraz na stronę praktyczną tego zagadnienia, należy przede wszystkim stwierdzić, że własności katalityczne rdzy mają duże znaczenie w odniesieniu do procesu rdzewienia żelaza na wilgotnym powietrzu i wynikających stąd konsekwencji. O ile rdza składa się z γ — FeOOH , co istotnie najczęściej ma miejsce, to γ — FeOOH jako kwas żelazawy mógłby działać wprost na żelazo metaliczne⁸⁾. Ważniejsze są jednak własności katalityczne rdzy, zwłaszcza jej rola jako katalizatora przenoszącego tlen. Ponieważ, jak to Wieland²³⁾ stwierdził, podczas utleniania żelaza powstaje woda utleniona, przeto rdza jako katalizator peroksydatywny siłą rzeczy przyspiesza dalsze rdzewienie żelaza⁸⁾, co zresztą zgadza się z ogólnym doświadczeniem praktyków korozyjnych²⁴⁾. Obecne domieszki, jak np. miedź wzgl. wodorotlenek lub uwodniony tlenek miedzi, wybitnie zwiększają sprawność rdzy jako katalizatora. Spostrzeżenia nasze pokrywają się z obserwacjami ogólnymi innych autorów, którzy stwierdzili, że wpływ domieszek miedzi zawartych w żelazie lub stali uwydatnia się tym, że korozja ogarnia prędko całą powierzchnię metalu²⁵⁾, wskutek czego unika się tzw. pittingu. Tammann i Dreyer²⁶⁾ stwierdzili w podobnych przypadkach przyspieszenie korozji, zwłaszcza w kontakcie z drewnem, masą korkową lub porcelaną. Carius i Schulz²⁷⁾ zauważyli, że zanurzona pod wodą stal miedziana w pierwszych miesiącach prędzej koroduje niż czyste żelazo. O ile tego rodzaju przyspieszona korozja obejmuje prędko całą powierzchnię metalu, a powstałe produkty korozji silnie do niej przylegają, wówczas mogą one spełniać zadanie powłoczki rdzochronnej²⁸⁾. Niepożądanym zjawie-

niem korozji jest tzw. pitting czyli rdzewienie lokalne, wyrządzające duże szkody, które wynikają stąd, że powierzchnia metalu z braku jednolitej skorodowanej powłoczki ochronnej podlega powolnemu, lecz stale postępującemu rdzewieniu.

W powyższych badaniach brali udział: Zofia Jaukszówna(*) w r. 1939 i 1945, Norbert Nowicki (***) w r. 1947 i Heliodor Staniszewski (**) w r. 1948.

Przy sposobności składamy serdeczne podziękowanie za udzieloną Zakładowi Chemii Nieorganicznej U. P. pomoc finansową, otrzymaną z Ministerstwa Oświaty w r. 1947 i od Komitetu dla Odbudowy Nauki Polskiej w r. 1948, co umożliwiło nam wykonanie opisanych badań.

Poza tym dziękujemy Komitetowi dla Odbudowy Nauki Polskiej za udzielenie stypendium jednemu z nas (H. Staniszewskiemu).

S u m m a r y

Iron-rust formed at moderate temperature and in moist air is generally composed of γ — FeOOH (1). Goethite (α — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (2) or crystallographically amorphous isoortho-ferric hydroxide (3), and ferrous ferrite (magnetite) (4) may be obtained too under suitable conditions; the last one most easily in an alkaline medium and at higher temperature. The above products (3), (1), (2) appear on oxidizing ferrous hydroxide with air oxygen; the formation depends not only upon the reaction-rate but also upon pH of the medium. γ — FeOOH is also formed when the precipitated ferrous carbonate is oxidized by the air. Iron-rust in the form of γ — FeOOH (isoelectric point at pH = 5.2), acting as ferrous acid, binds $\text{Fe}(\text{OH})_2$, so that at pH > 5.2 ferrous ferrite $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ and some mixed products may result. Iron rust forms silver ferrite AgFeO_2 (I) and possesses catalytic and peroxidative properties (II). Peroxidative properties have been observed on oxidizing formic acid by means of hydrogen peroxide at 37°C. Goethite and magnetite are inactive in those reactions (I), (II). The benzidine-reaction only gives positive results with magnetite. According to Wieland, hydrogen peroxide appears during oxidation of iron, iron-rust — FeOOH therefore influences in a catalytic way the rusting process. The process can be greatly accelerated by the presence of admixtures, especially of copper compounds ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ or hydrated CuO). Under these conditions the whole surface of the metal undergoes a quick corrosion, „pitting“ can be avoided, and the corrosion products, if they adhere to the surface, form a protective coating. The catalytic activity of iron-rust is based on the presence of free radicals HO and HO_2 , taking part in a chain of reaction, accompanied by an electronic resonance in a complicated oxidation-reduction system.

L i t e r a t u r a

1. Por. poprzednie komunikaty: A. Krause, Sprawozd. Polsk. Ak. Umiej. XLIX (1948), nr. 6, 320; A. Krause, „Zagadnienia nowoczesnej chemii nieorganicznej“, Roczniki Chemii, 23, 111 (1949).

2. U. R. Evans, Corrosion of metals, niem. wydanie E. Pietsch'a, Berlin (1939), 176; por. O. Bauer, O. Kröhnke i G. Masing, Die Korrosion des Eisens u. seiner Legierungen, Lipsk (1936), 192; por. też F. Dreschler, Korrosion u. Metallschutz, 1 (1930), 5.
3. A. Krause, Z. anorg. allg. Chem. 176 (1928), 399; por. też G. Schikorr, Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930), 322
4. A. Krause, Roczn. Chem. 16 (1936), 318.
5. Literature o γ - Fe_2O_3 i α - Fe_2O_3 por. I. W. Mellor, A comprehensive treatise of inorganic and theoretical chemistry 13, cz. II (1934), 774; L. A. Welo i O. Baudisch, „Active Iron II“, Chem. Reviews 15 (1934), 50; R. Fricke i G. F. Hüttig, Hydroxyde u. Oxyhydrate, Lipsk (1937), 316.
6. A. Krause i J. Tułecky, Z. anorg. allg. Chem. 195 (1931), 228; G. D. Bengouh, A. R. Lee i F. Wormwell, Proc. Roy. Soc. A 134 (1931), 312.
7. A. Krause i T. Grześkowiak, Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937), 51.
8. A. Krause i A. Lewandowski, Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), 395.
9. C. Carius, Z. anorg. allg. Chem. 197 (1931), 254.
10. A. Krause i K. Pilawski, Z. anorg. allg. Chem. 197 (1931), 301.
11. A. Girard i G. Chaudron, Compt. rend. 200 (1935), 127.
12. A. Krause i K. Pilawski, Z. anorg. allg. Chem. 197 (1931), 301; A. Krause, K. Moroniówna i E. Przybylski, Z. anorg. allg. Chem. 219 (1934), 203.
13. A. Krause i A. Lewandowski, Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), 305.
14. A. Krause i współpracownicy, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938), 1937; 71 (1938), 2392.
15. A. Krause i A. Lewandowski, Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), 313.
16. A. Krause, Sprawozd. Polsk. Ak. Umiej. XLIX (1948), nr 6, 320.
17. Por. L. A. Welo i O. Baudisch, l. c.; A. Krause i współpracownicy por. 14).
18. A. Krause, Roczn. Chem. 19 (1939), 129; 19 (1939), 265; A. Krause i A. Sobota, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938); 1296.
19. A. Krause, L. Kwintkiewiczówna, A. Grochowska i Z. Trzeciakowski, Ber. dtsch. chem. Ges. 72 (1939), 161.
20. A. Krause, Przegl. Chemiczny VI (1939), 161.
21. por. 19) oraz A. Krause, F. Koczyński i J. Rajewski, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 1231.
22. A. Krause, Przemysł Chemiczny, 4 (1948) 198.
23. H. Wieland, Über. d. Verlauf. der Oxydationsvorgänge, Stuttgart (1933).
24. G. Schikorr, Z. Elektrochem. 42 (1936), 107; W. H. J. Vernon, Trans. Farad. Soc. 31 (1935), 1678.
25. C. W. Borgman i U. R. Evans, Trans. electroch. Soc. 65 (1934), 264.
26. G. Tammann i K. L. Dreyer, Z. anorg. allg. Chem. 221 (1934), 127.
27. C. Carius i E. H. Schulz, Arch. Eisenhüttenwesen 3 (1929), 357.
28. Por. U. R. Evans pod 2), str. 150, 160, 447.

Cykl nieorganiczny w technologii sztucznego jedwabiu

W. Hennel

Streszczenie

Podano zestawienie różnych metod technologicznych w celu ułatwienia wyboru rozwiązania, któreby się najlepiej nadawało w naszych warunkach do zamknięcia cyklu nieorganicznego w przemyśle sztucznego jedwabiu. Autorowi wydaje się najwłaściwsze i dla nas najodpowiedniejsze rozwiązanie ostatnie, to jest odwadniania odpadkowej soli glauberskiej przy pomocy zanurzonego spalania.

Przy projektowaniu nowych zespołów przemysłowych należałoby rozważyć możliwość skombinowania wytwórni jedwabiu z elektrolizą soli kuchennej w sposób podany na fig. 3. Niezależnie od tego zagadnienie elektrolizy siarczanu winno być podjęte przez odpowiednią placówkę.

Na pytanie egzaminacyjne „z czego się robi sztuczny jedwab?” student odpowiedział: „z różnych nieorganicznych chemikaliów”. Odpowiedź niezbyt ścisła, była bliższą prawdy niż się w

pierwszej chwili wydawało egzaminatorom. Na przykład w podręczniku technologii Shreve¹⁾ podano roczne zużycie surowców przez amerykański przemysł sztucznego jedwabiu, z którego wynika po przeliczeniu, że na tonę miazgi drzewnej przypada chemikaliów przeszło trzy tony.

Zużycie chemikaliów na tonę miazgi drzewnej

kwasu siarkowego w przeliczeniu na 100% H_2SO_4	1,7 t.
ługu sodowego w przeliczeniu na 100% NaOH	1,0 t.
siarczku węgla	0,45 t.
innych chemikaliów	mniejsze ilości

Ogromne zużycie sody kaustycznej przy pracy sposobem wiskozowym, który jest najbardziej rozpowszechniony, polega na tym, że na celulozę działa się roztworem NaOH (około

18%) w dużym nadmiarze, aby ją przeprowadzić w alkali-celulozę. W dalszym ciągu procesu zużywa się znaczne ilości siarczku węgla, który z alkali-celulozą tworzy ksantogenian celulozy. Roztwór koloidalny ksantogenianu służący do ciągnięcia włókna, czyli roztwór wiskozowy, zawiera około 8% celulozy i 7% NaOH^2). Włókno przechodzi przez kąpiel kwaśną zawierającą około 6 do 10% H_2SO_4 przy czym regeneruje się celuloza.

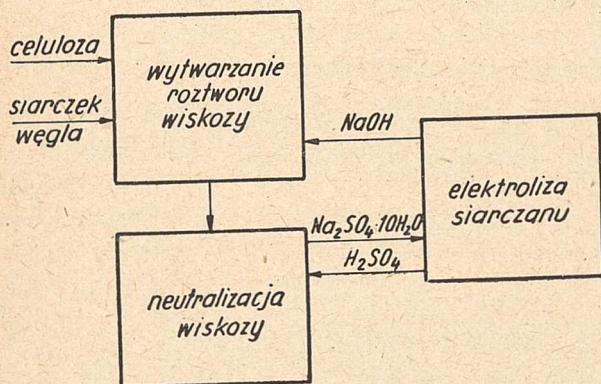
Część sody kaustycznej zużyta w nadmiarze do trawienia celulozy, może być w pewnym stopniu odzyskana na przykład systemem Ceriniego¹⁾ przez dializę i zagęszczenie otrzymanego słabego roztworu. Jednakże soda kaustyczna zawarta w samej wiskozie przechodzi całkowicie do kwaśnej kąpieli, tworząc siarczan sodowy, który może być wykrystalizowany jako sól dziesięciowodna $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, czyli sól glauberska. Wielkie ilości soli glauberskiej stanowią w przemyśle jedwabiu sztucznego bezużyteczny odpad.

Zadaniem niniejszego referatu jest omówienie możliwości wykorzystania tego odpadu, a zwłaszcza przerobienia go z powrotem na kwas i ług, przez co cykl nieorganiczny technologii sztucznego jedwabiu byłby zamknięty.

Elektroliza siarczanu

Teoretycznie najprostszym rozwiązaniem byłoby poddanie soli glauberskiej elektrolizie dla otrzymania kwasu siarkowego i ługu sodowego, według schematu (rys. 1), jednakże elektroliza siarczanu nie jest jeszcze przyjęta i rozpowszechniona w przemyśle.

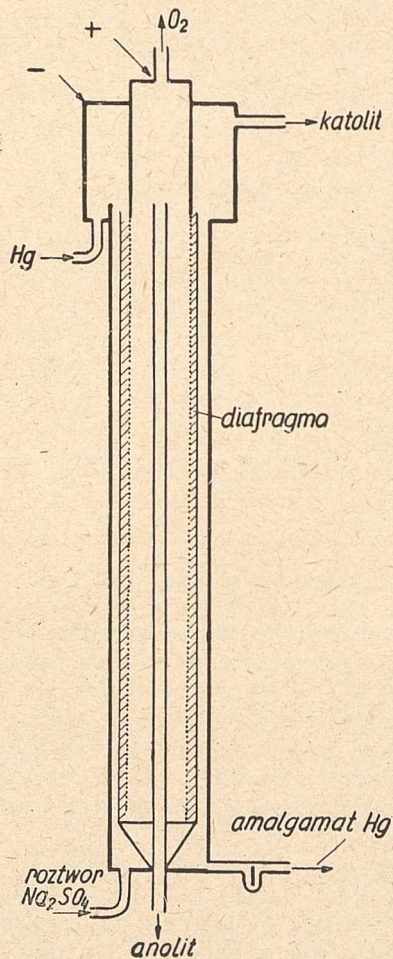
Elektrolizą siarczanu sodowego zajmowano się oddawna. Zwycięstwo nad Niemcami ujaw-



Rys. 1. Najprostszy cykl zamknięty.

niło daleko posunięte prace w tej dziedzinie, prowadzone w Bitterfeld nawet w czasie wojny³⁾. Z pierwszych prac laboratoryjnych i półtechnicznych wynikało, że elektroliza przebiega najkorzystniej przy użyciu katody rtęciowej. Budowano komórki poziome, najpierw na 500A, następnie na 9000 A wykorzystując doświadczenie z elektrolizy chlorku sodowego. Jednakże najlepsze wyniki osiągnięto z komórką pionową, diafragmową specjalnej konstrukcji, którą budowano na razie tylko do wielkości przeznaczonej dla natężenia 1100 A. Schemat tej komórki przedstawia rys. 2.

Zewnętrzny płaszcz komórki stanowi rura żelazna o średnicy 20 cm i długości 1,8 m. Płaszcz

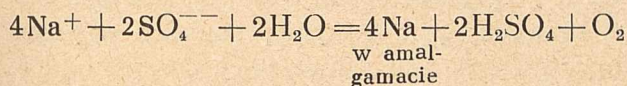


Rys. 2. Komórka elektrolizy siarczanu sodowego.

ten służy równocześnie za podłoże katody rtęciowej. W tym celu posiada on w górnej części szersze naczynie, z którego rtęć przelewa się do wnętrza i ścieka po wewnętrznej powierzchni rury, pokrywając ją równomierną warstwą. Rtęć ściekająca stanowi katodę. Górna krawędź

rury jest odpowiednio starannie obrobiona i zniwelowana, zaś wewnętrzna powierzchnia rury pokryta jest odpowiednim amalgamatem, aby ją rtęć dobrze zwilżała. Wewnątrz tej rury znajduje się umieszczona współśrodkowo, odizolowana, rura dziurkowana stanowiąca anodę (na schemacie rys. 2 oznaczona linią przerywaną). Anoda jest słabym punktem tej metody. Musi być wykonana z tworzywa odpornego na kwas siarkowy i na silne działanie utleniające podczas elektrolizy. Z dotychczas wypróbowanych tworzyw najodpowiedniejszy okazał się stop ołowiu ze srebrem o zawartości 7,5 — 10% Ag. Wyboru tego tworzywa nie należy uważać za ostateczny, przeciwnie należałoby pracować w dalszym ciągu nad znalezieniem tworzywa bardziej odpornego, aby na nim oprzeć się przy konstruowaniu większych jednostek. Anoda otulona jest diafragmą. Szczególnie wiele pracy poświęcono doborowi diafragmy i ostatecznie znaleziono materiał, który się do tego celu doskonale nadaje. Jest to guma porowata „Mipor“. Otrzymuje się ją przez wulkanizację kauczuku z dodatkiem soli rozpuszczalnej w wodzie. Wulkanizuje się cylindrycznie bloki, z których następnie zdziera się folię dowolnej grubości na maszynie do wyrobu fornierów. Po wylugowaniu soli powstają mikroskopijne pory, dzięki którym materiał ten posiada wymaganą przepuszczalność dla cieczy, stanowi mały opór przy elektrolizie, a równocześnie jest doskonałą zaporą dla gazu i uniemożliwia swobodne mieszanie się anolitu z katolitem.

Reakcja zachodząca podczas elektrolizy wyraża się równaniem sumarycznym:



Działanie komórki jest następujące: roztwór Na_2SO_4 o ciężarze właściwym 1,3 wchodzi od dołu i podnosi się w przestrzeni katodowej, którą stanowi komora o przekroju pierścienia grubości niewiele milimetrów, zawarta między diafragmą otulającą anodę, a katodą. Katolit po przejściu całej długości rury odchodzi górą znacznie zubożony w siarczan sodowy. Prowadzi się go do urządzeń, w których dosyca się do pierwotnego ciężaru właściwego i może być ponownie użyty. Część elektrolitu, która przenika przez diafragmę staje się anolitem. Wędruje ona również ku górze, aż do przelewu, umieszczo-

ngo w osi urządzenia. Przestrzeń katodowa w górze komunikuje się z atmosferą, ponieważ wydziela się z niej jedynie minimalna ilość wodoru (wysoka wydajność na Na). Z górnej części przestrzeni anodowej odprowadza się tlen i dlatego jest ona zamknięta i utrzymywana pod ciśnieniem zmniejszonym. Rtęć wyciekająca z komórki przez odpowiednie zamknięcie rtęciowe zawiera sól zamalgamowana. W zetknięciu z wodą w dowolnym urządzeniu znanym z elektrolizy chlorku sodowego, amalgamat ulega rozkładowi według reakcji:



Podstawowe dane co do warunków prowadzenia elektrolizy oraz zestawienie otrzymanych wyników podaje następująca tablica:

Elektroliza Na_2SO_4

Ciężar właściwy elektrolitu . 1,3

Ług sodowy

NaOH 550 — 600 g/l

Na_2SO_4 0

Kwas siarkowy

H_2SO_4 240—260 g/l

Na_2SO_4 210—240 g/l

Temperatura 40—50°

Napięcie 4,4 V

Natężenie 1100 A

Gęstość prądu na katodzie . 1000 A/m²

Wydajność prądowa . . . 95—97 %

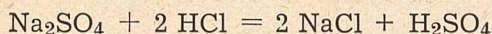
Zużycie energii na tonę

NaOH 3100 — 3400 kWh

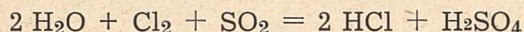
Powyższe wyniki należy uważać za bardzo dobre. Zawartość siarczanu w kwasie prawdopodobnie nie jest szkodliwa w danym przypadku, czystość ługu jest doskonała, a zużycie energii bardzo małe. To ostatnie można porównać ze zużyciem energii przy rtęciowej elektrolizie chlorku sodowego. W najnowszych danych o brytyjskich osiągnięciach w dziedzinie elektrolizy chlorku sodowego⁴⁾, znajdujemy zużycie 3100 kWh na tonę, prawdopodobnie brytyjską, czyli 3400 kWh na tonę metryczną. Wyniki dotychczasowe stanowią zachętę do dalszej pracy badawczej i konstruktorskiej nad doprowadzeniem elektrolizy siarczanu do realizacji w skali przemysłowej.

Zastąpienie elektrolizy siarczanu elektrolizą chlorku

Opierając się na najnowszych osiągnięciach firmy Krebs⁵⁾ można ominąć elektrolizę siarczanu nie przyjętą jeszcze w skali przemysłowej i zastąpić ją wypróbowaną i stosowaną powszechnie elektrolizą chlorku. Mianowicie stwierdzono, że sól glauberska topi się pod działaniem chlorowodoru czemu towarzyszy znaczna obniżka temperatury. Dalsze działanie chlorowodoru podwyższa temperaturę i powoduje wytrącenie chlorku sodowego w myśl reakcji:



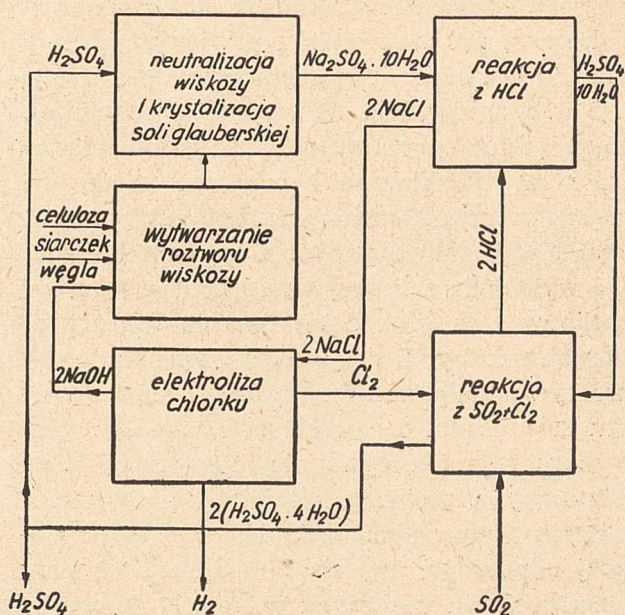
Otrzymana sól jest bardzo czysta i po odwirowaniu i przemyciu na wirówce nadaje się do elektrolizy. Przesącz stanowi kwas siarkowy, który łatwo uwolnić od chlorku i chlorowodoru, mianowicie wystarczy go stężyć i przedmuchać powietrzem. Stężenie kwasu nie wymaga odparowania, gdy się ma do dyspozycji chlor i dwutlenek siarki. Wystarczy wprowadzić oba te gazy do kwasu, aby związać chemicznie zawartą w nim wodę w myśl reakcji:



Reakcja ta jest zarazem źródłem chlorowodoru dla reakcji poprzedniej. Obie te reakcje mogą zachodzić równocześnie w tym samym reaktorze, jeżeli na sól glauberską działać mieszaniną chloru i dwutlenku siarki. Powyższy przebieg pracy ilustruje schemat na rys. 3.

Schemat ten przedstawia bilans obliczony w ilościach molarnych. Stężenie otrzymanego kwasu wynosi około 58% tj. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Nie ma danych w jakim stopniu stężenie to zapewnia uwolnienie kwasu od soli i chlorowodoru. Przy stężeniu kwasu 70—75% sól ma być w nim całkowicie nierozpuszczalna. Ze schematu wynika, że dla rozłożenia $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ należy wprowadzić z zewnątrz mol SO_2 , który nie pozostaje w obiegu, lecz wychodzi z cyklu jako mol H_2SO_4 przy stężeniu około 58%. Z porównania schematu rys. 1 i rys. 3 widać, że w jednym wypadku otrzymuje się tlen i wodór, w drugim tylko wodór jako produkt uboczny.

Opisany przebieg pracy jest tak prosty, że aż wydaje się dziwne, iż dopiero w roku 1949 zo-



Rys. 3. Cykl zamknięty w którym elektrolizę siarczanu zastępuje elektroliza chlorku.

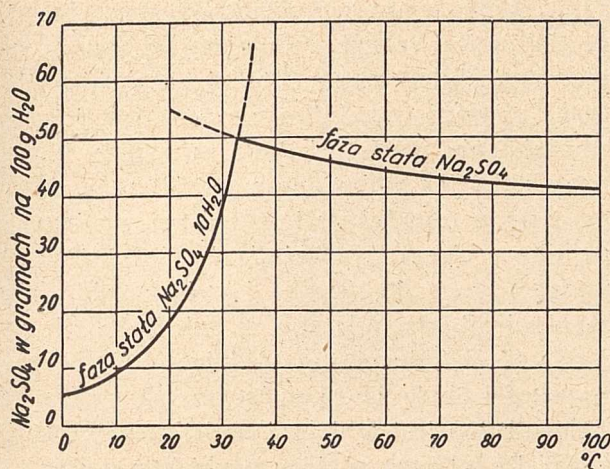
stał opatentowany. Aparatura służąca do tego procesu jest również prosta i przeważnie wykonana z żelaza gumowanego. Proces zrealizowano w Szwajcarii w specjalnej instalacji doświadczalnej.

Odwadnianie siarczanu

Trzecia droga zamknięcia cyklu, co prawda nie bezpośrednia, lecz nader prosta i racjonalna, polega na odwodnieniu soli glauberskiej i otrzymaniu bezwodnego siarczanu. Stanowi ona zamknięcie cyklu nie w skali danej fabryki, lecz w gospodarce ogólnokrajowej. Siarczan sodu bezwodny jest cennym produktem w przeciwieństwie do soli glauberskiej. Otrzymuje się go wraz z chlorowodorem działaniem kwasu siarkowego na sól kamienną w tak zwanych piecach sulfatowych. Wprowadzenie na rynek pewnej ilości siarczanu bezwodnego z przemysłu jedwabiu sztucznego zwalnia równoważną ilość kwasu siarkowego z przemysłu sulfatowego, oraz równoważną ilość chlorku sodowego. Jeśli idzie o kwas solny, to przerzucenie pewnej części jego produkcji z przemysłu sulfatowego na przemysł elektrolityczny jest ze wszech miar pożądane ze względu na wyższą jakość kwasu syntetycznego, jak również ze względu na sprzężoną z tym większą produkcję wodorotlenku sodowego. Trudność pójścia tą drogą

sprowadza się zatem głównie do trudności związanych z techniką odwadniania soli glauberskiej.

Rys. 4 przedstawia krzywą równowagi w układzie $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Jak wynika z rysun-



Rys. 4. Układ $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

ku rozpuszczalność siarczanu wzrasta silnie ze wzrostem temperatury do maksimum przy 32,4° po czym spada. W rzeczywistości krzywa rozpuszczalności siarczanu sodowego składa się z dwóch krzywych, z których lewa jest krzywą rozpuszczalności soli dziesięciowodnej, a prawa soli bezwodnej. Rozpuszczalność bezwodnego siarczanu sodowego maleje ze wzrostem temperatury, skutkiem czego wytrąca się on z roztworu przy nagrzewaniu roztworu nasyconego. Ta własność bezwodnego siarczanu sodu powoduje poważne trudności techniczne przy odparowaniu roztworu. W następujący sposób można sobie wyobrazić przebieg odparowania i krystalizacji soli o rozpuszczalności normalnej tj. wzrastającej ze wzrostem temperatury. W warstewce stykającej się z powierzchnią grzejną następuje przegrzanie roztworu nasyconego, który chwilowo staje się niedosyconym. Roztwór przegrzany wrze i staje się przesyconym. Powstają nowe kryształy, lub narastają kryształy istniejące i powraca stan nasycenia. Ze względu na szybki ruch cieczy w wyparce i czas potrzebny na odbycie się wymienionych procesów, wydzielanie fazy stałej następuje z reguły poza powierzchnią grzejną. W przypadku siarczanu sodowego wydzielanie fazy stałej jest konsekwencją podwyższenia temperatury i dlatego zachodzi ono przede wszystkim na powierzchni grzejnej, która szybko pokrywa się na-

rastającą warstwą siarczanu. Przez to przewodzenie ciepła maleje, aż do całkowitego ustania odparowania.

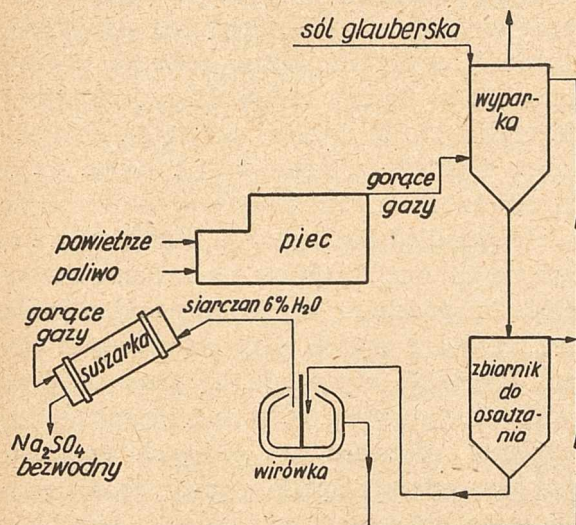
Zagadnienie odparowania roztworu siarczanu sodowego szczególnie interesuje technikę radziecką, ponieważ chodzi tam nie tylko o odwodnienie odpadowej soli glauberskiej, ale przede wszystkim o przeróbkę soli glauberskiej naturalnej, czyli mirabilitu, którego złoża w tym kraju są bardzo obfite. Dlatego literatura radziecka żywo interesuje się tym tematem. Istnieje monografia Makarowa i Itkina na temat odwadniania mirabilitu⁶⁾, w której można znaleźć przegląd licznych prac radzieckich i zagranicznych oraz krytyczne porównanie różnych metod. Na podstawie tej książki można powiedzieć, że dobre wyniki przy odparowaniu siarczanu sodowego otrzymuje się przez ominięcie powierzchni grzejnej, co można osiągnąć przez rozpylanie roztworu w gorących spalinach, przez prowadzenie spalin wprost do roztworu, bądź przez ogrzewanie przy pomocy palnika zanurzonego w cieczy. Odsyłając czytelnika do wymienionej monografii, podaje się poniżej najbardziej charakterystyczne przykłady tych trzech dróg postępowania.

Sposób Zakładów Czadoszczeńskich polega na rozpylaniu roztworu. Podstawowym elementem aparatury jest murowana wieża pusta w górnej części, posiadająca w dole dwie kondygnacje suszarki talerzowej. Spaliny otrzymane z gazu w specjalnej komorze ogniowej przechodzą wieżę z góry na dół. W górze części wieży umieszczone są w ścianach dysze do rozpryskiwania stopionego mirabilitu. Mirabilit stopiony parą bezpośrednią i rozcieńczony wodą do ciężaru właściwego 1,26 (250—276 g Na_2SO_4 w litrze) po odstaniu przez 1,5—2 godzin, rozpryskuje się pod ciśnieniem 10 atm. Na górne dno wieży spada sól częściowo osuszona. Mieszadło obrotowe przegarnia ją i przerzuca na drugie dno, skąd analogiczne mieszadło zrzuca ją już w stanie bezwodnym do odbieralnika.

Pewną komplikacją stanowi konieczność skrobienia ścian w trakcie pracy. Prawdopodobnie ze względu na prostotę skrobaczy przekrój wieży jest kwadratowy, co posiada pewne ujemne strony.

Za przykład urządzenia posługującego się barbotażem gorących spalin może służyć zespół przedstawiony schematycznie na rys. 57). Spaliny wytworzone w oddzielnym piecu o tempera-

turze powyżej 1000° wprowadza się wprost do odparowywanego roztworu. Wyzyskanie ciepła spalin jest przy tym znakomite, gdyż mimo bardzo wysokiej temperatury początkowej, po przejściu przez warstwę cieczy opuszczają one wyparkę w temperaturze prawie że równej tem-

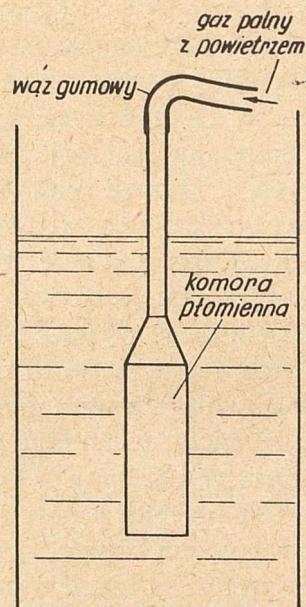


Rys. 5. Urządzenie do odwadniania siarczanu sodowego (Schulz i Lavine).

peraturze wrzącej cieczy. Do wyparki wprowadza się sól krystaliczną, a wypuszcza dołem papkę kryształów soli bezwodnej, którą po przejściu przez odstojnik kieruje się na wirówkę. Ostatnie 6% wilgoci sól traci w suszarce bębnowej. Ciecz z odstojnika i z wirówki wraca do odparowacza.

Najlepsze i najekonomiczniejsze wydaje się urządzenie opisane przez Douglasa i Andersona⁸⁾ i bardzo pochlebnie oceniane w cytowanej monografii radzieckiej. Urządzenie w zasadzie podobne do schematu na rys. 5, różni się tym, że zamiast spalać paliwo gazowe bądź ciekłe w oddzielnym piecu, wprowadza się palnik wprost do odparowywanego roztworu. Palnik przedstawiony schematycznie na rys. 6 stanowi zwykła rura żelazna średnicy około 300 mm, długości przeszło 1 m, zwężona ku górze i przyspawana do rury o średnicy około 60 mm, przez tę rurę doprowadza się mieszaninę gazu palnego z powietrzem. Jest ona w dalszym ciągu połączona węzłem dla umożliwienia wysuwania palnika. Palnik nie posiada żadnych części wewnętrznych, ani wykładziny ogniotrwałej, jak palniki zanurzeniowe, opisywane przez innych autorów. Płomień znajduje się w szerszej części rury, w której panuje temperatura $1300 - 1550^{\circ}$. Na

palniku osiada z zewnątrz bezwodny siarczan, który od czasu do czasu odpada, odrywając warstewkę żelaza. Dlatego palnik ulega zużyciu i wystarcza jedynie na około 500 ton siarczanu. Ze względu na prostotę i taniość palnika nie opłaca się wykonywanie go ze szlachetnych tworzyw. Ilość żelaza wprowadzona z palnika do produktu jest znacznie mniejsza niż własne zanieczyszczenie żelazem. Z opisu nie wynika dlaczego płomień w palniku nie przeskakuje przy zmniejszeniu prędkości gazu, zwłaszcza, że gaz przychodzi już zmieszany z powietrzem. Zapalanie może również następować bez wyciągania palnika z cieczy. Niewątpliwie wiele istotnych szczegółów co do palnika i związanych z nim manipulacji przemilczano w opisie. Palnik zanurza się w zbiorniku o średnicy około 2,5 m i wysokości około 3,5 m służącym za wyparkę. Zbiornik ten jest w dolnej części zwężony stożkowo dla łatwego odbioru papki kryształów.



Rys. 6. Najprostszzy palnik zanurzeniowy (Douglass Anderson).

Makarow i Itkin w następujący sposób oceniają zużycie paliwa na odwodnienie 2,5 ton mirabilitu. Jakkolwiek nie jest powiedziane o jakim paliwie mowa, podane liczby mogą służyć do porównania.

Porównanie zużycia paliwa

Zanurzony palnik	133 kg
Rozpylanie	330 — 350 kg
Barbotaż	670 kg

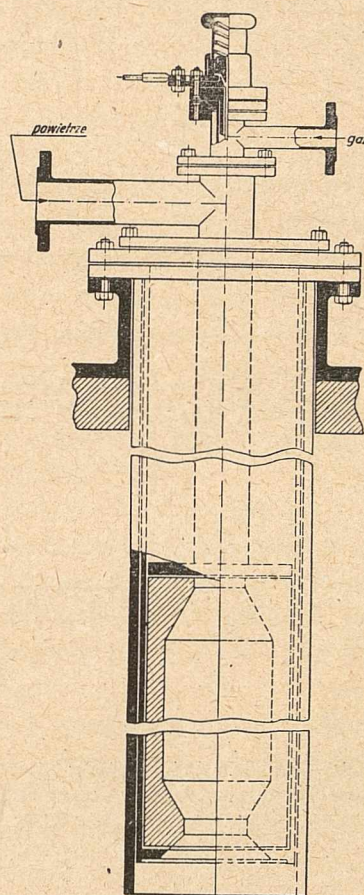
Jednakże trudno zrozumieć dlaczego zużycie paliwa przy metodzie barbotażu miałyby się aż tak bardzo różnić od zużycia przy innych metodach.

Pisząc o spalaniu pod powierzchnią cieczy należy wspomnieć, że na terenie fabryk niemieckich na Ziemiach Odzyskanych wykonywano przed wojną i w czasie wojny prace doświadczalne, które doprowadziły do konstrukcji palników o szerokiej skali wydajności. Palniki te reklamowała i sprzedawała firma w Berlinie, zaś rysunki konstrukcyjne zachowały się na Śląsku, gdzie palniki produkowano. Niewątpliwie możnaby te palniki wykorzystać do odwadniania siarczanu. Rys. 7 przedstawia schemat takiego palnika, a podana poniżej tabela Nr 1 zawiera dane o 12-tu wytwarzanych wielkościach.

Zakończenie

Powyższe zestawienie różnych metod technologicznych ma na celu ułatwienie wyboru rozwiązania, któreby się najlepiej nadawało w naszych warunkach do zamknięcia cyklu nieorganicznego w przemyśle jedwabiu sztucznego. Autorowi wydaje się najwłaściwsze i dla nas najdostępniejsze rozwiązanie ostatnie, to jest odwadnianie odpadowej soli Glauberskiej przy pomocy zanurzonego spalania. Przy projektowaniu nowych zespołów przemysłowych należałoby rozważyć możliwość skombinowania wy-

twórni jedwabiu z elektrolizą soli kuchennej w sposób podany wyżej (rys. 3). Niezależnie od tego zagadnienie elektrolizy siarczanu winno być podjęte przez odpowiednią placówkę badawczą.



Rys. 7. Palnik zanurzeniowy (Fischer).

Charakterystyka palników różnej wielkości

Wielkość palnika			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Wydajność Kcal/h.10 ³			10	25	50	75	100	150	200	300	400	600	800	1000
Zapotrzebowanie	gazu	Dalgaz G.W.O. 4300 Kcal/Nm ³	2,35	5,8	11,6	17,5	23,4	35	46,5	70	93	140	186	235
		Gaz świetlny G.W.O. 3800 Kcal/Nm ³	2,65	6,6	13,2	20	26,5	40	53	80	105	160	210	265
		Gaz generatorowy G.W.O. 1200 Kcal/Nm ³	—	—	—	62,5	83,5	125	167	250	335	500	670	835
	mocy	Sprężarka gazu KW	—	—	—	1,3	1,3	1,8	2,6	2,6	4,5	4,5	6,5	8,0
		Sprężarka pow. KW	—	—	—	5,0	5,0	5,8	6,5	13,0	21,0	27,0	38,0	38,0
Woda chłodząca m ³ /h			0,6	0,8	1,0	1,2	2,4	3,0	3,8	4,5	4,5	8,0	17,0	17,0

Summary

Different methods are surveyed for closing the „inorganic cycle“ of reactions in rayon technology. Dehydration of Glauber's salt is thought to be the best method.

Combination of rayon manufacturing with the electrolysis of sodium chloride (presented on fig. 3) is of great advantage.

Literatura

1. R. Norris Shreve — The Chemical Process Industries, 1945.
2. R. Houwink — Chemie u. Technologie der Kunststoffe, 1942.
3. F.I.A.T. No 831 — Sodium Sulfate Electrolysis.
4. W. Woods i C. E. Bowen — Modern Electrochemical Equipment. The Industrial Chemist, 43 (1949) 8, 46—48.

5. Krebs Co — Patent szwajcarski Nr 258—841 z 16 maja 1949.
6. Makarow i Itkin — Promyszlennyye metody obezwozhdynania mirabilita. Akad. Nauk SSR, 1946.
7. Schulz i Lavine — Interphase Evaporation of Sodium Sulfite Solutions. Ind. Eng. Chem. 34, 59—64 (1942).
8. Douglass i Anderson — Submerged Combustion as Applied to Sodium Sulfate Production. Chem. Met. Eng. 48, No 5, 135—7 (1941).
9. Karl Fischer — Firma Budowy Aparatury — Tauchbrenner. Ulotka reklamowa.

Powyższy materiał autor znalazł:

1. i 6. w Bibl. Biprochemu w Gliwicach.
2. i 4. w Bibl. Inst. Chem. Przem. w Gliwicach.
5. w Bibl. Urzędu Patentowego w Warszawie.
3. 7. i 8. w Bibl. Gł. Inst. Chem. Przem. w Warszawie.
9. we własnym posiadaniu.

Laboratoryjne otrzymywanie ketenu

S. Chudzyński

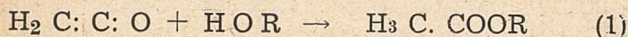
Streszczenie

Autor artykułu omawia różne metody otrzymywania ketenów i podaje różne urządzenia, stosowane w praktyce laboratoryjnej przy ich otrzymywaniu.

Keteny, substancje o wzorze ogólnym $R_1 R_2 C: C: O$, należą do ciał bardzo aktywnych, przede wszystkim zaś stanowią silne czynniki acylujące. We wzorach poniższych R , R_1 i R_2 oznaczają wodór lub dowolny rodnik organiczny.

Największe znaczenie ma prosty keten $H_2 C: C: O$.

Reagując z grupami OH tworzy różne pochodne kwasu octowego:



Jako gaz ($t_w = -80^\circ$, według niektórych nowszych danych -56°) trujący, skłonny przy tym do polimeryzacji, keten źle się nadaje do przechowywania i niemal z reguły bywa zużywany natychmiast po wytworzeniu.

Metoda otrzymywania ketenów, podana przez ich odkrywcę, Staudingera (27,28), była kosztowna i żmudna. Polegała ona na odciągnięciu

wiórkami cynkowymi chlorowca z chloro- lub bromo- bezwodnika odpowiedniego chlorowco-kwasu.

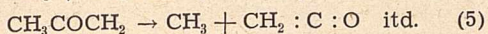
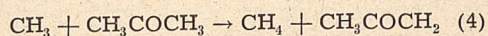
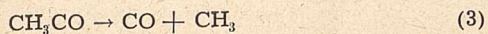
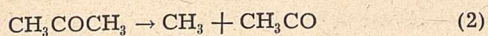
W odniesieniu do ketenu prostego Schmidlin i Bergmann (26) wykorzystali spostrzeżenie Wilsmore'a (29), że aceton i kilka innych substancji (np. kwas octowy) rozkłada się w zetknięciu z rozżarzoną spiralą elektryczną (platyna), wydzielając m. in. keten.

Urządzenie składało się z trudnotopliwej rury szklanej, wypełnionej kawałkami palonej glinki, ogrzewanej w zwykłym piecu do spalań do temp. $500 - 600^\circ$. Wydajność procesu wahała się między 10 a 14%. Produkcję ketenu w określonych warunkach oznaczono przez pochłanianie gazów pyrolitycznych w wodzie i mianowanie 2 n NaOH.

Późniejsze badania (1, 8, 23, 25) nad mechanizmem reakcji i jej kinetyką pozwoliły na głębsze wnikięcie w istotę procesu i oparcie wytwarzania ketenu na ścisłych podstawach teoretycznych.

Szczegółowo badał te zagadnienia Rice F. O. i jego współpracownicy. Stwierdzili oni, że ketenowy rozkład acetonu jest reakcją łańcuchową.

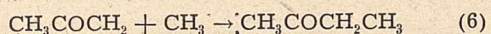
wą, o prawie 300 ogniwach. Początek daje jej rodnik metylowy:



który odszczepia wodór od cząsteczki acetonu, przekształcając go w rodnik acetonowy, sam zaś w postaci metanu wypada z reakcji.

Rodnik acetonowy rozkłada się dalej na keten i metyl, reagujący znowu w tym samym kierunku.

Łańcuch przerywa się prawdopodobnie wskutek zderzenia rodników, przy czym powstaje keton metylowo-etylowy, etan i acetonilo-aceton.



Są to więc reakcje pasożytnicze, powodujące zmniejszenie wydajności ketenu. Częściowym potwierdzeniem tych założeń jest zawartość 5,5% etylenu stwierdzona przez Rice'a w gazach wolnych od ketenu.

Również udało się Rice'owi wyizolować w specjalnych warunkach, reakcję (6). Ogrzewając aceton wobec 1% $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, jako źródła rodnika metylowego w 400° , a więc poniżej temperatury rozpadu acetonu i tworzenia się ketenu, stwierdzono w produktach reakcji obecność acetonilo-acetonu, w ilościach mniej więcej odpowiadających zawartości $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Przekonano się przy tym, że stężenie rodnika CH_3 jest minimalne, poniżej czułości jego reakcji ze zwierciadłem tellurowym, co również pokrywa się z przewidywaniami.

Charakter kinetyczny procesu opisał po raz pierwszy Hinshelwood (11) badacz reakcji jednocząsteczkowych, znajdując, że piroliza acetonu w naczyniu krzemionkowym przebiega wg równania pierwszego stopnia, jest więc niezależna od ciśnienia początkowego, ani od obecności gazów obojętnych (CO_2 , N_2), ani wreszcie od powierzchni styku ze ścianami naczynia (12).

Obserwacje jego potwierdzili Rice (24) i Falkowski (8), ten ostatni wykazał przy tym, że woda w warunkach procesu jest obojętnym rozcieńczaczem. Jest to o tyle interesujące że w

temperaturze pokojowej keten dobrze reaguje z wodą, stając się nieczynny dopiero w temperaturze pirolizy lub w stanie ciekłym (-80°).

Doświadczenia nad wpływem warunków reakcji na jej przebieg wykazały, że rozpad ketenowy acetonu zaczyna się ok. 400° i że wydajność rośnie z temperaturą. Wg. Rice'a zależność ta ustaje po przekroczeniu 600° , konwersja natomiast powiększa się nadal.

Czas kontaktu — zdaniem Rice'a — również nie ma poważniejszego znaczenia dla wydajności, podnosząc jedynie stopień przemiany.

Wraz z Hurdem krytykuje on także wszelkie doniesienia o działaniu katalitycznym poszczególnych materiałów (17, 12, 16). Głównie dotyczyło to prac Berla i Kullmanna (4), którzy jedni z pierwszych, podali wiadomość o wpływie tworzywa aparatury oraz napełnienia na wydajność procesu.

Wg Hurda napełnienie aparatury działa tylko jako zasobnik ciepła i lepsze wyniki, jakie otrzymuje się na metalach należy przypisać dobremu ich przewodnictwu termicznemu, chroniącemu wnętrze komory pirolitycznej przed obniżeniem temperatury.

Najlepsze wyniki otrzymali w nowszych już czasach Nametkin i Fiedosiejewa (20) przy użyciu kontaktu CeO_2 . Utrzymując stopień przemiany ok. 0,3, mieli wydajność 85% (w stosunku do rozłożonego acetonu) w temp. $470-550^\circ$. Na dodatni wpływ CeO_2 i ThO_2 zwrócił w swoim czasie uwagę Berl, ciekawsze jednak rezultaty osiągnął on z V_2O_5 , osadzonym na pumeksie; przy konwersji 0,04 otrzymał wydajność 77% (4).

Wyniki, zarówno Berla, jak i Nametkina, budziły pewne zastrzeżenia co do powtarzalności, szczególnie więc interesująco wypadły próby Berla z Al_4C_3 , w których wydajność pozostawała na niemal niezmiennym poziomie w 13 doświadczeniach i raz tylko okazała się potrzeba odświeżenia katalizatora przez ogrzanie z dostępem powietrza. Zdaniem autorów wszystkie kontakty wymagają kilkakrotnego użycia, zanim osiągną swą optymalną sprawność, zachowywaną przez dłuższy czas.

W ostatnich latach za najcenniejszy materiał aparaturowy uważa się miedź, bronz i srebro. Kontakty natomiast siarczanowe, które lansowało kilka patentów Nightingale'a (17, —), zostały przez Hurda zdyskwalifikowane, jako najzupeł-

niej obojętne napełnienie, ustępujące oddawna używanemu tłuczniowi porcelanowemu.

Do katalizatorów ujemnych przemiany ketenowej należą żelazowce. Ott i współpracownicy stwierdzili, że przy ich użyciu nie tylko wydajności są bardzo małe, lecz i przebieg procesu nierównomierny. W produktach rozkładu na drucie żelaznym ketenu było zaledwie 5—7% (wyjątkowo 17%, na niklu zaś — 12%. Ilość sadzy, osadzonej na włóknie metalowym, stanowiła aż 8% węgla, zawartego w przereagowanym acetonie (21).

Kontakty te sprzyjają więc daleko idącemu krakowaniu acetonu do CO, węglowodorów (CH_4 i C_2H_4) oraz niewielkiej ilości wodoru, z tej też przyczyny, metali z grupy żelazowców nie używa się do wyrobu komór pirolitycznych, aczkolwiek części, pracujące w temperaturze poniżej 400° mogą być wykonywane z tych materiałów. Stopy natomiast Cr—Ni znajdują zastosowanie. Nie jest to wyjątkowy w praktyce pirolizy wypadek, że poszczególne żelazowce wpływają ujemnie na przebieg procesu, podczas gdy ich aliaże zachowują się korzystnie.

Niektóre katalizatory, np. metaliczny magnez, jego tlenki kierują reakcję w zupełnie inną stronę i między produktami znajdujemy tlenek metylu, izoforon itp. (18).

Obok kontaktów istnieje szereg katalizatorów homogenicznych, działających zarówno ujemnie, jak i pozytywnie. Do negatywnych należą rozmaite pochodne alifatyczne. W literaturze wymienienia się stale: CH_3J , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ oraz azotyn izoamylowy. Szkodliwie działa również nagromadzenie produktów reakcji, dlatego też Morey radzi destylować aceton odpadkowy przed zawróceniem do pirolizy (24).

Do katalizatorów dodatnich należą fosforan trójetylowy, stosowany częściej przy otrzymywaniu ketenu z kwasu octowego, oraz dwuacetyl.

Wydajność zależy również od stopnia przemiany. Im jest on wyższy, tym wydajność gorsza. Berl i Kullman, utrzymując konwersję na poziomie 0,1 osiągnęli 50% wydajność, podczas gdy Hurd i Tallyn na takiej samej aparaturze otrzymywali 35 — 45% ketenu przy przemianie 25 — 40%. (Dla uniknięcia nieporozumienia przypominamy, że stopniem przemiany nazywamy % zużytego, a ściślej nieodzyskanego pod-

czas regeneracji acetonu, wydajnością zaś stosunek procentowy otrzymanego ketenu do teoretycznej jego ilości, obliczonej na podstawie zużycia acetonu). (14, 15).

Fakt ten pozostaje w całkowitej zgodzie z teorią, im bowiem większe jest rozcieńczenie produktów pirolizy, tym mniejsze prawdopodobieństwo współdziałania dwóch rodników, przerywającego łańcuch i powodującego powstawanie substancji ubocznych.

W praktyce laboratoryjnej przyjęła się aparatura szklana lub miedziana, temperatura ok. 700° , przy utrzymywaniu konwersji na poziomie 10 — 20%. W nowszych metodach zaleca się również zwracanie acetonu do reakcji po uprzedniej destylacji.

Aparaty pirolityczne można podzielić na 2 grupy: o ogrzewaniu zewnętrznym, których prototypem jest przyrząd Schmidlina i Bergmanna, oraz ogrzewane od wewnątrz tzw. „lampy ketenowe“.

Aparatura pierwszego rodzaju nie uległa od czasów zaprojektowania poważniejszym zmianom, dotyczącym głównie armatury, przy czym piece elektryczne i gazowe ocenia się równorzędnie.

Zupełnie odmienne pod względem konstrukcyjnym rozwiązanie stanowi lampa ketenowa, zaprojektowana przez laboratorium Otta (21). Była to rzeczywiście lampa — żarówka wolframowa, którą przez dolutowanie odpowiednich boczników przekształcono w deflegmator, nasadzany na szyjkę kolby, w której wrzał aceton. Częściowo rozłożone, na rozgrzanym do ok. 600° włóknie, pary przechodzą do chłodnicy, pochylonej w stronę lampy, gdzie keten uwalnia się od acetonu, zwracającego do parownika.

Bardzo precyzyjne urządzenie tego typu zbudowali Dunbar i Bolstad (7).

W obu tych aparatach odpada długa rama reaktora.

Nieco wcześniejsze modele Chok-Hao-Li (6) oraz Williams'a i Hurda (30) odznaczają się większą prostotą. Generator Hurda stanowi jakby przejście między lampą, a aparatem rurowym. Zasadniczą jego część stanowi komora pyreksova o średnicy 70 mm, długości 250 mm, wzdłuż której jest umieszczona spirala chromelowa.

Ostatnio nowy pomysł aparatu tego podał Wang i Schweler (31),

W Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej, przystępując do prób nad zastąpieniem bezwodnika octowego ketenem w procesach acetylowania, zbudowano aparaturę do otrzymywania i dalszego przerobu ketenu.

Aparaturę tę, do której wprowadziliśmy pewne ulepszenia, opiszemy przy właściwej okazji.

Summary

A review of ketene production and laboratory equipment is presented.

Literatura

- Allen A. O., Journ. Am. Chem. Soc. 58, 1052.
- Atlantic Research Ass. Corp., U. S. P. 2.376.748.
- Atwood F., U. S. P. 2.364.513.
- Berl E., Kullmann A., Ber. Chem. Ges. 65B 1114-21 (1932).
- Carbide and Carbon Chem. Corp.; D.R.P. 604. 910.
- Chok-Hao-Li; Science 90, 43 (1939).
- Dunbar R. E.; Bolstad L. L.; J. Org. Chem. 9, 219-20 (1944).
- Falkowski W. B., Kagan M. J.; Żurn. Fiz. Chim. 22, 445-55 (1948).
- Hale R. W.; Nature. 140, 1017 (1937).
- Herriot R. M.; J. Gen. Physiol. 18, 69 (1934).
- Hinshelwood C. N., Hutschison W. K.; Proc. Soc. Roy. 111A, 245 (1926).
- Hurd C. D. „Pyrolysis of Carbon Compounds“ 1929.
- Hurd C. D.; Org. Syntheses I, 330-4 (1947); Org. Synth. V, 39-42 (1925).
- Hurd C. D., Tallyn Wm. H., J. Am. Chem. Soc. 47, 1427-30 (1925).
- Hurd C. D., Tallyn Wm. H., J. Am. Chem. Soc. 47, 1779-82 (1925).
- J. Al.; Angew. Chem. 45, 545-6 (1932).
- Ketoid Co.; p. Ang. 237.573.; U.S.P. 1.602.699.
- Makasami Nakajima; J. Chem. Soc. Japan. 63, 1285-98 (1942).
- Morey G. H.; Ind. Eng. Chem. 31, 1129-32.
- Namietkin S. S., Fiedosiejewa A. J.; Sintezy Duszystych Wieszcz.
- Ott E., Schröter R., Pachendorff K.; J. prakt. Chemie 130, 177-9/1931).
- Peytral E.; p. Fr. 722, 477.
- Rice F. O., Greenberg J., Waters C. E., Volrath R. E.; I. Am. Soc. 56, 760/34).
- Rice F. O., Herzfeld K. F.; J. Am. Chem. Soc. 56, 2841-9 (1934).
- Rice F. O., Rodowskas L., Lewis W. R.; J. Am. Chem. Soc. 56, 2417-8 (1934).
- Schmidlin J.; Bergmann M.; Ber. Chem. Ges. 43, 2821-3 (1910).
- Staudinger H.; Ber. Chem. Ges. 38, 1735-9 (1905).
- Staudinger H.; Klever H. W., Ber. Chem. Ges. 41, 594-600 (1903) — VI.
- Wilsmore N. T. M., Stewart A. W.; J. Chem. Soc. 91, 1938-41 (1907).
- Williams J. W., Hurd C. D.; J. Org. Chem. 5, 122-5 (1940).
- Wang S. C., Schweler F. W.; J. Chem. Education 26, 323-4 (1949) wg. Chem. Abstracts 44, 546b (1950).

Kilka uwag o baterii wyparnej przeciwprądowej

St. Niewiadomski i K. Wieceffiński

Streszczenie

Dla zagęszczania roztworów używane są w przemyśle baterie aparatów wyparnych, pracujących najczęściej na zasadzie współprądu.

Wiele względów przemawia jednak za tym, aby w niektórych przypadkach stosować baterię przeciwprądową.

Przy projektowaniu aparatury i wyborze właściwej metody należy brać pod uwagę koszt instalacji, jak również eksploatacji urządzenia.

W większości wypadków decydujące są koszty prowadzenia procesu.

Na przykładzie obliczenia aparatury do stężenia ługu sodowego uzasadniono, że dla otrzymania stałego wodorotlenku sodowego bardziej ekonomiczna jest metoda przeciwprądowa.

Stosowane często w przemyśle chemicznym stężanie roztworów drogą odparowywania rozpuszczalnika prowadzi się w specjalnej instalacji wyparnej, składającej się czasem z jednego lub częściej — z całego szeregu aparatów, połączonych w baterie i pracujących przeważnie metodą ciągłą.

Roztwory, w zależności od stopnia stężenia oraz własności rozpuszczalnika i ciała rozpuszczanego, w różny sposób zachowują się podczas procesu odparowywania. Decydują tu takie własności, jak lepkość, wysokość temperatury wrzenia, wydzielanie się osadów, tworzenie się piany, możliwość rozkładu w wyższych temperaturach, warunki wymiany cieplnej itp.

Z tych względów należy stosować podczas stężania różne metody postępowania i odpowiednią konstrukcję aparatury. Uwzględnić również trzeba zagadnienie najbardziej korzystnego źródła dostarczanej energii cieplnej.

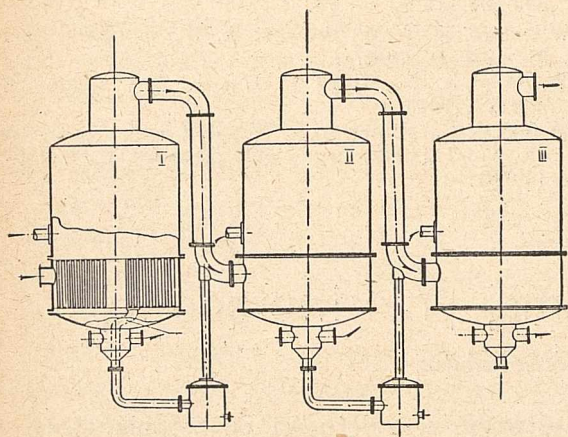
Odparowywanie można prowadzić w sposób periodyczny lub ciągły, pod ciśnieniem, albo też pod próżnią.

Bardzo ważna, z punktu widzenia gospodarki cieplnej, jest wyparka wielodziałowa, której wprowadzenie dało możliwość obniżenia zużycia pary grzejnej w stosunku do jednego kilograma wyparowanego rozpuszczalnika.

Zasada wielokrotnego odparowania polega na tym, że opary, wydzielające się podczas wrzenia cieczy w jednym aparacie, ogrzewanym parą świeżą, są wykorzystane do ogrzewania cieczy w aparacie następnym, w którym roztwór znajduje się pod mniejszym ciśnieniem i wrze w niższej temperaturze, niż w aparacie poprzednim.

Energię cieplną, zawartą w parze grzejnej, doprowadza się tylko do działu pierwszego, wobec czego zapotrzebowanie ciepła w baterii n -stopniowej teoretycznie równa się $\frac{1}{n}$ ilości ciepła,

potrzebnego w wyparce pojedynczej o tej samej wydajności. W praktyce należy jednak wziąć pod uwagę, że powierzchnia grzejna wyparki wielodziałowej musi być większa, niż aparatu pojedynczego (jednodziałowego), a więc większe są straty na promieniowanie. Również



Rys. 1. Bateria wyparna współprądowa

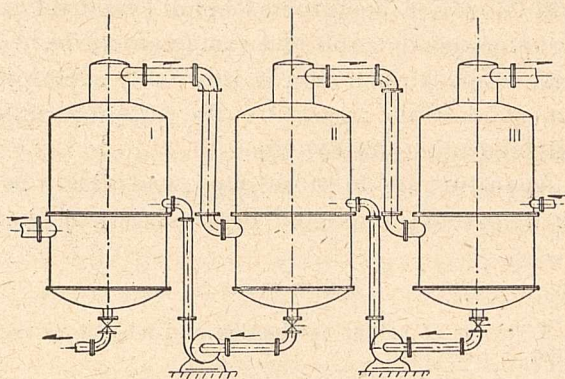
straty temperaturowe wskutek ciśnienia hydrostatycznego i oporów są większe.

W technice stosowane są trzy rodzaje baterii wyparnych: współprądowe, przeciwpłądowe i o zasilaniu równoległym.

W instalacji wyparnej współprądowej parę grzejną doprowadza się do działu, w którym ciśnienie i temperatura są najwyższe, a roztwór, poddawany zagęszczaniu, posiada stężenie najniższe. Ruch cieczy w kierunku od pierwszego do ostatniego działu odbywa się pod wpływem wytwarzanej różnicy ciśnień w tych działach.

W wyparce przeciwpłądowej roztwór rozcieńczony doprowadzony jest do działu ostatniego.

Odparowywanie zaczyna się pod najmniejszym ciśnieniem i w temperaturze najniższej, to jest w warunkach, które mamy w ostatnim



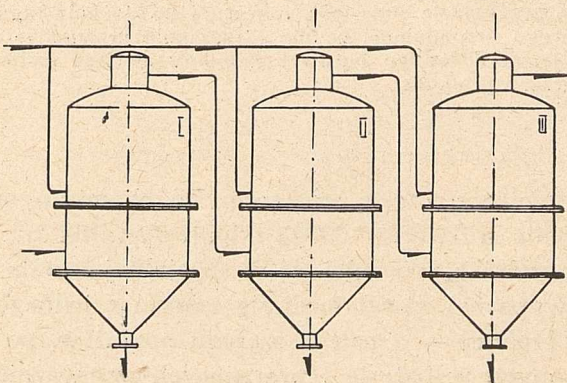
Rys. 2. Bateria wyparna przeciwpłądowa

dziale. W dziale pierwszym ustalają się ciśnienie i temperatura najwyższe. Stąd odpływa roztwór ostatecznie stężony. Ruch cieczy zagęszczanej odbywa się w kierunku od ostatniego działu do pierwszego pod wpływem pomp, ustawionych pomiędzy działami.

Przeciwpłądu nie należy stosować do roztworów, które przy stężeniu końcowym wrażliwe są na wysoką temperaturę. Z drugiej zaś strony, przy dużej lepkości roztworów stężonych, wysoka temperatura w dziale pierwszym zmniejsza tę lepkość, powodując intensywniejszą cyrkulację i lepsze przenoszenie ciepła.

W niektórych wypadkach używana jest bateria o zasilaniu równoległym. Para ogrzewająca przechodzi tu z jednego działu do następnego tak, jak w instalacjach współ- i przeciwpłądowych, natomiast roztwór surowy wchodzi do każdego działu osobno, a po zagęszczeniu do pożądanego stężenia w tym dziale, jest odprowadzany, nie przechodząc przez inne.

Powszechnie stosuje się w technice metodę odparowywania współprądową, natomiast przeciwpłąd spotykany jest bardzo rzadko.



Rys. 3. Bateria wyparna o zasilaniu równoległym

Przypuszczamy, że przyczyną tego jest nieznajomość korzyści, które daje przeciwprąd oraz pewnego rodzaju naśladownictwo, wynikające ze względów natury historycznej.

Wyparkę wielodziałową wprowadzono bowiem po raz pierwszy w r. 1812 w jednej z cukrowni angielskich i działanie jej oparto na zasadzie współprądu, gdyż roztwór cukru, poddawany stężeniu, ulega w wyższych temperaturach rozkładowi. Szybkość tego rozkładu jest stosunkowo mała dla roztworów rozcieńczonych, a duża dla stężonych.

Obecnie pracuje się podobnie i w tych działach przemysłu chemicznego, gdzie nie ma niebezpieczeństwa rozkładu substancji stężanej. Wiele względów przemawia jednak za tym, aby w niektórych przypadkach dla zagęszczania roztworów, szczególnie nieorganicznych, stosować wyparkę przeciwprądową.

W celu wyjaśnienia, która z dwóch metod pracy aparatów wyparnych, (współprąd i przeciwprąd) jest bardziej ekonomiczna, przy uwzględnianiu kosztów prowadzenia procesu odparowania, jak również kosztów instalacji, została wykonana przez K. Wierzchfińskiego praca dyplomowa w Zakładzie Maszynoznawstwa Ogólnego i Chemicznego Politechniki Warszawskiej w r. 1948.

Rozbudowujący się w szybkim tempie polski przemysł chemiczny będzie wymagał wielu nowych instalacji aparaturowych, między innymi i instalacji wyparnych. Projektowanie aparatury wyparnej nie powinno być ściśle oparte na naśladownictwie istniejących urządzeń przemysłowych i zwyczajów panujących w danej gałęzi przemysłu.

O wyborze baterii współprądowej czy przeciwprądowej należy zdecydować po opracowaniu kalkulacji technologicznej i ekonomicznej.

Aby ułatwić kalkulację oraz wykazać, że bateria przeciwprądowa w wielu wypadkach jest bardziej ekonomiczna i celowa niż ogólnie stosowana współprądowa, podajemy w artykule

niniejszym wyciąg z powyższej pracy dyplomowej, w której były wykonane porównawcze obliczenia dla dwóch trójdziałowych baterii wyparnych, przeznaczonych do stężania ługu sodowego, z których jedna pracowała na zasadzie współprądu, druga — przeciwprądu.

Metody produkcji ługu sodowego (elektrochemiczne i kaustyfikacja) dają roztwory w granicach 50 — 300 g NaOH w jednym litrze. Chcąc otrzymać produkt stały, należy odparować wodę i usunąć zanieczyszczenia.

Stężanie ługu prowadzi się w dwu stadiach, z których pierwsze przebiega w wyparce wielodziałowej do osiągnięcia roztworu o stężeniu około 42%. Proces usuwania reszty wody prowadzi się zwykle w aparatach Frederkinga.

W obliczeniach zostało przyjęte, że roztwór ługu sodowego o stężeniu początkowym 15%, po stężeniu w baterii wyparnej do 40%, jest skierowany do aparatu Frederkinga w celu otrzymania produktu stałego.

Produkcję roczną przyjęto 12.960 ton NaOH. Baterie czynne były 300 dni w roku.

Należało określić zapotrzebowanie pary ogrzewającej oraz wielkości powierzchni grzejnych poszczególnych aparatów przy obu metodach pracy.

Na godzinę wprowadzono do baterii S = 12.000 kg roztworu surowego, a więc aby stężyć go do 40% zawartości ługu sodowego, należało odparować następującą ilość wody:

$$W = S \left(1 - \frac{b}{b_n} \right) = 12000 \left(1 - \frac{15}{40} \right) = 7500 \text{ kg/h}$$

b — stężenie początkowe, b_n — stężenie końcowe.

Następujące zestawienie podaje wyniki, otrzymane w przytoczonej pracy dyplomowej, w celu porównania obu metod prowadzenia procesu:

Z wyliczeń wynika, że gdy oba systemy aparatów mają ten sam przerób i pracują w analogicznych warunkach, to zapotrzebowanie pary

	W s p ó ł p r á d	P r z e c i w p r á d
1) Ilość odparowanej wody w I dziale:	W, = 2.228 kg/h	W, = 2.391 kg/h
2) Ilość pary potrzebnej do ogrzania wstępnego roztworu surowego:	Do = 1.392 kg/h	Do = 134,75 kg/h
3) Zużycie pary grzejnej w I dziale:	D, = 22.230 kg/h	D, = 3.152 kg/h
4) Ogólne zapotrzebowanie pary świeżej:	D = 3.620 kg/h	D = 3286,75 kg/h

grzejnej dla baterii przeciwprowodowej jest mniejsze, niż dla współprowodowej (w rozpatrywanym przykładzie o 9,24%).

Zysk ten uwarunkowany jest głównie różnicą pomiędzy temperaturą roztworu surowego, wchodzącego do baterii, a temperaturą wrzenia w pierwszym dziale wyparki współprowodowej i w trzecim dziale przeciwprowodowej.

W zależności bowiem od metody produkcji ługu sodowego, roztwór przechodzi do stężania w różnych temperaturach, nie przewyższających jednak kilkudziesięciu stopni. Zawsze więc przed odparowaniem należy stosować podgrzewanie wstępne, aby roztwór surowy wchodził do działu pierwszego baterii współprowodowej, a do trzeciego — przeciwprowodowej w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia w tych działach.

Przy stosowaniu metody współprowodowej ilość ciepła, potrzebna na doprowadzenie roztworu do wrzenia będzie większa, niż przy przeciwprowodowej, gdyż temperatura wrzenia w pierwszym dziale metody współprowodowej jest stosunkowo wysoka w porównaniu z temperaturą, jaka panuje w ostatnim dziale metody przeciwprowodowej. Spowodowane jest to różną wartością ciśnień, panujących w tych działach. Dlatego stosowanie baterii wyparnej przeciwprowodowej korzystne jest w tym wypadku, jeśli roztwór surowy posiada stosunkowo niską temperaturę, a ze względów technicznych do dalszego procesu potrzebna jest wysoka temperatura roztworu stężonego.

Ług sodowy, stężony w baterii wyparnej, kieruje się, jak to było poprzednio zaznaczone, do aparatu Frederkinga celem usunięcia reszty wody. W aparacie tym dalsze odparowywanie stężonego roztworu odbywa się pod próżnią, gdyż jest on połączony ze skraplaczem, wskutek czego temperatura wrzenia roztworu, znajdującego się wewnątrz aparatu, jest stosunkowo niska.

W przypadku stosowania baterii przeciwprowodowej roztwór, wchodząc do aparatu Frederkinga z pierwszego działu baterii, posiada wysoką temperaturę i dość duże ciśnienie oparów, to też ulega samoodparowaniu. Analogicznie do pracy w baterii wyparnej współczynnik samoodparowalności będzie się równał:

$$\Psi = \frac{t_w - t_F}{i_F - t_F}$$

t_w — temperatura roztworu w ostatnim dziale
 t_F — temperatura wrzenia roztworu w aparacie Frederkinga
 i_F — entalpia roztworu.

Współczynnik ten przy stężeniu przeciwprowodowym przyjmie wartość dodatnią, a więc wskutek zjawiska samoodparowania potrzebna jest mniejsza ilość energii cieplnej na odparowanie reszty rozpuszczalnika, przez co zyskuje się na ilości ciepła, zużywanego w aparacie Frederkinga do otrzymania substancji stałej.

Przy metodzie współprowodowej roztwór zagęszczony idzie z ostatniego działu do aparatu Frederkinga, połączanego zwykle z tym samym skraplaczem, który wytwarza próżnię w wyparce. Temperatury w obu aparatach są prawie jednakowe. Teoretycznie więc współczynnik samoodparowalności równa się zero, ale ponieważ roztwór, przechodząc do aparatu Frederkinga, nieco się oziębia, współczynnik ten przyjmie wartość ujemną.

Wynikające stąd straty cieplne muszą być pokryte przez dodatkowe doprowadzenie ciepła.

Widzimy więc, że stosowanie wyparki przeciwprowodowej zaoszczędza pewną ilość energii cieplnej na odparowanie rozpuszczalnika w aparacie Frederkinga.

Przy prowadzeniu procesu stężania w aparatach wyparnych należy również uwzględniać zagadnienie energii mechanicznej. Bateria współprowodowa wymaga zainstalowania pompy wtłaczającej roztwór surowy do pierwszego działu. Moc tej pompy można obliczyć z wzoru:

$$N = \frac{M \cdot P \cdot 10000}{\gamma \cdot 3600 \cdot \eta \cdot 75}$$

Poszczególne wielkości, wchodzące w skład powyższego wzoru, posiadają w przykładzie, rozpatrywanym w pracy dyplomowej, wartości następujące:

gęstość roztworu $\gamma = 1150 \text{ kg/m}^3$,

wydajność pompowania $\eta = 0,6$,

ilość roztworu $M = 12000 \text{ kg}$,

nadciśnienie w pierwszym dziale $P = 1,065 \text{ kg/cm}^2$.

Po podstawieniu tych wartości liczbowych do przytoczonego powyżej wzoru otrzymamy, że moc potrzebna do tłoczenia roztworu do działu pierwszego wynosi: $N = 0,686 \text{ KM}$.

Przy przeciwprowodzie potrzebne są pompy przetłaczające roztwór z działu trzeciego do

drugiego (różnica ciśnień między tymi działami wynosi $0,312 \text{ kg/cm}^2$) i z działu drugiego do pierwszego o różnicy ciśnień $0,656 \text{ kg/cm}^2$. Z działu trzeciego przechodzi 9618 kg roztworu na godzinę. Moc pompy przetwarzającej powyższą ilość roztworu będzie następująca:

$$N = \frac{9618 \cdot 0,312 \cdot 10000}{1178 \cdot 3600 \cdot 0,6 \cdot 75} = 0,157 \text{ KM}$$

$M = 9618 \text{ kg/h}$, $P = 0,312 \text{ kg/cm}^2$,

$\gamma = 1178 \text{ kg/m}^3$.

Z działu drugiego przechodzi do pierwszego 7227 kg/h .

Moc pompy drugiej obliczona w sposób analogiczny wynosi: $N = 0,238 \text{ KM}$.

Ogólne zużycie mocy równa się $0,395 \text{ KM}$.

Rozchód energii mechanicznej jest więc mniejszy w pracy baterii przeciwpądowej o $0,291 \text{ KM}$, czyli o $42,4\%$.

Ujemną stroną metody przeciwpądowej jest duża powierzchnia aparatów wyparnych, co pociąga za sobą większe koszty instalacyjne.

Wielkość powierzchni grzejnych oblicza się według następującego wzoru:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t} \text{ m}^2$$

Δt — różnica temperatur

K — współczynnik przenoszenia ciepła

Q — ilość ciepła, przechodząca przez powierzchnie grzejne, potrzebna na odparowanie odpowiedniej ilości cieczy w danym dziale.

W pracy dyplomowej zostały obliczone powierzchnie grzejne poszczególnych aparatów i otrzymano następujące wyniki:

1) Bateria współpądowa: dział I — $F_1 = 112 \text{ m}^2$

dział II — $F_2 = 136,4 \text{ m}^2$,

dział III — $F_3 = 200,3 \text{ m}^2$

R a z e m $F_1 + F_2 + F_3 = 448,7 \text{ m}^2$

2) Bateria przeciwpądowa: $F_1 = 177,3 \text{ m}^2$,

$F_2 = 223,1 \text{ m}^2$,

$F_3 = 378,9 \text{ m}^2$,

R a z e m : $F_1 + F_2 + F_3 = 779,3 \text{ m}^2$.

Ogólna powierzchnia baterii przeciwpądowej jest więc większa od współpądowej o $73,63\%$.

Porównując pracę baterii wyparnej współ- i przeciwpądowej widzimy, że koszty inwestycyjne w drugim wypadku są większe. Wpływa na to nie tylko większa powierzchnia ogrzewalna poszczególnych aparatów, ale i konieczność zainstalowania dwóch pomp pomiędzy działami. Koszt jednej, co prawda większej pompy w baterii współpądowej jest jednak niższy niż dwóch mniejszych w baterii przeciwpądowej.

Przeprowadzając kalkulację handlową można się przekonać, że w większości wypadków decydujące są koszty eksploatacji aparatury, dlatego przy projektowaniu wyparek i wyborze metody stężania należy przeprowadzić odpowiednie obliczenia w celu wybrania właściwej baterii.

Istnieje więc potrzeba stałego rewidowania celowości doboru takiego lub innego systemu prowadzenia procesu. Często bowiem przy projektowaniu wyparek wybiera się system współpądowy tylko dlatego, że dotychczas w danej produkcji był stosowany, mimo że kalkulacja i dalsze warunki produkcyjne dowodzą potrzeby stosowania właśnie systemu przeciwpądowego.

S u m m a r y

The anti-current batteries are preferred in the process of concentrating the liquids because of the lower costs of installations, for instance, the anti-current method proved more economic in the production of solid sodium hydroxide.

Kierunek postępu technicznego w przemyśle chemicznym

K. Palion

Realizacja planu 6-letniego wymaga rozbudowy już istniejących zakładów produkcyjnych w oparciu o metody unowocześnione oraz budowy całkiem nowych fabryk, odpowiadających ostatnim wymagom techniki.

Zagadnienie postępu technicznego w przemyśle chemicznym, może być zrealizowane kilkoma sposobami:

- 1) przez organizację prac badawczych,
- 2) przez usprawnienia, wynalazki,

- 3) przez dokumentację techniczną i opracowanie norm technicznych i norm zużycia surowców.

Ad 1. Jednym z głównych zadań postępu technicznego jest odpowiednia organizacja prac badawczych. Celem tych prac jest unowocześnienie metod produkcyjnych będących już w użyciu oraz opracowanie nowych procesów technologicznych. Temu celowi winny służyć wszystkie już istniejące placówki badawcze, a więc laboratoria doświadczalne przy fabrykach, Główny Instytut Chemii Przemysłowej i wyższe uczelnie.

Praca laboratoriów badawczych jako tych najmniejszych komórek będących w ciągłym zetknięciu z fabryką, z jej zagadnieniami technicznymi — może i powinna dać doskonałe rezultaty. Jednakże w tej dziedzinie napotykamy na poważne trudności, gdyż po za kilkoma właściwie placówkami o charakterze badawczo-naukowym nie posiadamy jeszcze odpowiednio wyposażonych laboratoriów fabrycznych. Do przodujących laboratoriów badawczych, mających za sobą znaczny dorobek naukowy i duże doświadczenie należy zaliczyć laboratoria Państwowych Fabryk Związków Azotowych. Placówek tego typu, pracujących dla potrzeb przemysłu chemicznego należałoby stworzyć więcej tak, by każda fabryka chemiczna mogła wносить swój udział do ogólnego dorobku. Krokiem naprzód organizacji prac badawczych jest stworzenie przez C.Z.P. Chem. Centralnych Laboratoriów Doświadczalnych, które w oparciu o zakłady macierzyste opracowują tematy dotyczące grupy zakładów tej samej branży.

Powiązanie Centralnych Laboratoriów Doświadczalnych w pewne branże było koniecznością życiową. Okazało się bowiem, że niektóre tematy prac badawczych dotyczące tego samego zagadnienia były opracowane równocześnie przez dwa lub trzy laboratoria, bez wzajemnego porozumienia się. Zdarzało się również, że pewne zakłady przystępowały do rozpracowywania tematów już poprzednio opracowanych i realizowanych nawet w skali technicznej.

Dlatego też zaraz w pierwszym etapie pracy postępu technicznego w przemyśle chemicznym wyłoniła się konieczność koordynacji, uzgodnienia tematyki prac badawczych.

Zwrócono przy tym baczną uwagę na to, aby tematy nie były dublowane i aby wykonanie ich zostało powierzzone najbardziej doświadczonym

siłom w danej branży. Korzyści płynące z takiego zorganizowania pracy są już dziś widoczne: zaoszczędzany jest czas stracony na bezcelowe opracowywanie tych samych zagadnień, możliwe jest większe tempo pracy i szybsze oddawanie gotowych tematów dla potrzeb przemysłu. Możliwe są również duże oszczędności natury finansowej.

Dużą rolę odegrały tutaj wspólne narady organizowane systematycznie dla poszczególnych branż przemysłu. Okazało się tu jak wiele może pomóc wspólna wymiana myśli i doświadczeń.

Często fachowcy o dużym doświadczeniu badawczym, biorący udział w takiej konferencji, mogą służyć swymi radami i wskazówkami mniej zaawansowanym kolegom. Możliwa jest pomoc w zakresie budowy aparatur doświadczalnych przez laboratoria lepiej wyposażone, tak w personel fachowy, jak i w odpowiednie warsztaty pomocnicze.

W razie wyłonienia się trudniejszego do rozwiązania problemu, dotyczącego prac badawczych lub usprawnienia produkcji — możliwe jest przerzucanie grup badawczych złożonych z najlepszych fachowców na zagrożony odcinek. W ten sposób stwarza się zbiorowy sposób myślenia i pracy, który bezwzględnie skieruje prace badawcze na właściwe tory. W trakcie organizowania prac badawczych wysunęła się kwestia literatury fachowej. W obrębie fabryk należących do Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego znajduje się dość znaczny zasób książek i czasopism, które jednak często nie były wykorzystane w odpowiedni sposób.

Obecnie cała literatura fachowa przemysłu chemicznego ujęta jest tam we wspólną kartotekę i udostępniona dla wszystkich zainteresowanych.

Wykonanie tematyki z prac badawczych zostało również uzgodnione z Głównym Instytutem Chemii Przemysłowej w Warszawie.

Przemysł chemiczny w planie 6-letnim liczy na bardzo poważną pomoc ze strony Instytutu jako placówki wspaniale wyposażonej w różne urządzenia i pomoce techniczne i mającej do dyspozycji kadry fachowców i teoretyków bardzo wysokiej klasy.

Wszystkie prace badawcze wykonywane zarówno przez Centralne Laboratoria Doświadczalne, jak i Główny Instytut Chemii Przemysłowej, są pracami związanymi ściśle z planem 6-letnim.

Inaczej natomiast przedstawia się sprawa prac badawczych prowadzonych przez wyższe uczelnie. Na tym odcinku opracowuje się tematy najczęściej dowolnie bez powiązania ich z przemysłem.

Współpraca w dziedzinie prac badawczych między uczelniami a przemysłem mogłaby dać pomyślne rezultaty, gdyby przemysł miał możliwość nawiązania bliższego kontaktu z profesorami wyższych uczelni. Poszczególne zakłady naukowe mogłyby rozwiązywać wiele zagadnień w ramach prac dyplomowych, doktorskich itp.

Jest to odcinek bardzo poważny lecz mało dotychczas wykorzystany głównie z powodu braku odpowiednio wyposażonych laboratoriów, czy też technologicznych hal badawczych. Wyższe uczelnie powinny na ten cel otrzymać ze strony Państwa odpowiednie kredyty inwestycyjne.

Ze strony przemysłu istnieje również możliwość udzielenia uczelniom pomocy w postaci urządzeń technicznych niepotrzebnych dla przemysłu, którymi możnaby wyposażać wcale dobrze laboratoria i hale technologiczne. Sprawę tę możnaby załatwić w ramach upłynnienia rezerwów przemysłowych.

Ad 2. Drugim środkiem, który będzie służył do zrealizowania zadań postępu technicznego są usprawnienia, wynalazki i podniesienie poziomu narad technicznych i wytwórczych.

Przez wciągnięcie szerokich rzesz zarówno świata technicznego, jak świata robotniczego do zagadnień racjonalizacji i usprawnień, możemy w dużym stopniu przyczynić się do ulepszenia procesu produkcyjnego, podniesienia wydajności, skrócenia cykli produkcyjnych i zwiększenia oszczędności. Naturalny pęd twórczy nie może być zahamowany biurokratycznym podejściem ze strony władz nadrzędnych. Należy stworzyć silne placówki klubów racjonalizatorskich i również takie, któreby szły z pomocą jednostkom mniej zaawansowanym technicznie. Pomysły rzucone przez robotnika mogą być przez odpowiednie komórki fachowców rozpracowywane i poddane realizacji, często nawet drogą szeregu żmudnych eksperymentów, gdy projektodawca sam nie mógłby prostać zadaniu. Następnie ważną rzeczą będzie zebranie wyników racjonalizacji i przerzucenie ich do innych zakładów lub przemysłów, gdzie można je zastosować.

Ad 3. Dalszym czynnikiem, warunkującym postęp techniczny, jest dokładne opracowanie dokumentacji technicznej, procesów technologicznych stosowanych w przemyśle chemicznym.

Dokładny opis metod i zebranie ich w jednym ręku oraz dokładna analiza metod stosowanych wykażą nam bardzo poważne różnice w kosztach własnych, a tym samym w zużyciu surowców, kosztach robocizny itp. Przekonamy się, że w różnych fabrykach otrzymujemy ten sam produkt przy użyciu do jego wyrobu różnych surowców, pracując z wydajnością bardzo różną, przy czym w efekcie końcowym otrzymujemy produkt bardzo niejednorodny. Wszystkiego tego da się uniknąć z chwilą opracowania porządnej dokumentacji technicznej, przeanalizowania jej i wyciągnięcia odpowiednich wniosków (np., że dany produkt jest najlepszy, dany surowiec wyjściowy najtańszy, a dany proces technologiczny najbardziej ekonomiczny i zarazem dany zakład najodpowiedniejszy do produkcji tego produktu).

Anachronizmy produkcyjne są wynikiem kapitalistycznej gospodarki przedwojennej, kiedy przemysł chemiczny grupował się w rękach ludzi, dla których sprawa rentownej gospodarki surowcami krajowymi była najczęściej obca.

Możnaby wymienić cały szereg niewielkich fabryk w przemyśle nieorganicznym, które jako spuścizna tego okresu produkują wiele produktów metodami najbardziej przestarzałymi i często w najbardziej prymitywnych warunkach zdrowotnych.

Z opracowaniem metod dokumentacji łączy się ściśle opracowanie norm technicznych i norm zużycia dla produktów chemicznych.

Stałe śledzenie norm zużycia z roku na rok, porównywanie ich między sobą i z datami otrzymywanymi z innych państw, będzie dla nas wskaźnikiem naszej pracy postępującej naprzód.

Niezależnie od prac które wykonujemy w naszych laboratoriach badawczych dla zrealizowania postępu technicznego ważną sprawą jest również import dokumentacji technicznej z ZSRR i krajów demokracji ludowej.

Przez zakupienie nowych metod skrócimy czas realizacji na odcinku badawczym a wysiłek swój skierujemy na opracowywanie ściśle określonych zagadnień.

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Kwas 3-indolilomasłowy

W. Polackowa i N. Porowska

Notatka laboratoryjna

Streszczenie

W metodzie otrzymywania kwasu 3-indolilomasłowego Jacksona i Manskego wprowadzono pewne modyfikacje, które podwyższają wydajność produktu i jego stopień czystości. Reakcję otrzymywania fenylhydrazonu kwaśnego estru kwasu 2-ketopimelinowego z estru kwasu cykloheksanono — 2-karboksylowego i chloru benzenodwuazoniowego prowadzono w roztworze słabo alkalicznym, bez nadmiaru KOH, co pozwoliło na otrzymanie fenylhydrazonu bez domieszki barwnika z wyd. 94%.

Dekarboksylację kwasu indolilo — 2-karboksy — 3-masłowego prowadzono pod ciśnieniem zmniejszonym (ok. 30 mm). W tych warunkach powstaje kwas 3-indolilomasłowy o wysokim stopniu czystości i z dobrą wydajnością. Wyd. kwasu 3-indolilomasłowego z cykloheksanonu ok. 22% teor.

Większość prac badających działanie kwasu 3-indolilomasłowego na rośliny była wykonana w latach 1938 — 1948. Z uwagi na różnorodność i chaotyczność literatury na ten temat, ograniczymy się tylko do krótkiej charakterystyki działania kwasu indolilomasłowego na rośliny, bez cytowania źródeł, w olbrzymiej większości zresztą, dostępnych tylko ze streszczeń.

Zbadano działanie kwasu indolilomasłowego na pąset roślin. Streścimy tu tylko dane, dotyczące roślin, których hodowla może mieć znaczenie w kraju, z pominięciem roślin egzotycznych.

Literatura fachowa podaje, że kwas indolilomasłowy można stosować w postaci: 1) roztworu wodnego, 2) pasty lanolinowej, 3) emulsji z lanoliną i stearynianem trójetanolu, 4) rozpylonej z talkiem. Działanie wolnego kwasu jest równorzędne z działaniem jego soli Na, K, NH₄ oraz estrów metylowego i etylowego.

Kwas indolilomasłowy wpływa dodatnio na szybkość wzrostu korzeni i ich jakość oraz na ukorzenianie się pędów i liści (zrazów), np. różnych odmian winogron, tytoniu, pomidorów, ka-

pusty, słonecznika, fasoli, grochu, wielu roślin ozdobnych, drzew owocowych i drzew leśnych.

Traktowanie nasion kwasem indolilomasłowym przyspiesza kiełkowanie i wzrost roślin, np. kartofli, pomidorów, rzodkiewki, pszenicy, owsa, soi, łubinu, lnu.

Spryskiwanie młodych roślin przyspiesza ich wzrost, jednakże przedawkowanie kwasu indolilomasłowego ma w tym wypadku wpływ hamujący. Kwas indolilomasłowy działa też w kierunku prostowania się pędów poziomo i skośnie rosnących.

Z zastosowań praktycznych kwasu indolilomasłowego, ciekawych dla warunków krajowych, należy wymienić jego wpływ na produkcję wczesnych pomidorów. Umożliwia on produkcję pomidorów z kwiatów niezapylonych. Uzyskane tą drogą pomidory są wysokiej jakości, zbiór ich jest wcześniejszy i obfitszy, niż owoców normalnych.

Kwas indolilomasłowy przyspiesza wzrost i dojrzewanie owoców i jarzyn. Spryskiwanie drzew owocowych przeciwdziała opadaniu kwiatów, spryskiwanie jabłek ułatwia ich konserwację.

Kwas indolilomasłowy, zastosowany w odpowiedniej koncentracji, przeciwdziała rozwojowi kiełków podczas przechowywania ziemniaków.

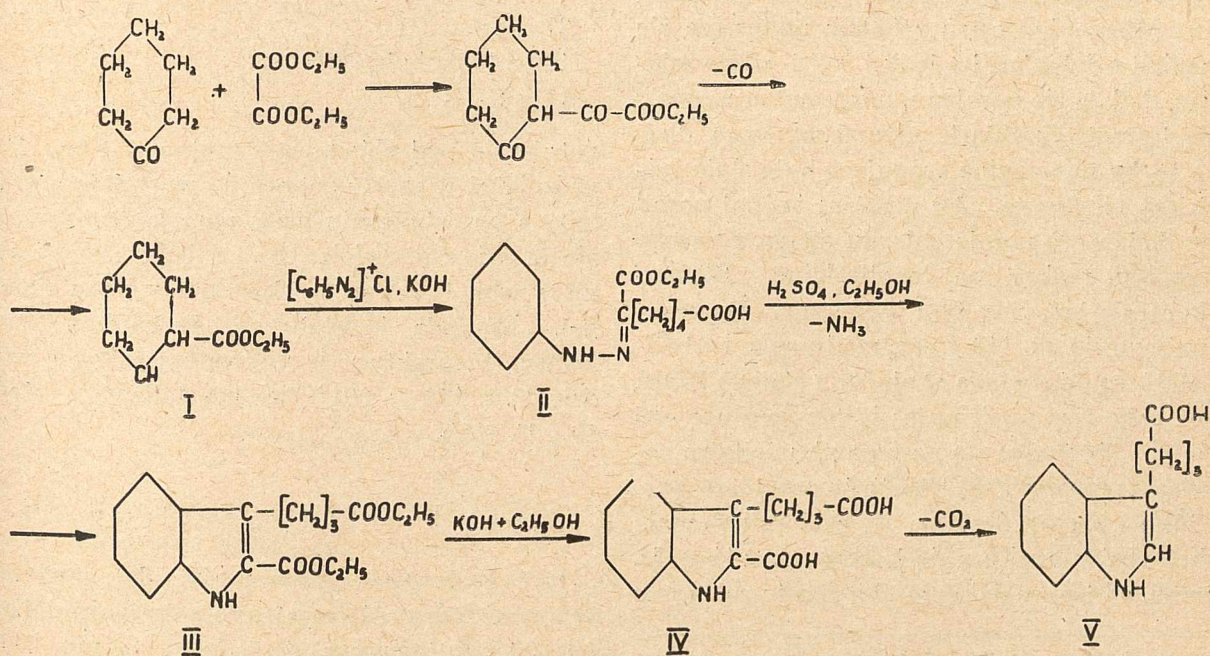
Kwas indolilomasłowy przyspiesza ukorzenianie się sadzonek drzew, nawet sadzonki 10-letnie można z jego pomocą przesadzać. Przyspiesza on także kwitnienie bzu i innych roślin ozdobnych.

Kwas indolilomasłowy otrzymali po raz pierwszy Jackson i Manske w r. 1930¹⁾ przez działanie chloru benzenodwuazoniowego na ester kwasu cykloheksanono - 2 - karboksylowe-

go. Powstaje wtedy fenylhydrazon kwaśnego estru kwasu 2-ketopimelinowego. Przez ogrzewanie powyższego estru z alkoholowym roztworem kwasu siarkowego zamyka się pierścień indolowy. Hydroliza i dekarboksylacja otrzymanego tą drogą estru kwasu indolilo - 2 - karboksy - 3 - masłowego prowadzi do kwasu 3-indolilomasłowego. Powyższa metoda została opatentowana w r. 1947²⁾.

W r. 1941 pojawia się w literaturze nowy, zasadniczo różny od poprzedniego sposób otrzymywania kwasu 3-indolilomasłowego, pochodzący od Nametkina, Dzbanowskiego i Rudnewa³⁾, opatentowany przez Stepanowa⁴⁾ w roku 1946, oparty na indolu, jako materiale wyjściowym. Przez działanie Mg i C₂H₅J na indol w roztworze anizolu sporządza się jodek N-indolilomagnezowy, który przez reakcję z γ -chlorobutyronitrylem³⁾, lub γ -butyrolaktonem⁴⁾ przeprowadza się w kwas 3-indolilomasłowy. Sposób ten, jakkolwiek bardzo prosty, wymaga związków tak trudno dostępnych, jak indol i γ -chlorobutyronitryl, czy butyrolakton. Z uwagi na to pierwsza z wymienionych metod jest korzystniejsza, gdyż nie wymaga trudno dostępnych i kosztownych odczynników. Przejście od cykloheksanonu do kwasu 3-indolilomasłowego wymaga wprawdzie 5 etapów reakcji, ale poszczególne stadia przebiegają czysto i z dobrą wydajnością.

Schemat reakcji:



Opis doświadczeń w pracy Jacksona i Man-ske'go jest dość dokładny i powtarzalny. Ponieważ jednak celem naszym było jak największe uproszczenie metody otrzymywania kwasu indolilomasłowego, więc dokonaliśmy kilku korzystnych modyfikacji, które uprościły pracę i podniosły wydajność ostatecznego produktu. Do nich należy sposób przyrządzania kwaśnego estru kwasu 2-keto-pimelinowego, który przygotowywany według literatury jest mocno zanieczyszczony czerwonym barwnikiem i trudny do oczyszczenia. Przy starannym i stale kontrolowanym utrzymywaniu mieszaniny reakcyjnej na granicy alkaliczności, zużywa się do reakcji mniej niż połowę podanej ilości KOH, wydajność reakcji wzrasta o ok. 10% i, co najważniejsze, otrzymuje się produkt prawie czysty, który po jednorazowej krystalizacji osiąga już stałą temperaturę topnienia. Fenylhydrazon, sporządzony według powyższej modyfikacji, po reakcji zamknięcia pierścienia i jednoczesnej estryfikacji, daje produkt, który raz przedestylowany pod próżnią jest dostatecznie czysty do dalszej przeróbki. I tu można więc ominąć dość kłopotliwą, dwukrotną krystalizację z mieszaniny benzenu i eteru naftowego. Najkorzystniejszą z zastosowanych przez nas modyfikacji jest dekarboksylacja kwasu indolilo -2-karboksy -3-masłowego pod próżnią, która pozwala na otrzymanie z dobrą wydajnością

kwasu 3-indolilomasłowego i tak czystego, że jednorazowa krystalizacja z wody wystarcza do całkowitego oczyszczenia go. Według przepisu z literatury dekarboksylację prowadzi się pod zwykłym ciśnieniem i otrzymuje się produkt silnie zesmolony (z wydajnością prawie dwukrotnie mniejszą od naszej), który daje się całkowicie oczyścić tylko przez zamianę na ester, przedestylowanie pod próżnią estru, jego hydrolizę i krystalizację wolnego kwasu.

Ze względu na dość liczne zmiany preparatywne w stosunku do przepisu oryginalnego, podajemy dokładny opis otrzymywania kwasu 3-indolilomasłowego.

Fenylhydrason kwaśnego estru kwasu 2 - ketopimelinowego (II)

Jako materiał wyjściowy służył ester etylowy kwasu cykloheksanono - 2-karboksyłowego, otrzymywany z cykloheksanonu z wydajnością około 60%⁵).

- 19,2 g aniliny (0,2 m)
- 50 ml techn. kwasu solnego (1,15)
- 14 g azotynu
- 30 g lodu

Anilinę dwuazuje się stałym azotynem. Jednocześnie przyrządza się roztwór 30 g KOH w 125 ml wody i oziębia się w lodzie. Oddzielnie przyrządza się mieszaninę 34 g estru kwasu cykloheksanono - 2 - karboksylowego i 100 g lodu. Mieszaninę estru z lodem umieszcza się w kąpielii oziębiającej z lodu i soli i silnie mieszając, dodaje się porcjami, naprzemian roztwór KOH i roztwór chlorku dwuazoniowego, dbając o to, by mieszanina reagująca była stale tylko lekko alkaliczna. Po dodaniu każdej porcji ługu, dodaje się porcję chlorku dwuazoniowego do zaniku reakcji na fenoltaleinę. Staranna kontrola jest przy tym konieczna. Do reakcji zużywa się ok. 110 g przyrządzonego roztworu KOH, co odpowiada około 22 g stałego KOH. Przez cały czas utrzymuje się temperaturę —5 do +5°. Tworząca się na początku żółtawa zawiesina rozpuszcza się i roztwór przybiera barwę żółto - pomarańczową. W celu dokończenia reakcji roztwór miesza się jeszcze przez 1/2 godz. w temp. 0° i przy dalszym chłodzeniu zakwasza

się, po uprzednim rozcieńczeniu 20 ml techn. HCl. Wypada pomarańczowy osad, początkowo lekko mazisty, zestalający się po upływie około godziny. Osad odsączony, przemyty wodą i wysuszony, waży 55 g co stanowi 94% wydajności w stosunku do użytego estru. T. t. surowego produktu 129 — 136°. Po jednorazowej krystalizacji z benzenu t. t. 141,5 — 143°. Do dalszej przeróbki krystalizacja jest zbędna.

Ester etylowy kwasu indolilo - 2 - karboetoksy - 3 - masłowego (III)

- 37 g fenylhydrazonu II
- 175 ml alkoholu absolutnego
- 12 ml H₂SO₄ (1,80)

gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 1/2 godz. Po oddestylowaniu alkoholu pod próżnią, pozostałość rozpuszcza się w mieszaninie benzenu i eteru (3:1). Roztwór odkwasza się roztworem NaHCO₃, następnie oddestylowuje się rozpuszczalniki, a pozostałość poddaje destylacji pod próżnią. Zbiera się niewielki całkowicie ciekły przedgon do temp. 248°/11 mm (ok. 3 g) i frakcję główną w temp. 248 — 254°/7—11mm, krzepnącą po ostudzeniu. Wydajność frakcji głównej 27 g tj. 71% wydajności teoretycznej.

Kwas indolilo - 2 - karboksy - 3 - masłowy (IV)

- 27 g estru III
- 100 ml alkoholu 96%
- 12 g KOH

gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 1/2 godz. Już w czasie gotowania wypadają kryształy, a po ostudzeniu masa poreakcyjna krzepnie prawie całkowicie. Osad soli potasowej odsącza się i zakwasza kwasem solnym (kongo). Wypada krystaliczny, bezbarwny osad kwasu IV, praktycznie nierozpuszczalny w wodzie. T. t. 198 — 201° (bez krystalizacji). Wyd. 19 g tj. 86%.

Kwas 3 - indolilomasłowy (V)

15,7 g kwasu ogrzewa się do stopienia w aparaturze próżniowej i po włączeniu próżni (ok. 30 mm) ogrzewa się w łaźni o temp. 200°

w ciągu 2 godzin (lekka sublimacja). Po wydzieleniu się CO₂, masę poreakcyjną, barwy za ledwie lekko żółtej, rozpuszcza się w wodzie (1,7 l wody). Po oziębieniu krystalizuje kwas indolilomasłowy w postaci śnieżno białych błyszczących płatków. T. t. 126 — 127,5°. Zagęszczanie ługu pokrystalicznego nie jest celowe.

Wydajność 8,7 g tj. 67%. Kwas indolilomasłowy należy przechowywać w naczyniach z ciemnego szkła.

W przeliczeniu z 1 m tj. 98 g cykloheksanonu otrzymuje się ok. 46 g kwasu indolilomasłowego tj. 22% wyd. teor.

Summary

Some modifications have been introduced in Jackson's and Manske's method for preparation of 3 indole-butyric acid. The modifications secure higher yield and purity of the product:

Phenylhydrazone derivative of an acidic ester of 2-ketopimelic acid is obtained from cyclohexanone-2 carboxylate and benzene diazonium chloride in dilute alkaline solution, without an excess of potassium hydroxide. Phenylhydrazone resulted under these conditions in 94% yield does not contain pigment impurities. Decarboxylation process of indole — 2 carboxy — 3-butyric acid is carried out under diminished pressure (about 30 mm). 3-indole-butyric acid of high purity is produced in good yield by the above method. In the synthesis of 3-indole-butyric acid, starting with cyclohexanone the yield is 22% of a theoretical amount.

Literatura

1. R. W. Jackson i R. H. Manske, J. Am. Chem. Soc. 52, 5029 (1930).
2. W. W. Feofilaktow, SSSR 68316 (1947); C. A. 43, 5424, (1949).
3. S. S. Nametkin, N. A. Dzbanowskij i A. D. Rudnew, Dokłady Akad. Nauk SSSR 32, 333—5 (1941).
4. F. N. Stepanow, SSSR 66681 (1946); C. A. 41, 2087
5. Org. Synth. Coll. Vol. II, 531.

O przenoszeniu masy przy suszeniu i nawilżaniu gazów

J. Ciborowski, K. Tuszyński

Streszczenie

Przeprowadzono szereg doświadczeń nad przenoszeniem masy w kolumnie o zwilżonych ściankach w układzie powietrze - woda lub roztwór wodny. Warunki były w ten sposób dobrane, że uzyskiwano bądź suszenie, bądź też nawilżanie powietrza. Okazało się, że pod normalnym ciśnieniem w temperaturze pokojowej wyniki dały się ująć równaniem:

$$K_g = R_c^{0.8} / 337$$

potwierdzającym prace dotychczasowe, przeprowadzone tylko w warunkach nawilżania powietrza przez zetknięcie z czystą wodą.

Równanie to ma również zastosowanie w przypadku użycia stężonych roztworów wodnych, co dowodzi, że opór warstewki granicznej po stronie cieczy może być pominięty, a główny opór dla przenoszenia masy stanowi graniczna warstewka gazu.

Wstęp

O przenoszeniu masy

Cały szereg procesów przemysłowych, jak absorpcja, destylacja, suszenie, krystalizacja itp., określamy w inżynierii chemicznej nazwą procesów dyfuzyjnych. Istota tych procesów polega na zetknięciu dwóch (lub więcej) faz

i na wędrówce jednego, lub większej liczby składników układu z jednej fazy do innej (zgodnie z tendencją układu do osiągnięcia równowagi fizyko - chemicznej). Tak więc np. w procesie absorpcji dwutlenku siarki z gazów pirotowych przy pomocy zimnej wody, składnik ten będzie tak długo przechodził z fazy gazowej do cieczy, aż ciśnienie cząstkowe dwutlenku siarki, odpowiadające równowadze z roztworem, stanie się równe ciśnieniu cząstkowemu tego składnika w fazie gazowej. W innych procesach, np. w destylacji, będziemy mieli wędrówkę dwukierunkową. W wyniku dążności do równowagi fizyko - chemicznej, na każdej z półek kolumny rektyfikacyjnej składnik (lub składniki) bardziej lotny będzie wędrował z fazy ciekłej do fazy gazowej, a w kierunku przeciwnym, tj. od pary do cieczy, będzie wędrował składnik mniej lotny.

Jasne jest stąd, że nieodzownym warunkiem badania takich procesów jest znajomość warunków równowagi, do której dany układ dąży. Określanie takich warunków zajmuje się

chemia fizyczna, względnie termodynamika i w wielu przypadkach mogą być one uogólnione w postaci znanych praw, np.: Raoulta, Henry'ego i innych. Częściej mamy do czynienia z układami nie stosującymi się do tych prostych na ogół praw. Posługujemy się wtedy poprawkami, względnie oryginalnymi wynikami badań takiej równowagi w poszczególnych przypadkach.

Znajomość równowagi nie daje jednak odpowiedzi na wszystkie pytania, interesujące technika. Znając bowiem warunki równowagi nie jesteśmy jeszcze w stanie nic powiedzieć jak szybko układ będzie do niej dążyć. Sprawa tej kinetyki procesu jest bardzo ważna dla techniki, gdyż od czasu, niezbędnego do osiągnięcia pożądanej przemiany, zależą wymiary aparatury. Kinetyka omawianego typu procesów uogólniona została przez teorię Lewisa i Whitmana. Teoria ta zakłada, że przy przepływie względnym różnych faz, np. ciekłej i gazowej, tuż przy powierzchni (po stronie gazu i po stronie cieczy) powstają cienkie warstewki, płynące ruchem laminarnym (postępowym), bez wirów. Zjawisko to zostało również zaobserwowane przy procesach przenoszenia ciepła i przepływie płynów. Analogicznie jak przepływ ciepła w głębi faz ciekłej i gazowej odbywa się przez mieszanie (konwekcję), a przez warstewki laminarne drogą przewodnictwa, tak samo i przepływ masy wewnątrz tych faz odbywa się przez mieszanie i wiry

(ruch burzliwy), a przez graniczne warstewki laminarne drogą dyfuzji. Dyfuzja będzie oczywiście procesem dużo wolniejszym od mieszania i ona będzie w największym stopniu wpływać na szybkość procesu (stąd nazwa procesy dyfuzyjne).

Zależnie od szybkości przepływów następuje wyrównanie ciśnień cząstkowych składnika przenoszonego w gazie i jego stężeń w cieczy. W sferze ruchu laminarnego przy powierzchni międzyfazowej, jak wskazuje rys. 1, widzimy wyraźny spadek tych parametrów, natomiast w sferze ruchu burzliwego szybko dążą one do wartości stałych. Aczkolwiek trudno jest wyraźnie stwierdzić, gdzie kończy się sfera laminarna, a zaczyna burzliwa (przejście od czystej dyfuzji do mieszania odbywa się w sposób ciągły), można założyć, że sfera burzliwa nie stwarza oporów dla przenoszenia masy, a cały opór stanowi dyfuzja w warstewce laminarnej o fikcyjnej grubości x tak dobranej, że szybkość przenoszenia masy przez nią na drodze czystej dyfuzji będzie ta sama, co w układzie rzeczywistym na drodze dyfuzji i mieszania.

Oznaczając ciśnienia cząstkowe na granicach laminarnej warstewki gazowej przez: p i p_i oraz stężenia na granicach warstewki ciekłej: c_i i c , można na drodze teorii dyfuzji wyprowadzić, że ilość moli składnika dyfundującego z jednej fazy do drugiej na jednostkę czasu i jednostkę powierzchni międzyfazowej wyrazi się następująco:

$$N = \left[\frac{D_g \cdot P}{RT \cdot p_{BM} \cdot x_g} \right] \cdot (p - p_i) = \left[\frac{D_c \cdot (c + c_B)}{x_c \cdot c_{BM}} \right] \cdot (c_i - c) \quad (I)$$

gdzie:

D_g, D_c — współczynniki dyfuzji przenoszonego składnika w gazie i cieczy,

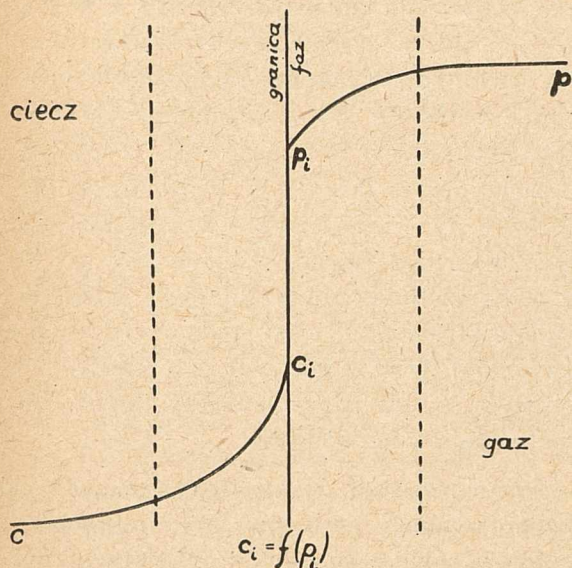
p_{BM} — średnie ciśnienie gazu obojętnego (nieprzenoszonego) w laminarnej warstewce gazowej,

c_{BM} — stężenie cieczy obojętnej w laminarnej warstewce ciekłej,

x_g, x_c — zastępcze grubości warstewek laminarnych w gazie i w cieczy,

R — stała gazowa,

T — temperatura absolutna układu.



Rys. 1.

Wyrażenia w nawiasach kwadratowych oznaczamy dla uproszczenia jako współczynniki cząstkowe przenoszenia masy k_g i k_c . Równanie przenoszenia masy można więc przedstawić w postaci:

$$N = k_g (p - p_i)^2 = k_c (c_i - c) \quad (II)$$

Forma ta jest o tyle wygodna, że w wielu przypadkach współczynniki k_g i k_c zachowują praktycznie stałe wartości dla każdego miejsca powierzchni międzyfazowej całego układu. W takich też przypadkach mogą one być określone na drodze doświadczalnej z badań szybkości przenoszenia masy w tym układzie. Metodyka pracy polega stąd na pomiarach doświadczalnych współczynników w aparatach laboratoryjnych i na wyzyskaniu tych wartości do obliczania szybkości procesu w dowolnej skali.

Teoria przenoszenia masy zakłada również, że na powierzchni międzyfazowej panuje równowaga fizyko - chemiczna (lokalna), tj., że ciśnienie cząstkowe p_i w tym miejscu jest w równowadze ze stężeniem c_i . W przypadku stosowalności prawa Henry dla danego układu będzie:

$$c_i = H_h \cdot p_i \quad (III)$$

gdzie H_h — stała proporcjonalności. Stąd łatwo można wyprowadzić równanie na przenoszenie masy:

$$N = K_g \cdot (p - p_c) \quad (IV)$$

nie zawierające parametrów powierzchni międzyfazowej (p_i , c_i). W równaniu tym p_c oznacza ciśnienie cząstkowe przenoszonego składnika, będące w równowadze z roztworem o stężeniu c , a K_g jest to sumaryczny współczynnik przenoszenia masy, określony równaniem analogicznym do sumarycznego współczynnika przenoszenia ciepła:

$$\left| \frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_c \cdot H_h} \right. \quad (V)$$

A więc o ile układ stosuje się do prawa Henry należy znać współczynniki cząstkowe, a stąd sumaryczne oraz stężenie przenoszonego gazu w roztworze i jego ciśnienie cząstkowe w fazie

gazowej. Możemy natomiast nie znać stężenia lub ciśnienia cząstkowego na powierzchni rozdziału faz, co bardzo upraszcza zagadnienie.

Proces suszenia i nawilżania gazów

Szczególnym przypadkiem procesów dyfuzyjnych jest nawilżanie lub suszenie gazów przez bezprzeponowe zetknięcie ze strumieniem cieczy. Poznanie tego procesu, zwłaszcza dla powietrza wilgotnego posiada duże znaczenie w wielu procesach technologicznych, np. przy klimatyzacji powietrza, chłodzeniu gorącej wody itp. Jeżeli fazą ciekłą jest czysta woda, wtedy zagadnienie nieco się upraszcza, gdyż nie istnieje opór po stronie cieczy. Parowanie lub kondensacja zachodzi wprost na powierzchni cieczy, a nie ma przenoszenia masy wgłąb tej fazy dlatego, że układ całej fazy ciekłej jest jednorodny. Wobec tego przeniesioną masę można przedstawić równaniem:

$$N = k_g (p - p_c) \quad (VI)$$

gdzie p — ciśnienie cząstkowe pary wodnej w powietrzu,

p_c — prężność pary nasyconej nad wodą stykającą się z tym powietrzem,

a według równania (V) współczynnik cząstkowy staje się identyczny ze współczynnikiem sumarycznym. W literaturze można znaleźć wyniki badań współczynnika przenoszenia masy K_g dla tego przypadku (np. Gilliland). Brak jest natomiast jasnej odpowiedzi na pytanie, jak należy obliczać przenoszenie masy przy zetknięciu powietrza wilgotnego z wodnymi roztworami różnych soli (co ma zastosowanie zwłaszcza przy klimatyzacji powietrza). Można spodziewać się, że na powierzchni roztworu wskutek skraplania się wody, lub jej odparowania, powstaje zmiana stężenia w laminarnej warstwie. Stąd powstaje dodatkowy opór po stronie cieczy, a więc aczkolwiek współczynnik po stronie gazu może być ten sam, co w przypadku układu: powietrze — czysta woda, to jednak dojdzie nowy opór po stronie cieczy, a stąd przepływ masy stosowałby się do równania (IV) a nie (VI): $K_g < k_g$. Ciśnienie p_c w przypadku roztworu powinno odpowiadać ciśnieniu

cząstkowemu pary wodnej nad roztworem, zależnemu od jego stężenia i niższemu od prężności pary wodnej nasyconej.

Celem tej pracy było zbadanie współczynników przenoszenia masy przy zetknięciu powietrza i czystej wody, a także wpływu stężenia wodnego roztworu, stykającego się z powietrzem, na te współczynniki. W tym też celu wybrany był sposób zetknięcia się tych faz, najbardziej sprzyjający powstawaniu zmiany stężeń w warstwie ciekłej. Zastosowano mianowicie przepływ powietrza w przeciwnym kierunku do spływającej po pionowej ścianie cienkiej warstewki cieczy.

W takiej cienkiej warstewce, wiry są spowodowane do minimum, stąd można spodziewać się największego efektu zmiany stężeń w sferze laminarnej. W związku z ewentualnym oporem dla przenoszenia masy po stronie cieczy, duże znaczenie może posiadać określenie zależności tych współczynników od przepływu tej cieczy. O ile stężenie soli zawartych w roztworze ma wpływ na opory, to zwiększenie przepływu roztworu powinno redukować te opory, wskutek wzrostu burzliwości. Duże też znaczenie praktyczne może posiadać określenie wpływu szybkości powietrza na współczynniki przenoszenia masy. Ze wzrostem przepływu powietrza, jak wiadomo z nauki o przepływie płynów, musi maleć grubość warstewki laminarnej, stąd opory dla przenoszenia masy będą też maleć, a współczynniki muszą zatem wzrastać. Równanie (I) wskazuje bowiem, że współczynniki przenoszenia masy są odwrotnie proporcjonalne do grubości warstewki granicznej. Jeżeli teraz ściana po której ciecz spływa, jest wewnętrzną powierzchnią pionowej rury, wtedy według nauki o przenoszeniu ciepła, współczynnik cieplny gazu przepływającego wewnątrz rury można określić znanym równaniem:

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{1/3} \quad (VII)$$

gdzie Pr — liczba Prandtla $= cp \cdot \mu \cdot g/k$ ma wartość stałą dla powietrza (0,74), zaś liczba Nusselta ($Nu = h \cdot d/k$) jest równa iloczynowi współczynników przenoszenia ciepła h i średnicy rury d , podzielonemu przez przewodnictwo właściwe gazu k . Opierając się jednak na kon-

cepcji warstewki granicznej można współczynnik h przedstawić jako stosunek przewodnictwa właściwego gazu, do grubości tej warstewki x . Stąd otrzymamy, że liczba Nusselta jest równa stosunkowi d/x , a dalej według równania (VII), grubość tej warstewki granicznej jest odwrotnie proporcjonalna do liczby Reynoldsa przepływającego gazu w potęgę 0,8 ($Re = u \cdot \gamma \cdot d/\mu \cdot g$ — gdzie u — szybkość liniowa, γ — ciężar właściwy, d — średnica rury, μ — lepkość, g — przyspieszenie ziemskie). Dalej zaś z (I) wynika, że współczynnik przenoszenia masy jest odwrotnie proporcjonalny do grubości warstewki granicznej, stąd ostatecznie zakładając, że temperatury gazu i cieczy zmieniają się nieznacznie, można napisać:

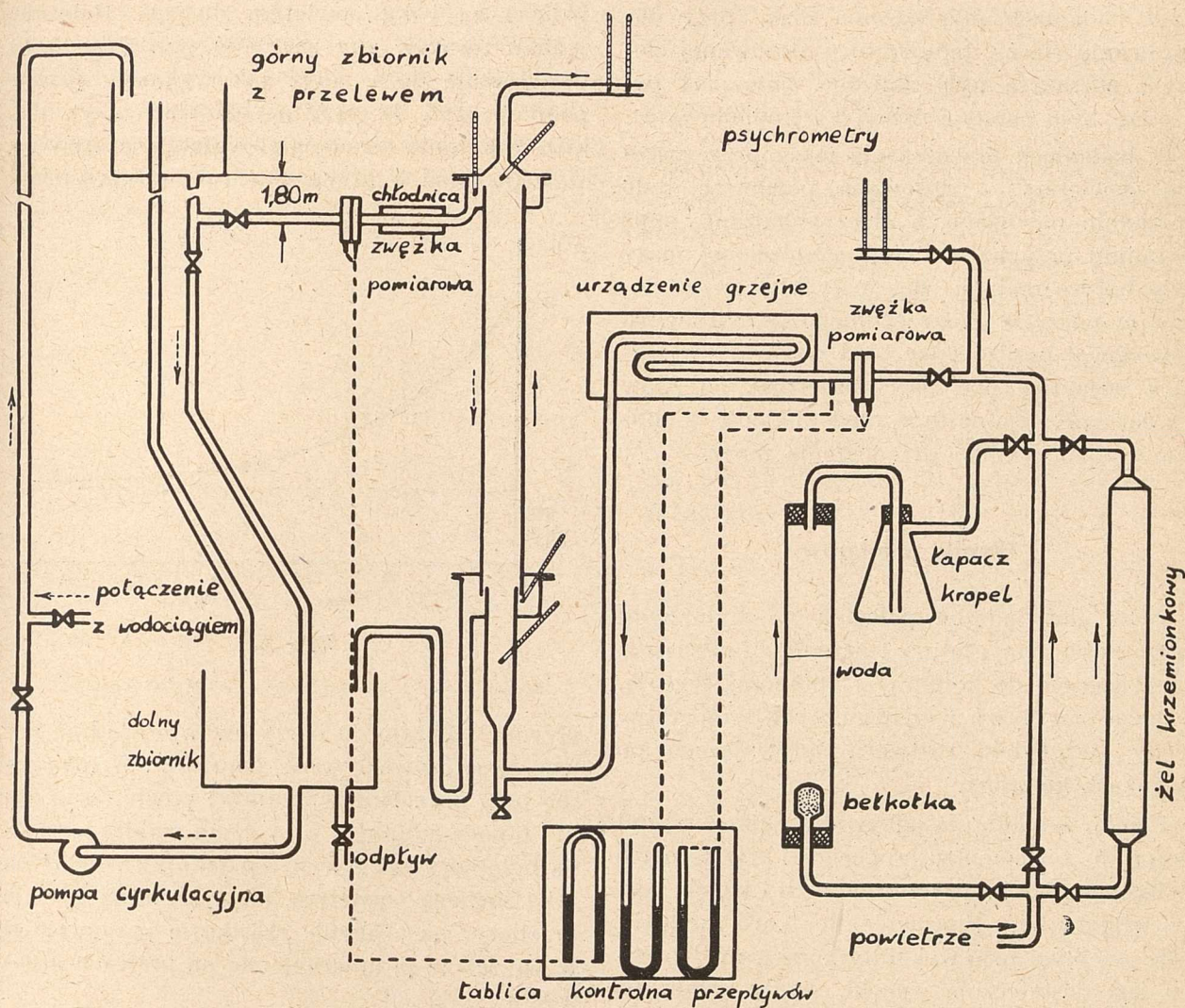
$$k_g = a \cdot Re^{0,8} \quad (VIII)$$

a więc cząstkowy współczynnik przenoszenia masy po stronie gazu przepływającego w rurze jest proporcjonalny do liczby Reynoldsa w potęgę 0,8. Sprawdzenie słuszności tego typu zależności było jednym z zadań części doświadczalnej tej pracy.

Aparatura doświadczalna

Aparatura, użyta do doświadczeń składała się z trzech zasadniczych części: kolumny, w której zachodził badany proces i części wodnej oraz części powietrznej, w których składniki układu były odpowiednio przygotowywane.

Kolumna ze zwilżonymi ściankami zapewniała możliwość obliczenia wielkości współczynników k_g gdyż nawilżona powierzchnia była łatwa do obliczenia. Składała się z dwóch metalowych głowic i rury szklanej średnicy 5 cm i wysokości 80 cm. Specjalnie dokładnie zainstalowano termometry, aby mierzyć temperatury obu składników układu przy końcach kolumny. Szklana rura miała tę dużą dogodność, że umożliwiała kontrolę zwilżenia całej powierzchni: okazało się, że przy małych przepływach, stosowanych w pracy, tworzą się suche miejsca i żeby do tego nie dopuścić nie wystarczyło dokładne spionowanie kolumny i oszlifowanie górnego brzegu rury. Trudność tę rozwiązano umieszczając na górnej krawędzi rury skrawek tkaniny jednym brzegiem przewieszony do środka kolumny, drugim zanurzony w zbior-



Rys. 2.

niczku z dopływającą wodą w górnej głowicy kolumny.

System wodny miał na celu głównie regulację temperatury, co było szczególnie ważne przy suszeniu powietrza, gdyż woda czy też roztwór musiały być oziębiane w stosunku do temperatury powietrza. System ten składał się ze zbiornika z przelewem, umieszczonego ok. 1,8 m nad kolumną, co zapewniało stały przepływ cieczy. Ze zbiornika górnego ciecz przechodziła przez zwężkę pomiarową, wymiennik ciepła do kolumny, a następnie do dolnego zbiornika, skąd mogła być zawracana do górnego za pomocą pompy cyrkulacyjnej.

System powietrzny miał na celu klimatyzację powietrza. Powietrze pokojowe mogło być użyte bądź bezpośrednio, bądź wysuszone, bądź wreszcie nawilżone. Do suszenia powietrza sto-

sowano żel krzemionkowy, umieszczony w kolumnach o średnicy 7,5 cm i wysokości 1,5 m. Stosowano regenerację żelu przez przepuszczanie powietrza ogrzanego do 300°C. Ilość żelu była stosunkowo znaczna, ale tylko w takim przypadku można było otrzymać powietrze o stałej wilgotności przez dłuższy okres czasu. Nawilżanie powietrza uzyskiwano za pomocą bełkotki ze spiekanej stali, zanurzonej w wodzie. Powietrze o odpowiedniej wilgotności przechodziło przewodem z odgałęzieniem (do psychrometru, oznaczającego wilgotność powietrza wchodzącego do kolumny), przez zwężkę pomiarową i wymiennik ciepła do kolumny. Z kolumny powietrze wychodziło górą poprzez drugi psychrometr.

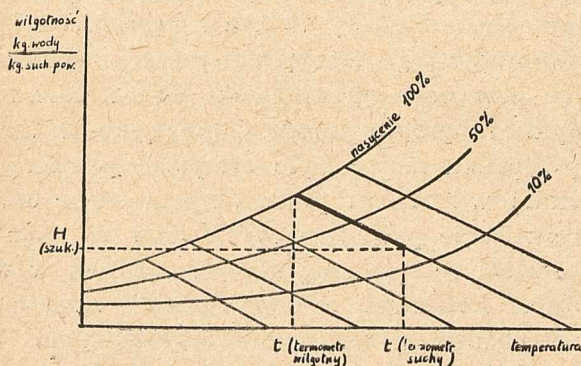
W badaniach przenoszenia masy przy odparowaniu cieczy, temperatury stosowanej cieczy i powietrza były zbliżone, natomiast powietrze było suszone żelazem krzemionkowym.

W badaniach przenoszenia masy przy suszeniu powietrza — stosowane powietrze było uprzednio nawilżane, a ciecz chłodzona, gdyż w innym przypadku ilości przeniesionej masy były bardzo małe, a więc mały błąd bezwzględny w odczycie poszczególnego psychrometru powodował bardzo duży błąd względny w różnicy odczytów obu psychrometrów, co znów z kolei wpływało na dużą niedokładność w obliczaniu współczynnika przenoszenia masy.

Wyniki pomiarów

Istota doświadczeń polegała na zmierzeniu wilgotności, temperatury i przepływu powietrza dochodzącego do kolumny i opuszczającego ją, a także przepływu i analogicznych temperatur wody, względnie roztworu spływającego po ściankach kolumny.

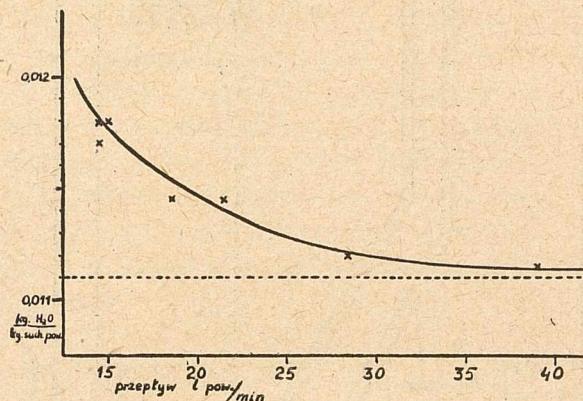
Pomiar wilgotności odbywał się przez odczyt wskazań termometru suchego i termometru wilgotnego w obu psychrometrach i użycie karty wilgotności. Stosownie do teorii suszenia, o ile przepływ gazu wokół termometru wilgotnego jest dostatecznie wysoki, wtedy ustala się na nim równowaga, praktycznie identyczna z przebiegiem adiabaty na wykresie suszarniczym (rys. 3). Znając obie temperatury można było



Rys. 3.

w łatwy sposób, jak wskazuje rysunek, odczytać zawartość wilgoci w powietrzu — H w kg

wilgoci na 1 kg powietrza suchego. Należało jednak uważać, aby szybkość powietrza była dostatecznie duża, gdyż jak wykazały proste pomiary (rys. 4), przy szybkościach zbyt niskich wskazania termometru wilgotnego były za wysokie. Stąd w przypadkach mniejszych prze-



Rys. 4.

plywów należało do odczytów wprowadzać pewne, dość prowizoryczne, poprawki. W ten sposób były określane wilgotności powietrza u dołu i u góry kolumny, przy czym wyniki te można było odczytać z wykresu jako kg wilgoci na 1 kg suchego powietrza, lub też można było je przeliczyć na ciśnienie cząstkowe pary wodnej w powietrzu p , opierając się na prawach gazowych:

$$H = \frac{p}{P - p} \cdot \frac{18}{29} \quad (\text{IX})$$

gdzie P — ciśnienie normalne, 18 i 29 — ciężary molowe wody i powietrza. Znając temperatury wody (lub roztworu) dopływającej i odpływającej z kolumny, można było określić ciśnienie cząstkowe pary wodnej nad cieczą — p_c (będącej w stanie równowagi z tą cieczą). W przypadku czystej wody odczytywano te wartości z krzywej, lub tablic prężności pary wodnej, zaś w przypadku roztworów operowano stężeniami, dla których można było znaleźć w literaturze obniżenie prężności pary w porównaniu z czystą wodą, a stąd określić też prężność równoważnikową p_c .

Wyniki te pozwoliły określić różnice ciśnienia cząstkowego pary wodnej w fazie gazowej i pary nad cieczą u dołu ($p - p_c$)₀ i u góry ($p - p_c$)₁ kolumny. Wartości te różniły się

wskutek zmiany temperatury gazu i temperatury cieczy przy przepływie przez aparat, spowodowanej oddaniem ich ciepła namacalnego na odparowanie części wody (lub pobraniem przy jej skropleniu). Analogicznie, jak przy określaniu zastępczej różnicy temperatur w zagadnieniach cieplnych możemy i tu określić zastępczą różnicę ciśnień jako średnią logarytmiczną:

$$(p - p_c)_z = \frac{(p - p_c)_1 - (p - p_c)_0}{\ln \frac{(p - p_c)_1}{(p - p_c)_0}} \quad (\text{X})$$

Byłoby to co prawda zupełnie ściśle tylko wtedy, gdyby temperatura cieczy była stała wzdłuż całej powierzchni zetknięcia z powietrzem, ale w naszym przypadku będzie to dopuszczalne, ponieważ temperatura cieczy zmienia się stosunkowo nieznacznie.

Znając przepływ powietrza dopływającego do kolumny ze wskazań zwężki pomiarowej oraz jego wilgotność, można określić odpowiadający przepływ powietrza suchego G , a dalej znając wilgotność przy wyjściu z aparatu p_1 , można było określić przeniesioną masę (tj. odparowaną lub skroploną wodę):

$$W = G \left(\frac{p_1}{p - p_1} - \frac{p_0}{p - p_0} \right) \quad (\text{XI})$$

Zwilżona powierzchnia kolumny A była znana ($0,128 \text{ m}^2$). Analogicznie do równania (VI), można przedstawić równanie przenoszenia masy

$$W = k_g \cdot (p - p_c)_z \cdot A \quad (\text{XII})$$

a stąd można było określić współczynnik przenoszenia masy między powietrzem i cieczą: K_g ($\text{K moli/m}^2 \cdot \text{atm.h}$)

W ten sposób określone zostały współczynniki przenoszenia masy w zależności od zmiany takich parametrów, jak szybkość przepływu cieczy, szybkość przepływu powietrza, rodzaj roztworu, wilgotność powietrza dopływającego. Szybkość przepływu powietrza najlepiej przedstawić w postaci liczby Reynoldsa, gdyż znając temperaturę powietrza, jego wilgotność i ciśnienie, łatwo określić jego ciężar właściwy i lepkość, a liczba Reynoldsa figuruje w przypuszczalnie słusznym równaniu (VIII).

Tablica 1 przedstawia wyniki pomiarów, ilustrujących wpływ szybkości przepływu cieczy (wody) przy stałych szybkościach (lub liczbach Reynoldsa) powietrza.

Dwie ostatnie wartości tabl. 1 odnoszą się do stężonego roztworu azotanu sodu — wszystkie zaś pozostałe do czystej wody. t_p oznacza temperaturę początkową, t_k — temperaturę końcową, p_p — ciśnienie cząstkowe pary wodnej w powietrzu wchodzącym, p_k — ciśnienie cząstkowe w powietrzu wychodzącym. Współczynnik K_g ma miano $\text{K moli/m}^2 \cdot \text{atm.h}$.

Z tabelki tej jest widoczne, że przepływ cieczy nie ma wpływu na wartość współczynnika przenoszenia masy.

Tablica 2 przedstawia wyniki pomiarów współczynnika K_g przy różnych szybkościach przepływu powietrza (różnej liczbie Reynoldsa), nawilżanego przez spływającą w przeciwnym kierunku czystą wodę. Analogiczne wartości współczynników przenoszenia masy przy suszeniu powietrza przez spływającą zimną wodę podaje tablica 3. Wreszcie tablica 4 podaje wyniki pomiarów z roztworami nasyconymi chlorku sodu (nawilżanie powietrza), oraz azotanu sodu (nawilżanie i suszenie powietrza). Pomiarzy te były również przeprowadzane przy różnych liczbach Reynoldsa. Poza zwykłymi parametrami, podane są w tablicy 4 wartości Δp , tj. średnie obniżenie prężności par badanego roztworu względem czystej wody o tej samej temperaturze, interpolowane dla badanych warunków z tablic Landolta.

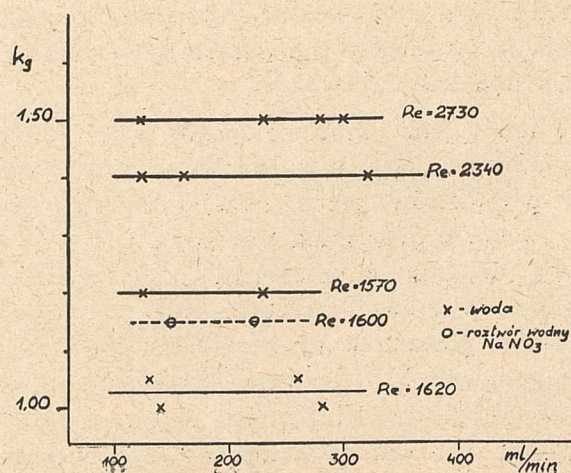
Należy jeszcze zaznaczyć, że w szeregu doświadczeń z tablicy 4 w części, odnoszącej się do suszenia powietrza stężonym roztworem azotanu sodu, wskazania psychrometru dowodzą, że powietrze odchodzące z kolumny było przesycone, tj. prężność pary wodnej odczytana ze wskazania psychrometru była większa, niż prężność pary wodnej nasyconej, odpowiadającej temperaturze powietrza, opuszczającego kolumnę (zimne powietrze odchodzące z aparatu nagrzewało się od otoczenia, tak, że do psychrometru dochodziło znów jako nienasycone, dzięki czemu pomiary psychrometryczne były poprawne).

Tablica 1

P o w i e t r z e					W o d a			K _g
t _p	p _p	t _k	p _k	Re	t _p	t _k	Q l/min.	
21,9	9,75	21,2	15,10	1520	20,8	20,1	0,125	1,20
21,7	7,80	20,7	13,80	1570	20,1	19,2	0,230	1,20
22,0	6,60	20,8	12,55	1620	20,3	18,9	0,130	1,05
21,1	7,05	20,0	12,35	1620	19,8	18,3	0,140	1,00
19,0	6,45	18,2	11,30	1620	17,7	17,2	0,260	1,05
21,2	7,05	20,0	12,35	1620	19,4	18,7	0,280	1,00
23,7	8,30	22,5	14,80	1925	22,3	20,4	0,125	1,30
22,7	6,25	21,1	12,50	1935	20,7	18,8	0,130	1,20
22,2	8,10	20,8	13,60	1950	20,3	19,3	0,230	1,35
21,5	5,70	20,1	11,70	1935	19,6	18,6	0,300	1,20
20,2	8,10	19,1	12,20	2230	18,8	17,7	0,140	1,30
20,9	7,00	19,6	11,65	2230	19,0	18,3	0,280	1,20
22,3	7,10	21,2	13,10	2340	21,6	19,0	0,125	1,40
22,0	7,75	20,5	12,75	2340	20,2	18,7	0,160	1,40
22,1	7,60	20,8	12,75	2340	20,0	19,3	0,320	1,40
22,0	7,70	21,0	13,20	2470	21,4	18,7	0,125	1,50
23,0	8,35	21,1	13,25	2430	20,1	19,2	0,230	1,50
21,5	7,10	20,0	11,65	2730	19,7	17,5	0,140	1,50
18,6	8,10	17,2	11,15	2730	16,4	16,0	0,160	1,50
22,0	8,40	20,6	12,90	2700	19,7	18,9	0,230	1,60
21,1	6,85	19,9	11,60	2730	19,2	18,3	0,280	1,50
21,0	8,15	19,4	12,00	2700	18,6	17,5	0,300	1,50
20,1	5,60	18,9	9,35	1590	17,9	17,4	0,150	1,15
21,0	8,65	20,5	11,55	1610	20,2	19,6	0,220	1,15

Dyskusja i wyniki

Wyniki badania współczynników przenoszenia masy, przy różnych przepływach wody a stałych przepływach powietrza, przedstawione na tablicy 1 oraz na rys. 5, wskazują wyraźnie, że współczynniki te nie zależą od przepływu wody. Inaczej: stwierdzamy brak oporu przenoszenia masy po stronie cieczy. W przypadku wody jest to oczywiste, gdyż wskutek kondensacji lub odparowania powierzchni, nie powstaje żadna różnica stężeń w warstewce granicznej. O szybkości przenoszenia masy decyduje tylko opór warstewki gazowej, co w danym układzie



Rys. 5

Tablica 2

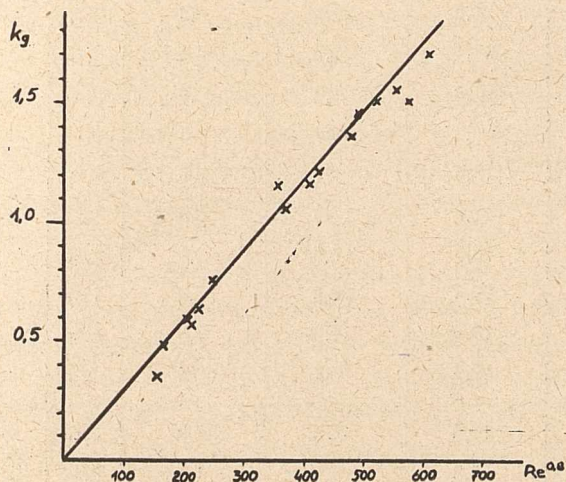
P o w i e t r z e					W o d a		K_g
t_p	p_p	t_k	p_k	Re	t_p	t_k	
24,8	8,95	24,6	17,40	[534	24,5	24,3	0,34
24,1	5,15	23,8	16,05	576	23,6	23,4	0,47
23,3	12,90	23,0	17,70	773	22,7	22,6	0,58
25,5	8,80	25,1	17,60	802	25,1	24,6	0,56
23,4	13,20	23,0	17,80	853	22,8	22,6	0,63
22,6	9,40	22,6	16,25	1007	22,6	22,4	0,76
21,4	7,90	20,3	13,45	1570	19,9	19,0	1,15
21,0	12,75	20,0	15,15	1670	19,7	19,6	1,05
22,7	12,95	21,7	16,05	1870	21,1	20,8	1,15
22,7	6,25	21,1	12,50	1935	20,7	18,8	1,20
20,8	7,30	19,5	12,05	2230	18,8	18,1	1,35
22,8	7,75	21,6	13,65	2340	21,8	19,4	1,45
22,0	7,70	21,0	13,20	2490	21,4	18,7	1,50
21,6	8,25	19,8	12,20	2700	18,8	17,8	1,55
23,0	12,95	21,7	15,70	2810	20,9	20,5	1,50
23,0	12,85	21,8	15,80	3060	21,0	20,6	1,70

oznacza, że istotną zmienną niezależną wpływającą na współczynnik przenoszenia masy jest szybkość przepływu powietrza (lub też jego liczba Reynoldsa). Zależność (K_g od Re) podaje tablica 2. Okazuje się, że wyniki z dobrym przybliżeniem grupują się przy linii prostej w układzie (K_g , $Re^{0,8}$) rys. 6.

szczenia masy od gazu płynącego wewnątrz rury do wody spływającej po ściankach równaniem, typu poprzednio przewidzianego (VIII)

$$K_g = \frac{Re^{0,8}}{337} \quad (XIII)$$

Badania podobne były już przeprowadzone przez Gillilanda, który otrzymał na swojej aparaturze podobne równanie (postać tego równania w warunkach identycznych do tej pracy jest $K_g = Re^{0,8}/288$). Różnica między obu równaniami jest rzędu dokładności tego typu pomiarów. Zasadniczym zastrzeżeniem jest tu fakt, że wartości K_g z wzoru (XIII) odnoszą się tylko do powietrza o średniej temperaturze warstewki granicznej spotykanej w tych doświadczeniach. Temperatura ta wahała się w granicach pokojowych od maksymalnej wartości 23,7 do minimalnej wartości 16°C. Nie można jednak wartości tych stosować w przypadku powietrza o znacznie wyższej temperaturze, gdyż od temperatury zależy współczynnik dyfuzji, a ten z kolei wpływa zgodnie z równaniem



Rys. 6

Nachylenie tej linii wynosi $(1/337)$. Stąd można przedstawić zależność współczynnika przeno-

Tablica 3

P o w i e t r z e					W o d a		K _g
t _p	p _p	t _k	p _k	Re	t _p	t _k	
18,8	15,8	9,8	9,1	415	4,7	7,6	0,38
18,3	15,8	11,5	10,2	490	6,7	9,1	0,49
16,0	13,6	8,4	8,3	550	3,0	7,6	0,51
18,9	16,4	10,5	9,5	620	4,8	7,4	0,56
16,7	14,2	10,0	9,2	725	5,1	7,2	0,61
19,6	15,9	11,8	10,4	775	5,0	8,4	0,61
19,8	16,6	11,3	10,0	850	5,2	7,0	0,66
16,8	13,7	10,3	9,4	955	5,0	7,4	0,69
18,1	14,6	12,9	11,2	1100	8,3	10,0	0,63
19,8	16,7	12,1	10,6	1160	5,5	8,0	0,84
19,3	15,8	12,5	10,9	1380	5,7	9,7	0,90
18,9	15,8	12,2	10,7	1570	5,3	9,5	1,05

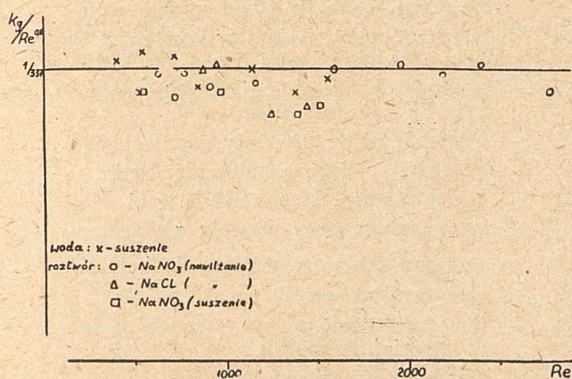
Tablica 4

P o w i e t r z e					W o d a			K _g	Uwagi
t _p	p _p	t _k	p _k	Re	t _p	t _k	Δp		
23,8	9,8	23,5	16,2	576	23,1	22,9	2,5	0,59	NaCl
25,3	14,1	24,8	17,9	884	24,6	24,4	2,8	0,68	
15,5	0,9	14,9	7,0	945	15,2	15,1	2,6	0,75	
20,0	0,3	17,9	6,4	1250	17,2	16,7	3,0	0,75	
18,5	0,3	16,8	6,0	1435	16,1	15,9	2,8	0,86	
23,5	3,6	23,2	11,5	518	23,2	22,9	5,1	0,41	NaNO ₃
23,7	3,7	23,4	11,9	597	23,5	23,2	5,2	0,49	
23,1	3,5	22,9	11,3	629	22,7	22,5	5,0	0,51	
22,8	3,5	22,4	10,9	781	22,4	22,1	4,9	0,61	
23,7	3,6	23,4	11,3	913	23,4	22,9	5,1	0,66	
22,1	3,5	21,5	10,6	964	21,9	21,6	4,8	0,73	N a w i l ż a n i e
23,5	3,6	23,0	10,7	1153	23,3	22,7	5,1	0,75	
21,6	3,5	21,2	10,0	1170	21,4	21,0	4,6	0,81	
21,6	8,6	20,8	11,5	1610	20,4	19,9	4,3	1,11	
20,4	5,2	19,1	9,2	1735	18,6	17,7	3,6	1,18	
20,5	5,7	18,8	9,2	1970	18,0	17,4	3,5	1,31	
21,0	5,3	19,3	9,0	2165	18,5	17,6	3,6	1,33	
21,9	8,1	20,9	11,1	2200	20,4	19,5	4,3	1,40	
20,8	5,6	19,0	9,1	2410	18,3	17,3	3,5	1,54	
20,3	5,7	18,6	8,7	2770	17,9	16,7	3,4	1,57	
20,0	16,7	15,0	12,0	445	11,5	13,5	2,3	0,31	Suszenie NaNO ₃
18,1	15,6	10,5	9,2	530	5,2	7,8	1,7	0,42	
18,5	15,9	10,1	9,3	720	3,9	7,0	1,5	0,52	
19,0	15,7	12,1	10,1	975	6,1	9,8	1,8	0,66	
19,7	16,2	14,2	12,0	1410	9,5	13,0	2,2	0,82	
17,1	14,6	12,8	10,4	1520	8,1	10,8	2,0	0,92	

(I) na wartość współczynnika przenoszenia masy.

Należy zaznaczyć, że w przypadku suszenia powietrza uzyskano zgodność z opublikowanymi wynikami⁸⁾, odnoszącymi się do suszenia powietrza nad stężonym roztworem wodnym chlorku wapnia.

Wyniki pomiarów współczynnika K_g przy suszeniu powietrza są przedstawione w tablicy (III) i można je również przedstawić linią prostą, identyczną z przedstawioną na rys. 6 a więc i równaniem (XIII). Praktycznie zatem biorąc współczynniki przenoszenia masy przy nawilżaniu i przy suszeniu gazu są sobie równe. Wreszcie tablica 4 przedstawiała wpływ roztworów na współczynniki przenoszenia masy. Dla porównania tych danych ze współczynnikami dla czystej wody obrano układ ($K_g/Re^{0.8}$; Re) rys. 7.



Rys. 7

Stosownie do równania (XIII) współczynniki dla czystej wody reprezentuje linia o wartości współczynnika nachylenia $1/337$. Ponieważ na rys. 7 widzimy, że poszczególne pomiary dla roztworów nie odbiegają specjalnie od prostej poziomej grupującej wartości K_g obliczane według równania (XIII) oznacza to, że w granicach stosowanych przepływów cieczy i gazu, współczynniki przenoszenia masy między powietrzem i stężonymi roztworami soli są praktycznie równe współczynnikom dla układu woda-powietrze. Jest to jednak słuszne o ile przy obliczeniach bierzemy rzeczywistą prężność pary nad roztworem, a więc obniżoną w stosunku do prężności nad czystą wodą. Wskazuje to, że aczkolwiek przy spływaniu stężonego roztworu po ściankach pionowych tworzyć się musi w warstwie laminarnej spadek stężeń

(skutkiem odparowania wody z tej warstewki, tj. zateżania lub skraplania się na niej wody tj. rozcieńczania tej warstewki), to jednak wpływ tego gradientu stężeń jest w granicach badanych nieznaczny i praktycznie nie wpływa na wartość współczynnika przenoszenia masy.

Opór dla przenoszenia masy po stronie cieczy w przypadku roztworu istnieje, ale jest praktycznie znikomy a więc przy projektowaniu urządzeń stosujących nawilżanie lub suszenie gazów przy pomocy roztworu, można posługiwać się współczynnikami odnoszącymi się do czystego rozpuszczalnika.

Należy jeszcze zwrócić uwagę na to, że jak było poprzednio wspomniane w kilku przypadkach przy suszeniu powietrza zimną wodą lub zimnym roztworem, uzyskiwano przesycenie powietrza odchodzącego z kolumny względem jego obniżonej temperatury. Oznacza to, że część wilgoci znajduje się w stanie mgły (tj. kropelek cieczy). Wobec dużych wymiarów tych kropelek w porównaniu z cząsteczkami gazowymi wydawało się, że praktycznie nie będą one dyfundować przez graniczną warstewkę gazu do cieczy, a więc istotną różnicą potencjałów u wylotu była różnica prężności pary nasyconej w temperaturze powietrza (a więc niższa od wskazań psychrometru, dającego pełną zawartość wilgoci wraz z mgłą, która zdążyła znów odparować na drodze do cieplejszego psychrometru), oraz prężności nasyconej pary wodnej nad cieczą, spływającą po ściance w górnej części kolumny. Okazało się rzeczywiście, że jeżeli brać pod uwagę tak pojęte prężności par, wtedy obliczony współczynnik K_g zgadzał się z wartościami dla przypadków innych, gdy przesycenie nie następowało, czyli, że para wodna w powietrzu odchodzącym z kolumny była w stanie nienasyconym.

Na zakończenie należy podkreślić ciekawy fakt, że gdy liczby Reynoldsa były niższe od wartości krytycznej, wyniki w granicach dokładności pomiaru stosowały się do zależności, wyprowadzonej z analogii z przepływem ciepła, słusznej dla ruchu burzliwego. Nie stwierdzono więc tej nieciągłości zachowania się powietrza przy przejściu od ruchu laminarnego do ruchu burzliwego, występującej np. w przypadku oporów.

S u m m a r y

The results of mass transfer measurements in the process of air drying and humidifying are presented. The humidifying process has been accomplished by means of water and aqueous solutions in the vertical wetted-wall column. The psychrometer technique has been applied for gas-humidity determinations. It has been checked, that for air flow at normal pressure and room temperature, the mass transfer coefficients for humidifying and drying could be expressed by a simple dimensional equation $K_g = \text{Re}^{0.8} / 337$. This shows good agreement with experimental data published by Gilliland. It has been proved, also that the same equation is valid for concentrated aqueous solutions, provided the depression of water vapor pressure of the solution is taken into account in the calculation of mass transfer coefficients. This proves that in the case of the solution flowing down the wetted - wall column, the resistance for mass transfer in a liquid boundary layer is meaningless. In both cases the gas layer resistance is deciding.

Literatura

1. T. Hobler, Przegl. Chem. 6, 1 (1948).
2. D. A. Frank-Kameneckij, Diffuzija i teploperedacz w chemiczeskoj kinetike, 1947.
3. A. G. Kasatkin, Osnownyje processy i apparaty chemiczeskoj technologii, Goschimizdat 1948.
4. M. Ju. Lure, Suszilojnoje dieło, Gosenergoizdat.
5. E. R. Gilliland, Ind. Eng. Chem. 30, 506 (1938).
6. W. K. Lewis, W. G. Whitman, Ind. Eng. Chem. 16, 1215 (1924).
7. T. K. Sherwood, Absorption and Extraction, Mc Graw Hill, 1937.
8. E. F. Thurston, J. Soc. Chem. Ind. 67, 289 (1948).

Oznaczenia używane w pracy

- a — stała proporcjonalności, K moli/h. atm. m²
- A — zwilżona powierzchnia kolumny, m²
- c — stężenie dyfundującego składnika w fazie ciekłej, Kmol/m³
- c_B — stężenie cieczy obojętnej w fazie ciekłej, Kmol/m³
- c_{BM} — średnie stęż. cieczy obojętnej w laminarnej warstewce ciekłej, Kmol/m³
- c_i — stęż. dyfundującego składnika na powierzchni międzyfazowej, Kmol/m³
- c_p — ciepło właściwe gazów, Kcal/kg.°C
- d — średnica rury, m
- D_c — współczynnik dyfuzji w cieczy, m²/h
- D_g — współczynnik dyfuzji w gazie, m²/h

- g — przyspieszenie ziemskie, m/sek²
- G — przepływ suchego powietrza, K moli/h
- h — współczynnik przenoszenia ciepła, Kcal/m².°Csek
- H — ilość pary wodnej, kg wody/kg suchego powietrza
- H_h — stała proporcjonalności w równaniu Henry, Kmol/atm.m³
- k — przewodnictwo właściwe gazów K cal/m.°Csek
- k_c — cząstkowy współczynnik przenoszenia masy, m/h
- k_g — cząstkowy współczynnik przenoszenia masy, K mol/m².atm.h
- K_g — Sumaryczny współczynnik przenoszenia masy, K mol/m².atm.h
- N — ilość dyfundujących moli z jednej fazy do innej, K mol/h.m²
- p — prężność cząstkowa dyfundującego składnika w fazie gazowej, atm.
- p_{BM} — średnia prężność cząstkowa gazu obojętnej w laminarnej warstewce gazowej, atm.
- p_c — prężność cząstkowa składnika dyfundującego, będąca w równowadze z roztworem o stężeniu c, atm.
- p_i — prężność cząstkowa dyfundującego składnika na powierzchni międzyfazowej, atm.
- p_k — prężność pary wodnej w powietrzu wychodzącym z kolumny, mm Hg
- p_p — prężność pary wodnej w powietrzu wchodzącym do kolumny, mm Hg
- P — ciśnienie całkowite fazy gazowej, atm.
- Q — przepływ cieczy w kolumnie, l/min.
- R — stała gazowa, atm.m³/°K.K mol
- t_k — temperatura przy wyjściu z kolumny, °C
- t_p — temperatura przy wejściu do kolumny, °C
- T — temperatura absolutna, °K
- W — ilość przeniesionej pary wodnej z jednej fazy do drugiej, K moli/h
- u — szybkość przepływu, m/sek
- x_c — zastępcza grubość warstewki laminarnej w cieczy, m
- x_g — zastępcza grubość warstewki laminarnej w gazie, m
- Δp — średnie obniżenie prężności par nad roztworem w porównaniu do prężności par nad czystą wodą w tej samej temperaturze, mm Hg
- γ — ciężar właściwy, kg/m³
- μ — lepkość, kg.sek/m²
- Nu — bezwymiarowa liczba Nusselta = h.d/k
- Pr — bezwymiarowa liczba Prandtla = c_p . μ . g/k
- Re — bezwymiarowa liczba Reynoldsa = u . γ d/μ . g

Aparat do dozowania małych ilości gazu

J. Sznajder

Streszczenie

Artykuł zapoznaje z prostym aparatem laboratoryjnym do dozowania niewielkich ilości gazu. Dozowany gaz można podawać zarówno do układów znajdujących się pod normalnym ciśnieniem jak i pod próżnią lub

niewielkim nadciśnieniem. Budowę aparatu rozwiązano tak, aby można go było zestawić przy pomocy zwykłego sprzętu laboratoryjnego.

Zagadnienie dozowania niewielkich ilości gazów w technice laboratoryjnej jest naogół rzadko poruszane w literaturze. Brak tu jakiegokolwiek

standartowej aparatury. Chemicy, stykający się z tym problemem, zmuszeni są szukać indywidualnych rozwiązań aparaturowych.

Ciekawe rozwiązanie wymienionego zagadnienia podaje K. W. Czmutow. (Technika fizykochemiczniecko issledowanja, 1948).

Proponowany przez niego aparat oparty jest na działaniu mechanizmu zegarowego. Dozowany gaz wypierany jest ze zbiornika, w którym się znajduje, przez stopniowe zmniejszanie objętości zbiornika.

Jeden z tematów opracowywanych w Instytucie Chemicznym wymagał równomiernego doprowadzania do reaktora niewielkich ilości amoniaku gazowego. Ponieważ podana przez K. W. Czmutowa aparatura wymagała urządzeń technicznych, którymi nie dysponowaliśmy, zaprojektowano aparat innej konstrukcji, który, dzięki swej prostocie, mógł być wykonany we własnym zakresie. Ze względu na łatwą obsługę i dokładność został on z powodzeniem zastosowany do wykonywanych prac.

Opisany poniżej aparat stosowano do dozowania amoniaku. Może on być stosowany również dobrze i do innych gazów.

Zasada działania

Przyrząd oparty jest na zasadzie naczyń połączonych. Naczynia te stanowią — miernicza biureta i grubościenny wąż kauczukowy. Biureta i wąż kauczukowy napełnione są rtęcią.

Zasada działania polega na tym, że biuretę napełniamy amoniakiem, zasysając go z butli przez obniżenie poziomu rtęci. Mierzymy objętość zassanego gazu i rozpoczynamy powolne, stopniowe podnoszenie poziomu rtęci w biurecie, dzięki czemu zawarty w niej gaz wypierany jest w jednostajnym tempie i może być podawany do reaktora.

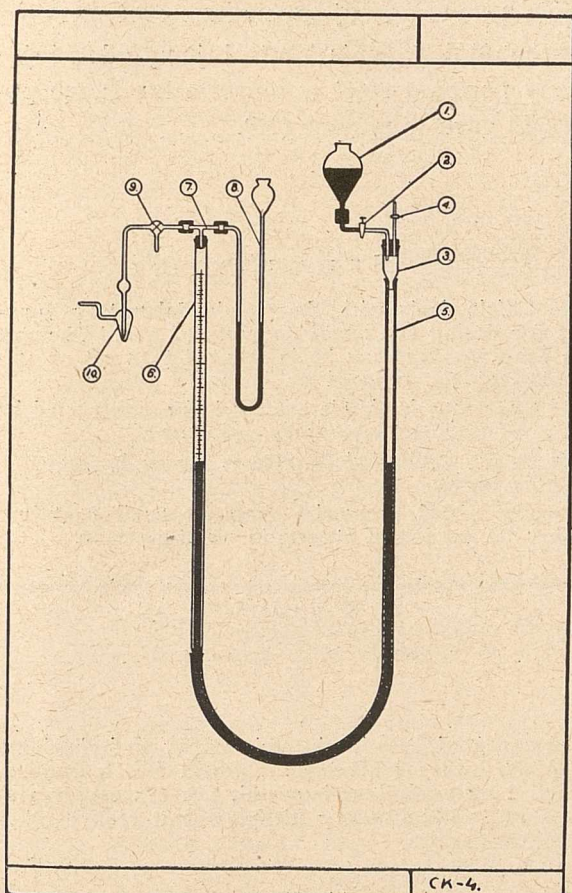
Opis szczegółowy aparatu

Szklany, grubościenny zbiornik na rtęć (1) połączony jest za pomocą kapilarnego kranu (2) poprzez niewielki zbiorniczek szklany (3) z grubościennym węz gumowy (5), który z kolei łączy się z biuretą (6), stanowiąc z nią razem układ naczyń połączonych. Zbiorniczek (3) odgrywa rolę wziernika, umożliwia obserwację wyotu kranu kapilarnego i pozwala liczyć krople wyciekającej rtęci. Jest on zaopatrzony w niewielki kranik (4), służący do odpowietrzania układu.

Zbiornik (1), krany (2) i (4) oraz zbiorniczek (3) zmontowane są na wspólnej deseczce, niezależnie od biurety — co pozwala na podnoszenie i opuszczanie węza gumowego, dzięki czemu uzyskujemy zmiany poziomu rtęci w biurecie.

Górny wylot biurety połączony jest rurką rozgałęziającą (7), z manometrem rtęciowym (8) i z kranem trójdrożnym (9). Manometr wykazuje ewentualne wahania ciśnienia gazu zawartego w biurecie. Jeden wylot kranu służy do podłączenia źródła gazu (w tym wypadku butla z NH_3), drugi zaś poprzez płuczkę (10), która stanowi jednocześnie zamknięcie hydrauliczne i licznik pęcherzyków, łączy się z aparaturą do której mamy dozować gaz.

Specjalnie dobrany kształt płuczki pozwala na użycie niewielkiej ilości cieczy (co ważne jest ze względu na ewentualną rozpuszczalność gazu) i zabezpiecza przed jej cofaniem się.



Rys. 1

W przypadku stosowania opisanego przyrządu do dozowania NH_3 płuczka (10) wypełniona jest stężonym roztworem KOH.

Opis postępowania

Obracamy kran trójdrożny (9) łącząc biuretę (6) z płuczką (10). Otwieramy kranik odpowietrzający (4), a następnie kran kapilarny (2), dzięki czemu rtęć zawarta w zbiorniku (1) spłynie do węża kauczukowego (5), po czym kranik (4) zamykamy.

Dzięki elastyczności węża zbiornik (1) może być podnoszony do góry, lub opuszczany na dół — co powoduje zmiany poziomu rtęci. Najpierw zbiornik podnosimy do góry, tak aby rtęć wypełniała całą biuretę, przy czym powietrze w niej zawarte zostanie wyparte przez płuczkę (10) na zewnątrz aparatu. Następnie obracamy kran trójdrożny, łącząc biuretę ze zbiornikiem gazu, który mamy dozować (w danym wypadku butla z NH_3) i opuszczamy zbiornik do położenia najniższego. Poziom rtęci w biurecie obniży się, dzięki czemu gaz zostanie zassany do biurety. Operację tę powtarzamy 2—3-krotnie, aby usunąć resztki powietrza z przewodów. Kiedy aparat jest już dokładnie przemyty gazem, odczytujemy objętość gazu zassanego do biurety, doprowadzając go do ciśnienia normalnego. Następnie zamykamy kran kapilarny dzięki czemu większa część rtęci zamknięta zostaje w zbiorniku (1), który — otworzywszy kranik odpowietrzający — unosimy do położenia górnego. Zbiornik z rtęcią pozostawiamy w górnym położeniu do końca trwania doświadczenia. Po została w wężu kauczukowym niewielka ilość rtęci tworzy hydrauliczne zamknięcie dla gazu znajdującego się w biurecie.

Następnie otwierając kran kapilarny, rozpoczynamy wkraplanie rtęci ze zbiornika do

węża gumowego — co powoduje równomierne, powolne podnoszenie się poziomu rtęci zarówno w wężu gumowym jak i w biurecie. Gaz z biurety usuwany jest w jednostajnym tempie, które dokładnie możemy regulować szybkością wkrapiania rtęci. Przy dozowaniu niewielkich ilości gazu poziom rtęci w zbiorniku (1) ulega jedynie nieznacznemu obniżeniu. Można przyjąć, że mała zmiana poziomu rtęci nie wpływa na szybkość wkrapiania. Przy większych ilościach gazu szybkość tę należy co pewien czas regulować.

Rozpoczynając dozowanie niewielką ilością amoniaku usuwamy powietrze z wylotowej rurki płuczki (10) i łączymy ją węzem gumowym z aparaturą do której mamy dozować amoniak.

Dozowany gaz możemy podawać zarówno do układów znajdujących się pod normalnym ciśnieniem jak i pod próżnią lub niewielkim nadciśnieniem. W ostatnich przypadkach szybkość dozowania regulujemy dodatkowo, przemykając odpowiednio kran trójdrożny.

W czasie pracy należy utrzymywać stałe ciśnienie gazu w biurecie. Ewentualne wahania ciśnienia gazu obserwujemy na manometrze.

Szybkość dozowania kontrolujemy odczytując zmiany poziomu rtęci w biurecie lub licząc pęcherzyki gazu w płuczce (10).

S u m m a r y

The article deals with the simple, laboratory apparatus for dosing out small amounts of gas. The gas from the apparatus can be introduced to a set up under atmospheric, reduced or increased pressure.

The apparatus is simple enough to be constructed by the use of ordinary laboratory equipment.

Gas in the calibrated burette is closed by mercury hydraulic valve.

Mercury added dropwise from a small container presses the gas out of burette in small portions.

PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA

KATALIZA

Topeziev A. W. i Pauszkin Ja. M.
Związki fluorku boru jako nowe katalizatory alkylowania i polimeryzacji.

V. Alkylowanie izopentanu propylenem. *Žur. Obszczej Chim.* 12, (1949) S. 2175, str. 7, rys. 2, tab. 7, poz. bibl. 13.

W reakcjach alkylowania izoparafin olefinami katalizatorami aktywnymi są tylko związki fluorku boru

z substancjami, zawierającymi grupy hydroksylowe, jak woda, kwasy i alkohole. Związki BF_3 z eterami, estrami i związkami aminowymi, jak też czysty fluorek boru są katalitycznie nieaktywne w reakcji alkylowania izoparafin.

E. T.

Topeziev A. W. i Pauszkin Ja. M.
Związki fluorku boru jako nowe katalizatory alkylowania i polimeryzacji.

VI. Alkylowanie izopentanu etylenem i izobutylenem. Żur. Obszeczj Chim. 12, (1949) S. 2182. str. 9, rys. 2, tab. 6, poz. bibl. 16.

Potwierdzono już wcześniej wypowiedzianą przez autorów opinię dla innych przypadków alkylowania, że aktywnymi w reakcjach nisko temperaturowych katalitycznego alkylowania są tylko związki BF_3 z połączeniami zawierającymi grupy hydroksylowe lub z kwasami. Same kwasy (HF , H_2SO_4 , H_3PO_4) bez BF_3 nie powodują alkylowania etylenem, alkylowanie izopentanu etylenem, w obecności P_2O_5 , H_2O , BF_3 i H_2O , zachodzi pod ciśn. atmosferycznym, chociaż z niedużą szybkością.

Badania powyższe mają znaczenie teoretyczne z punktu widzenia badań aktywności poszczególnych katalizatorów.

E. T.

Kejer N. P.

Zastosowanie atomów znaczonych (indykatorów) przy badaniu zjawisk adsorpcji i katalizy. Uspech. Chim., 1, (1950) S. 59. str. 29, rys. 5, tab. 3, poz. bibl. 77.

Największe znaczenie w powyższych badaniach posiadają: radioaktywny węgiel C^{14} i radioaktywny izotop wodoru — tritium H^3 .

Z izotopów trwałych pierwszorzędne znaczenie posiada tlen O^{18} , deuterium H^2 , azot N^{15} i węgiel C^{13} .

Atomy znaczone znalazły zastosowanie przy badaniach adsorpcji: a) przy oznaczaniu absolutnych powierzchni suspensji krystalicznych; b) przy poznawaniu praw adsorpcji; c) mieszanin gazów; d) przy określaniu niejednorodności aktywnej powierzchni metodą różnicową, izotopową.

Następnie izotopy stosowano w charakterze indykatorów przy badaniach zjawisk katalizy. Prace te były prowadzone głównie w 3 kierunkach:

a) badania zjawiska promotorowania i modyfikowania kontaktów;

b) badania mechanizmu reakcji katalitycznych;

c) badania znaczenia niejednorodności powierzchni katalizatorów w procesie katalitycznym.

E. T.

Juriew Ju. K., Michałowski G. P. i Szapiro S. Z. Katalityczna dehydratacja 1,4 — aminooksybutanu. Żur. Obszeczj Chim. 12, (1949) S. 2217.

W pracy tej wykazano, że 1-amino-4—oksybutan jest związkiem przejściowym w przemianie furanidyny w pirolidynę. Ulega on dehydratacji w obecności Al_2O_3 , dając pirolidynę.

Reakcja ta komplikuje się z powodu intensywnie przebiegającego rozkładu aminoalkoholu. Dehydratacja w strumieniu azotu daje lepsze rezultaty, niż dehydratacja w strumieniu amoniaku.

E. T.

Kagan M. Ja. i Fridman S. D.

O przyczynach pasywności miedzi i żelaza w reakcji uwodorniania benzenu. D. A. N. SSSR, 68, 4 (1949) S. 697.

Wykonane przez autorów badania upoważniają do twierdzenia, że benzen nie ulega uwodornianiu w obecności katalizatorów Cu i Fe jedynie dlatego, że na tych kontaktach (w odróżnieniu od Pt, Pd, i Ni) nie może zajść pierwsze stadium — powstawanie przejściowego związku adsorpcyjnego o zlokalizowanych podwójnych wiązaniach. Utworzenie takiego związku ułatwia przyłączenie do benzenu pierwszej i dalszych cząsteczek wodoru.

E. T.

Baszkirów A. N., Kriukow Ju. B., Kagan Ju. B.

Przyczynek do zagadnienia mechanizmu syntezy węglowodorów z tlenku węgla i wodoru. D. A. N. SSSR, 67, 6, (1949) S. 1029. str. 3, poz. bibl. 4.

Stwierdzono, że w warunkach syntezy węglowodorów w obecności osadzonych żelaznych katalizatorów wieloskładnikowych, woda wprowadzona do gazu do syntezy, reaguje łatwo z tlenkiem węgla wg. równania $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Przy tym, obok reakcji konwersji CO przez parę wodną, zachodzi synteza węglowodorów. Ustalony stosunek szybkości jednocześnie przebiegających reakcji: konwersji CO i powstawania węglowodorów pozwala twierdzić, że w wypadku powstawania wody przy syntezie węglowodorów reakcja konwersji (3) nie tylko jest możliwa, lecz naskutek warunków kinetycznych — konieczna.

Całość otrzymanych danych doświadczalnych przemawia za koncepcją, że tworzenie się węglowodorów na katalizatorach żelaznych, jak również na kobaltowych oraz niklowych zachodzi, wg. reakcji $\text{CO} + 2\text{H}_2 > \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, a otrzymywany przy tym dwutlenek węgla jest produktem reakcji ubocznej $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

E. T.

Pszerzeckij S. J., Kameneckaja S. A.

Kinetyka utleniania izopropanolu do acetonu w obecności katalizatora srebrnego. Żur. Fiz. Chim. 2, (1949) S. 136. str. 19, rys. 8, tab. 9, poz. bibl. 18.

Zbadano kinetykę utleniania izopropanolu do acetonu w obecności katalizatora srebrnego przy użyciu tlenku cząsteczkowego. Stwierdzono, że reakcja przebiega bez tworzenia wodoru cząsteczkowego tj. nie wg. mechanizmu odwodorniającego. Pozorna energia aktywacji reakcji wynosiła 19000 kal. Podano wyjaśnienie mechanizmu reakcji.

E. T.

Butiagin P. Ju. i Margolis L. Ja.

Przyczynki do zagadnienia katalitycznego utleniania węglowodorów. D. A. N. SSSR. 66, 3, (1949) S. 405.

Przy użyciu specjalnej termopary różnicowej wykazano, że mechanizm utleniania węglowodorów w obecności katalizatorów Pt lub tlenków Mg—Cr posiada charakter powierzchniowo-objętościowy tj. reakcja rozpoczyna się na kontakcie, a kończy w fazie gazowej zupełnym spalaniem. Powstające na kontakcie związki pośrednie utlenienia o charakterze innym niż aldehydy są zapewne wrażliwe na tlen cząsteczkowy i dlatego ulegają całkowitemu spalaniu. Aldehydy w obecności tych samych kontaktów ulegają utlenieniu tylko do kwasów.

W obecności katalizatorów V_2O_5 i Ag_2O ma miejsce mechanizm jedynie o charakterze powierzchniowym, tj. reakcja przebiega na kontakcie. Podano opis aparatury zastosowanej do badania mechanizmu reakcji.

E. T.

Otrzymywanie acetonu z alkoholu etylowego, BIOS. Rep. Bios/J.A.P./P.R./922.

Podano wyniki badań japońskich nad otrzymywaniem acetonu ze spirytusu w obecności kilku kontaktów. Najlepsze wyniki otrzymywano nad kontaktem $\text{ZnO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3:7$ i $\text{ZnO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5:5$.

E. T.

Conn A. L., Brackin C. W. Krakowanie węglowodorów o wysokiej zawartości siarki.

Ind. Eng. Chem. 41 (1949) S 1717 str. 6, rys. 2, wyk. 5, tabl. 8.

Naturalny katalizator do krakowania zatrzuwa się od związków siarki. Stwierdzono, że jeżeli na regenerowany katalizator puścić przed użyciem strumień pary wodnej, uodparnia się go od zatrucia siarką, oraz polepsza jakość otrzymanych w procesie produktów.

S. C.

Richardson R. W., Johnson F. B., Robbins L. V. Jr. Krakowanie przy użyciu fluidyzowanego katalizatora krzemo-magnezowego.

Ind. Eng. Chem. 41 (1949) S. 1729, str. 5, fot. 1, rys. 1, wyk. 5.

Syntetyczny katalizator krzemo-magnezowy okazał się dobry do krakowania. Pod względem wydajności gazoliny przewyższa katalizatory krzemo-glinowy i naturalny, jednak jest gorszy od pierwszego gdy idzie o liczbę oktanową otrzymywanych produktów.

S. C.

Ipateff V. N., Monroe G. S., Fischer L. E., Meisinger E. E. Rozkład alkoholów nad katalizatorem nikiel na ziemi okrzemkowej i innymi.

Ind. Eng. Chem. 41 (1949) S. 1802, str. 4, tab. 4.

Alkohole pierwszorzędowe przechodzą głównie w parafiny o cząsteczce o 1 atom węgla mniejszej, drugorzędowe — w ketony, drugorzędowe cykliczne — w fenole i węglowodory aromatyczne, trzeciorzędowe — w olefiny i parafiny. Zbadano wpływ różnych czynników na powyższe przemiany, mianowicie wpływ ciśnienia, temperatury, czasu kontaktu, składu katalizatora, oraz wpływ dodanej pary wodnej.

S. C.

Anderson R. B., Krieg A., Friedel R. A., Mason L. S. Synteza Fischera - Tropscha — studia nad szybkością reakcji wobec katalizatora kobaltowego.

Ind. Eng. Chem. 41 (1949) S. 2189, str. 9, rys. 1, wyk. 16, tab. 2.

Badano warunki, w jakich powstają różne składniki. Wyniki doświadczeń nie potwierdzają hipotezy Craxforda, w myśl której synteza miałaby zachodzić na węgliku kobaltu a reakcje uboczne na atomach czystego kobaltu.

S. C.

Heinemann H., Wert R. W., Mc Carter W.S.W. Reakcje odwadniania związków organicznych wobec aktywowanego boksytu.

Ind. Eng. Chem. 41 (1949) S. 2928 Str. 4, tab. 11.

Zbadano szereg reakcji odwadniania wobec aktywowanego boksytu, jako katalizatora. Boksyt jest znacznie tańszym katalizatorem niż syntetyczny aktywowany tlenek glinu. Aktywność katalityczna boksytu zależy od temperatury aktywacji i zawartości w nim żelaza.

S. C.

Proell W. A., Adams Ch. E. Kwasy alkanosulfonowe jako katalizatory do polimeryzacji i alkylacji.

str. 4, wyk. 4, tabl. 5.

Ind. Eng. Chem. 41 (1919) S. 2217

Kwasy alkanosulfonowe są dobrymi katalizatorami do polimeryzacji olefin i alkylacji węglowodorów aromatycznych. Działają one w temp. powyżej 60°C, poniżej tej temperatury dają z olefinami estry.

S. C.

Hay R. G., Coull J. Emmet P. H. Katalityczna izomeryzacja butenu.

Ind. Eng. Chem. 41 (1949) S. 2809, str. 6, rys. 2, wyk. 5, tabl. 1.

Opracowano kinetykę reakcji izomeryzacji n-buteny wobec katalizatora tlenku glinu. Wyprowadzone równanie kinetyczne może być stosowane do celów praktycznych.

S. C.

Cole R. M., Davidson D. D. Odsiarkowywanie frakcji gazolinowej przez uwodornianie wobec siarczków wolframu i niklu jako katalizatorów.

Ind. Eng. Chem. 41 (1949) S. 2711, str. 5, rys. 1, wyk. 9, tab. 2.

Opracowano metodę kontaktowego odsiarkowywania gazolin otrzymywanych przez krakowanie katalityczne i termiczne. Metoda polega na przepuszczeniu w odpowiednich warunkach par gazoliny i wodoru przez warstwę katalizatora. Siarka przechodzi w siarkowodor, który jest już łatwy do oddzielenia. Katalizator ma dużą trwałość i może być regenerowany.

S. C.

Hale J. H., Simmons M. C., Whisenhunt F. P. Katalityczne odsiarkowywanie surowego oleju.

Ind. Eng. Chem. 41 (1949) S. 2702 str. 6, rys. 1, wyk. 6 tab. 5,

Obecność siarki w gazolinie wpływa ujemnie na jej liczbę oktanową. Badano warunki katalitycznego odsiarkowywania surowego oleju, z którego następnie przez krakowanie otrzymywano gazolinę wolną od siarki. Opisano aparaturę, metodykę pracy, stosowane katalizatory oraz podano wyniki doświadczeń.

S. C.

Sterba U. J. Zawartość siarki w krakowanych katalitycznie gazolinach.

Ind. Eng. Chem. 41 (1949) S. 2680. str. 8, wyk. 7, tabl. 6,

Zbadano zawartość siarki w poszczególnych frakcjach krakowanej katalitycznie gazoliny w zależności od temperatury krakowania i użytego katalizatora. Zbadano trzy katalizatory, składające się z: 1) tlenków krzemu i glinu, 2) tlenków krzemu i magnezu, 3) naturalnej gliny „Filtrol“.

S. C.

Elliott M. A., Kandiner H. J., Kallenberger R. H., Hiteshue R. W., Storch H. H. Uwodornianie bitumicznego węgla w przepływie.

Ind. Eng. Chem. 42 (1950) S. 83, str. 9, rys. 1, wyk. 9, tab. 3,

Badano w skali półtechnicznej uwodornianie kontaktowe węgla bitumicznego wodorem gazowym. Węgiel wprowadzano w postaci pasty węglowo-olejowej. Stosowano katalizator cynowo - molibdenowy, temp 420—480°, czas kontaktu 1 — 80 minut.

S. C.

Ipatief V. N., Monroe G. S., Fischer L. E. Niskotemperaturowa produkcja wodoru.

Ind. Eng. Chem. 42 (1950) S. 92, str. 3, wyk. 1, tab. 2,

Opisano metodę przygotowywania wodoru z metanu i pary wodnej. Otrzymany gaz zawiera CO_2 i małe ilości CO . Zbadano i opisano szereg katalizatorów, z których najlepszym okazał się nikiel na ziemi okrzemkowej. Podano inne warunki reakcji i otrzymane wyniki.

S. C.

Mills G. A. Starzenie się katalizatorów krakujących — strata selektywności.

Ind. Eng. Chem. 42 (1950) S. 182, str. 6 wyk. 4, tab. 5,

Strata selektywności katalizatora do krakowania objawia się we wzroście wydajności gazów i substancji koksowych kosztem wydajności gazoliny. Stwierdzono, iż spadek selektywności powodują między innymi pewne ciężkie metale jak żelazo, nikiel, wanad i miedź. Metale te występują w pewnych gatunkach ropy naftowej. Ponadto starzenie się katalizatorów naturalnych, lecz nie syntetycznych przyspiesza obecność pewnych gazów, jak H_2S , NH_3 , SO_2 .

S. C.

APARATURA

Automatyczny kalorymetr z ciągłą wymianą ciepłą dla pomiarów ciepła adsorpcji gazów i cieczy. Kiselew A. W., Kiselew W. F., Mikos N. N., Muttik G. G., Runow H. D., Szerbakowa K. D. Żur. Fiz. Chim. 5 (1949). S. 577.

Czułość kalorymetru 0,00005 — 0,00002 kal/g adsorbenta.

E. T.

Uniwersalny aspirator do pobierania próbek powietrza. Migunow P. M. Zaw. Łab. 1 (1950). S. 114.

Podano opis i działanie aparatu YAMK-3 do badania powietrza na zawartość rtęci, chloru, pyłu i ołowiu.

E. T.

Aparat laboratoryjny do otrzymywania i dozowania gazu pod ciśnieniem. Akolzin P. A. i Głuszczenko W. W.

Podano schemat aparatury.

E. T.

Zaw. Łab. 1 (1950). S. 119.

Sorpcjometr. Micheew G. F. Zaw. Łab. 1 (1950). S. 119.

Podano opis nowego typu aparatu, stosowanego np. przy badaniu kinetyki sorpcji tlenu przez węgiel kamienny.

E. T.

Nowe przyrządy kontrolne dla użytku przemysłu chemicznego. Lee E. S. Chem. Eng. Progress 44 (1948). S. 263.

Autor omawia szereg aparatów kontrolnych oraz ich zastosowanie: spektrometr masowy, nowy analizator techniczny do gazów, fotometr rentgenowski, rejestrator temp. skraplania, aparat do wykrywania uszkodzeń w materiałach o dużych stałych dielektrycznych, spektrofotometr rejestrujący.

E. T.

RÓŻNE

Widmo pochłaniania w podczerwieni dla mikroabsorbenta typu żelu krzemionkowego. Jarosławskij N. G. Żur. Fiz. Chim. 1 (1950). S. 68.

Przy użyciu metodyki badania widm pochłaniania w podczerwieni w dziedzinie od 1 do 2,5 μ wykazano bezpośrednio na rejestrującym spektrometrze o dużej dyspersji obecność strukturalnych grup hydroksylowych na powierzchni adsorbenta typu żelu krzemionkowego oraz zaobserwowano osobno cząsteczki wody adsorbowanej i kapilarnie-kondensowanej.

E. T.

O otrzymywaniu ketonów cymolu i możliwości wykorzystania ich dla syntezy alkoholi według Grignarda. Malinowski M. S. i Barabaszowa G. K. Żur. Obszecz. Chim. 11 (1949). S. 2088.

W ostatnim czasie coraz większe zainteresowanie wzbudza cymol, którego znaczne ilości otrzymuje się przy sulfitowej przeróbce celulozy. Wg Tumbina z 1 tony celulozy produkuje się 10 — 12 kg oleju sulfitowego o zawartości 70—80% cymolu.

E. T.

Zastosowanie deuterium do badań mechanizmu reakcji związków organicznych. Mikuchin G. P. Uspechi Chim. 2 (1949). S. 237.

Omówiono zastosowanie deuterium w badaniach następujących reakcji: 1) Przemiany tautomerycznych; 2) Tautomeryczna przemiana toluenu i mezytylenu; 3) Kryptotautomeria; 4) Cis — trans izomeria; 5) Synteza elektromechaniczna Kolbego; 6) Reakcja przemieszczania aldehydów (Canizzarro-Tiszczenko); 7) Przemiana glukozy w alkalicznym roztworze; 8) Reakcja polimeryzacji węglowodorów nienasyconych; 9) Reakcja aldehydu mrówkowego z H_2O_2 w wodzie ciężkiej; 10) Reakcja powstawania chloroformu; 11) Reakcje wymienne grup atomowych; 12) Reakcje wodoro-owego przegrupowania w fenolach; 13) Przegrupowanie Claisena; 14) Rozkład termiczny aldehydu octowego; 15) Reakcje uwodorniania i odwodorniania katalitycznego.

Prócz wyżej wymienionych reakcji deuterium znalazło zastosowanie przy wyjaśnianiu budowy związków organicznych.

E. T.

Redukcja glukozy na drodze elektrochemicznej. Belenkaja N. G. i Bełozerskij N. A. Żur. Obszecz. Chim. 9 (1949). S. 1664.

Badania eksperymentalne i dane z literatury wykazały, że podczas redukcji glukozy na drodze elektrochemicznej proces przebiega najkorzystniej na katodach ze stopu Ni-Al i ma amalgamowanym ołowiu.

Przenieszeń anodowa oddzielona była od katodowej gęstą diafragmą niefiltrującą.

Podwyższenie temperatury i alkaliczności roztworu glukozy, mieszanie oraz obniżanie gęstości prądu sprzyjały procesowi.

Podano zużycie energii elektrycznej. Przy 20%, gęstości prądu 0,9 A, pH (katolitu) 10, napięciu na wanie 5,5 V i stężeniu glukozy 300—150 g/l zużycie energii elektrycznej wynosiło 2 KWh/kg, co stanowiło 50% wydajności prądowej.

E. T.

Chemiczna równowaga reakcji pomiędzy węglowodorami

Równowagi reakcji: $\text{izo}-\text{C}_8\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{izo}-\text{C}_8\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_{11}$
 $1,3-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 1,3-\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_3)_2$

Wwedenski A. A. i Tachtarewa N. K. Żur. Obszecz. Chim. 6 (1949). S. 1083.

Oznaczono stałe równowagi reakcji uwodorniania izopropylbenzenu.

Podano równanie zależności jego K_p od temperatury. Oznaczono stałe równowagi reakcji odwodorniania m — ksylenu. Zapropomowano empiryczne równanie do wyliczenia $\lg K_p$.

E. T.

Badania mechanizmów niektórych reakcji chemicznych przy użyciu izotopów. Brodskij A. I. Izwiest. Akad. Nauk. SSSR 1, 5, 3 (1949).

Przedstawiono rezultaty kilku prac nad badaniami reakcji wymiany izotopowej i przegrupowań. Prace te zostały wykonane w laboratorium autora w ostatnich latach. Rozpatrzono niektóre wnioski uogólniające, wysnute na podstawie tych prac i danych z literatury.
E. T.

Termodynamika reakcji odwodorniania alkoholów. Równowaga reakcji: $— 2C_2H_5OH — CH_3COOC_2H_5 + 2H_2$. Wwedenski A. A., Iwanikow P. Ja. i Nekrasowa W. A. Żur. Obszczej Chim. 6 (1949). S. 1094; tabl. 6, poz. bibl. 8.

Wykonano pomiary stałych równowagi reakcji $2 C_2H_5OH (gaz) — CH_3COOC_2H_5 (gaz) + 2 H_2 (gaz)$ przy 181° i 201,5°. Podano równanie zależności loga-

rytmu stałej równowagi wskazanej reakcji od temperatury. Obliczono efekt cieplny i swobodną energię tworzenia octanu etylu z pierwiastków w warunkach standartowych.
E. T.

O otrzymaniu fluorku baru metodą kwasową. Ryss I. G. i Poliakow E. M. Żur. Obszczej Chim. 9 (1949). S. 1596.

Na podstawie przeprowadzonych badań można sądzić, że przy rozkładzie mieszaniny KBF_4 i B_2O_3 przy użyciu oleum (metoda I) przy zastosowaniu stechiometrycznej ilości B_2O_3 i 200% nadmiaru oleum wyd. BF_3 przy 180° może dojść do 80%.

Przy rozkładzie mieszaniny CaF_2 i B_2O_3 przy użyciu oleum (nadmiar $B_2O_3 — 50\%$, oleum — 100%) wyd. BF_3 dochodzi do 65% przy tej samej temp.

E. T.

WYKAZ KSIĄŻEK, KTÓRE WPŁYNĘŁY DO BIBLIOTEKI CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W GLIWICACH

L. p.	A u t o r	T y t u ł	Miejsce wydania	Rok wydania
1	Turnowski	Harmonogramy budowlane	Warszawa	1949
2	Donald Frir	Chimia Insektisidow i Fungisidow	Moskwa	1948
3	Dżems Gordon	Fungisidy i ich dziejstwo	Moskwa	1948
4		Eksploatacja Kislorodnych Ustanowok	Moskwa	1949
5	Michiejew	Proizwodstwo Fenoł-Aldegidnych Smoł	Moskwa	1946
6	Strizewskij-Falkiewiez	Proizwodstwo Acetilena iz Karbida Kalcja	Moskwa	1949
7	P. O. Passers	Sinteticeskije Smoły i Kauczuki	Moskwa	1948
8	Korszak-Kolesnikow	Tetrajetilswinec	Moskwa	1946
9	Szajber	Chimia i Technologia Isskusstwiennych Smoł	Moskwa	1949
10	Bobkow	Proizwodstwo Kauczuka iz Kok-Sagiza	Moskwa	1948
11	Amiantow	Chimia i Technologia Poluproduktow i Kwasitelej	Moskwa	1947
12	Kozłow	Fizyko Chimia Efirocelluloznych Plenok	Moskwa	1948
13	Marcinowski	Profilaktyka Profesjonalnych Otrawlenij	Moskwa	1947
14	J. S. Joffe	Organiceskaja Chimia	Moskwa	1940
15	Bielanskin-Kapin-Toropow	Fizyczsko-Chimiceskie Systemy Silikatnoj Technologii	Moskwa	1949
16	Sznejwas	Normatywnyj Uczot Proizwodstwa i Kalkulacji	Moskwa	1949
17	Dr Koberecki	Tlen (tłumaczenie z lit. obcej)		1949
18		Klasyfikacja Zakł. Przemysłowych	Warszawa	1947
19	Jsgulanc	Sinteticeskije Duszystije Wieszczestwa	Jerwan	1946
20	Romen i Krappe	Sprawocznik po Butan-Propanu	Moskwa	1949
21	Rajs	Elektronnoje Strojenia i Chimiceskaja Swiaż w Nieorganiceskjoj Chimii	Moskwa	1949
22		Trudy Jubilejnoj Naucznoj Sesji	Leningrad	1948
23	Szmuk-Miednikow	Proizwodstwo Nikot. i Limon. Kisloty iz Mahorocznoho Syria	Moskwa	1949
24	Gelperin i Zmij	Hidrawliceskije Prasy w Chimiceskoj Promyslennosti	Moskwa	1949
25	Rawicz	Powierchnostnoje Besplamiennoje Gorenje	Moskwa	1949
26	Mołow	Kontrolnyje Stanki i Prispoblenija	Moskwa	1948
27	Łozinskij	Organizacija Uczota po Grafiki	Moskwa	1948
28	Sawinskij	Kurs Promiszlenn. Statystyki	Moskwa	
29		Sprawocznik Montaznika Stalnych Konstrukcji	Moskwa	1948
30	Sznejdman	Proizwodstwo Synteticeskjoj Askorbinowoj Kisloty	Moskwa	1948
31	Libenson	Teoria Mechanizmw i Maszyn	Moskwa	1948
32	Djaczkow-Kiparisow	Uczot Kapitalnoho Stroitelstwa	Moskwa	1948
33	Płosznikow	Budzet Socialisticeskoho Gosudarstwa	Moskwa	1948
34	Szwedzkij	Otcislenja ot Pribitej Gosud. Choziajst. Organizacyj	Moskwa	1948
35	Abuczykow	Organizacija i Technika Dokumentalnoj Rewiziji	Moskwa	1949

L. p.	A u t o r	T y t u ł	Miejsce wydania	Rok wydania
36	Iwanow-Gółowcow Romanowski	Sbornik Zadacz po kursu Analiza Bałansa	Moskwa	1948
37	Michallewski	Oczerki Istorii Dzienieg i Dzienieżnoho Obraszczjenja	Moskwa	1948
38	Hummel	Utrzymanie Nawierzchni Kolejowej	Warszawa	1948
39	Wacław Fabiani	Parowóz, jego budowa i utrzymanie	Warszawa	1947
40	Nowkuński	Budowa, Stateczność i Trwałość Podłoża Kolejowego	Warszawa	1948
41	Modzelewski	Ekspluat. i Obsługa Samochodów	Warszawa	1946
42	Goy i Biszaga	Podręcznik do Nauki Przepisów o Odprawie i Przewozie przesyłek towar.	Warszawa	1946
43	Agroskin i Czyżewskij	Koksowanie	Warszawa	1948
44		Rocznik Statystyczny 1948 r.	Warszawa	1948
45	A. T. Kulman	Fizyczna Kolojdna Chimia	Moskwa	1949
46	Antonin Nemec	Rozbory Hnoiw Raselin a Pud	Praha	1949
47	Naumow i Szczegółow	Sprawocznik Agronoma	Moskwa	1948
48	Bej-Bienko	Sielskochoziajstwiennaja Entomologia	Moskwa	1949
49	Joseph Leeming	Nowoczesne Opakowanie Eksportowe	Warszawa	1949
50	Andrejew	Nemetaliczskieje Materialy ich Obrabotka i Primienienia	Moskwa	1949
51	Tieplow	Planirowanie na Maszynostroitelnych Zawodach	Moskwa	1949
52		Sbornik Ważniejszych Zakonodat. Material. po Tiechnike Bezopasnosti	Moskwa	1949
53	Glinka	Obszczaja Chimia	Moskwa	1949
54	Akademia Nauk SSR	Trudy Komisji po Analiticheskoj Chimii	Moskwa	1949
55	Baranow i Kuźmin	Standaryzacja i Normalizacja w Maszyno- strojenii	Moskwa	1949
56	Glinka	Zadaczi i Upraznienija po Obszczej Chimii	Moskwa	1949
57	Dorfman			1948
58	Nawrockij	Wysadocznije i Obreznije Pressy-Awtomaty	Moskwa	1949
59	Fizer	Organiczeskaja Chimia	Moskwa	1949
60	Gubien	Metody Organiczeskoj Chimii		1949
61	Franc Mac Dugall	Physical Chemistry	New-York	1948
62	Harry Barron	Modern Rubber Chemistry	London	1947
63	Arthur J. Vogel	Quantitative Inorganic Analysis	London	1948
64	Arthur J. Vogel	Practical Organic Chemistry	London	1948
65	Agroskin	Dwiżenie Gazow i Tieplootdacza w Koksowych Pieczach	Moskwa	1949
66	Braunsztejn	Biochimia Aminokislotnoho Obmiena	Moskwa	1949
67	Czerzożukow	Okisłajemosti Mineralnych Masel	Moskwa	1946
68		Trudy Sowieszczania poświęczenoho 50-letju Perekisnoj Teorii Medlennoho Okislenia	Moskwa	1946
69	Mendelejew	Soczinienia	Leningrad	1948
70	Partington	An Advanced Treatise on Physical Chemistry	London	1949
71	Geoffrey Martin	Sulphuric Acid, Sulphur Products	London	1920
72	Dalzell Hubbard	Heating and Ventilating	Chicago	1944
73	William Atherton	Conveying Machinery	London	1937
74	Sartorius	Dynamika Awtomaticzeskoho Regulirowania	Moskwa	1949
75	Siniew	Technika Bezopasnosti w Maszynostrojenii	Moskwa	1949
76	Sziszakow	Osnowy Proizwodstwa Goriuczich Gazow	Moskwa	1948
77	Von. Buzagh	Colloid Systems	London	1937
78	Neil Kensington Adam	The Physics & Chemistry of Surfaces	London	1949
79	Pankraton	Rozrabotka Torfianych Miestorożdenij na Topliwo	Moskwa	1948
80	Mott i Miler	Kaczestwo Koksa	Moskwa	1947
81		The Extra Pharmacopeia	London	1941
82	Józef Zawadzki	Technologia Chemiczna Nieorganiczna	Warszawa	1949
83	Dr Konstanty Strawiński	Ochrona Roślin	Warszawa	1949
84	Aksenow	Oborudowanie litejnych Cechow	Moskwa	1949
85	Werner Kroll	Der Gasgenerator	Berlin	1943
86	Haeder	Pumpen und Kompressoren	Wiesbaden	
87	Dosse-Mierdel	Der elektrische Strom im Hochvakuum und in Gasen	Leipzig	1945
88	Bios	I. G. Farbenindustrie AG. Plant Hoechst/Main	London	1945
89	Bawn	The Chemistry of High Polymers	London	1948
90	Nałbandjan-Wojewodskij	Mechanizm Okislenija i Gorenija Wodoroda	Moskwa	1949
91	Mezyrin	Smazocznije Ustrojstwa Maszyn	Moskwa	1948
92	Marian Górski	Nawozy Organiczne	Warszawa	1949
93	Maksimow	Mikroelementy i Mikronawozy	Warszawa	1949
94	Musierowicz	Nawozy Mineralne	Warszawa	1948

ZE ŚWIATA

Wpływ procesów przepływu ciepła i substancji na szybkość reakcji kontaktowych

Dr G. K. Boreskow, Chim. Prom. 8, 1 (221) 1947.

W badaniach kinetyki przemian chemicznych całą uwagę poświęca się zwykle chemizmowi zagadnienia, natomiast pomija się wpływ na szybkość procesu czynników fizycznych, dotyczących przemieszczenia substancji reagujących, produktów oraz ciepła. Substancje reagujące przesuwają się ze strumienia gazowego w kierunku powierzchni katalizatora, produkty gazowe zaś w kierunku przeciwnym. To powoduje wzrost koncentracji substancji reagujących na powierzchni katalizatora i wzrost koncentracji produktów reakcji w strumieniu gazowym. Przy reakcjach o powolnym przebiegu pomijanie tych momentów może być uzasadnione, gdyż koncentracja i temperatury mają czas na wyrównanie. Przy szybkich natomiast reakcjach, w których kontaktowanie wynosi setne części sekundy a niekiedy jak np. przy utlenianiu amoniaku, nawet dziesięciotysięczne, wpływ momentów fizycznych na pracę katalizatora nie da się pominąć. Od określenia bowiem tych momentów zależeć będzie dobór: optymalnej szybkości liniowej gazu, struktury i grubości ziaren katalizatora, średnicy rurek, mieszczących katalizator, dopuszczalnej intensywności odprowadzenia ciepła itd.

Częściej pomija się momenty fizyczne przemieszczenia substancji w laboratoryjnym badaniu katalizatorów i to poniekąd może wyjaśnić napotykanie anomalii przy tych badaniach.

Oprócz wspomnianych rodzajów przemieszczeń substancji występuje ich dyfuzja w porach masy kontaktowej oraz przepływ ciepła wewnątrz masy.

Przeprowadzono analizę podstawowych praw, kierujących procesami między strumieniem gazowym w kanalikach utworzonych przez ziarna masy kontaktowej a powierzchnią tych ziaren.

Stwierdzono, że przemieszczenie substancji gazowych w tych przestrzeniach zależy od charakteru ruchu strumienia gazu. Przy laminarnym ruchu przemieszczenie odbywa się drogą dyfuzji, przy turbulentnym natomiast dyfuzja

ma znaczenie tylko w cienkim filmie bezpośrednim przy powierzchni ziaren. W tabeli zestawiono wartości liczby Reynoldsa Re dla szeregu przemysłowych procesów kontaktowych. W większości przemysłowych procesów ruch gazu jest turbulentny. Podkreśla się, że w badaniach laboratoryjnych szybkości liniowe są z reguły kilkakrotnie mniejsze niż w warunkach przemysłowych, wobec czego ruch gazów ma charakter laminarny, co przy reakcjach szybkich nie pozwala na wykorzystanie danych laboratoryjnych dla obliczeń technologicznych, nawet przy równych szybkościach objętościowych.

Na podstawie znajomości zmian stężeń substancji przy powierzchni ziaren katalizatora i produktów reakcji w strumieniu gazowym, oraz na podstawie znajomości równania kinetycznego reakcji, można obliczyć zmniejszenie szybkości reakcji, wywołane hamującym wpływem przemieszczenia substancji ku powierzchni.

Tylko w niewielu, bardzo szybko przebiegających reakcjach, stężenia ciał reagujących na powierzchni ziaren różnią się znacznie od ich stężeń w przestrzeni, wobec czego szybkość reakcji zbliża się do szybkości przemieszczenia ciał reagujących. W większości procesów kontaktowych zmniejszenie stężenia na powierzchni katalizatora jest nie duże. Wpływ procesów przemieszczenia występuje silnie w pierwszych stadiach reakcji.

Tam, gdzie procesy przemieszczenia ku powierzchni katalizatora nie mają wpływu na szybkość reakcji, celowe byłoby dla zmniejszenia oporu hydraulicznego aparatu kontaktowego, pracować ze zmniejszonymi szybkościami liniowymi gazów względnie stosować specjalny kształt ziaren, zapewniający większą objętość swobodną.

Z obliczeń dotyczących kinetyki reakcji kontaktowych, ograniczonych szybkością przemieszczenia mas ku powierzchni ziaren wynika, że szybkość reakcji rośnie z wzrostem szybkości liniowej gazu. Fakt ten może być wykorzysta-

ny dla intensyfikacji procesu, przyczym należy uwzględnić równoczesny wzrost oporu hydraulicznego.

Zmniejszenie grubości ziaren katalizatora nie wzmaga oporu hydraulicznego, jeżeli szybkość liniowa pozostaje nie zmieniona a to dlatego, że wzrost współczynnika oporu hydraulicznego kompensuje się zmniejszeniem grubości warstwy.

Przy procesach, których szybkość reakcji określa szybkość przemieszczenia mas ku powierzchni katalizatora, celowe jest stosowanie katalizatora o drobniejszym ziarnie.

Różnice temperatur powierzchni katalizatora i strumienia gazowego mogą być obliczone analogicznie jak różnice stężeń substancji. Na tej podstawie da się wyznaczyć rozgrzanie zewnętrznej powierzchni ziaren. Rozgrzewanie powierzchni ziaren ma znaczenie ze względu na to, że należy się liczyć z termicznym uszkodzeniem katalizatora.

Opór hydrauliczny mas kontaktowych. — G. K. Boreskow i L. G. Ritter. Chim. Prom. Nr 6, 5, 1946

Opór hydrauliczny katalizatora stanowi zwykle podstawową część oporów w aparatach kontaktowych. Opór ten określa wydajność procesu, szybkość gazu, grubość ziaren katalizatora i inne ważne parametry technologiczne. W szeregu prac oznaczono wartości oporu hydraulicznego w zależności od granulacji i postaci katalizatora. Pozostało jeszcze do oznaczenia: zależność oporu hydraulicznego od gęstości usypowej i od stosunku średnicy d ziaren w stosunku do średnicy D naczyń. Ostatnia zależność ma znaczenie ze względu na to, że masy kontaktowe załadowuje się często do rurek o małej średnicy. Autorzy wzięli sobie właśnie za zadanie oznaczenie wpływu tych ostatnich czynników.

Zajęto się oznaczeniem oporu hydraulicznego katalizatora ziarnistego i pastylkowego. Oznaczono ciężar usypowy masy kontaktowej jednej i drugiej postaci.

Zmieniało się szybkość powietrza, średnicę rurek i objętość swobodną (obliczoną na podstawie ciężaru usypowego i pozornego ciężaru właściwego). Stwierdzono, że ciężar usypowy zależy od sposobu usypywania: im warstwy są niższe (tzn. usypywanie odbywało się z więk-

szej wysokości) tym większy opór hydrauliczny posiada usypana warstwa. Zależnie od sposobu usypywania pastylek, objętość swobodna zmieniła się od 0,52 do 0,44, opór zaś hydrauliczny wzrastał 2,5 -krotnie.

Doświadczenia w rurkach o równych średnicach wykazały, że przy różnych objętościach swobodnych m , różnice oporów nie przewyższały 20%. Zależność współczynnika f oporu hydraulicznego od objętości swobodnej wyraża się w ten sposób, że maleje on ze wzrostem objętości swobodnej. Powiększenie średnicy rury wywołuje dość szybki wzrost f . Zwiększenie stosunku $d : D$ wywołuje nagłe obniżenie f .

Przypuszcza się, że zależność f od m , a w szczególności od D zostaje wywołana niejednorodnością gęstością materiału ziarnistego. Obecność stref o różnym m obniża f . Stąd wniosek, że przy bardziej luźnym usypywaniu niejednorodność staje się większą niż przy bardziej gęstym usypywaniu.

Zwiększona objętość swobodna w pobliżu ścianek utrzymuje się nawet przy bardziej gęstym usypaniu i wyraża swój znaczny wpływ na opór hydrauliczny. Tu przepływ gazu odbywa się wzdłuż mniej zmiennego kierunku niż w masie głównej.

Zmniejszenie f ze wzrostem D tłumaczy się zmniejszeniem szybkości gazów w środkowej części rurki kosztem zwiększonego przepływu przy ściankach. Zwiększenie przepływu przy ściankach ma nie tylko wpływ na f ale i na współczynnik wymiany ciepła między gazem a ściankami, a także na wydajność reakcji, co należałoby uwzględnić przy laboratoryjnym oznaczaniu aktywności katalizatora.

Podano wzory i wykresy, ujmujące zależność oporu hydraulicznego od szybkości gazu, gęstości usypania i od D , zależności f od kryterium Re i od m .

Wymiana ciepła w aparatach katalitycznej syntezy węglowodorów z gazu wodnego. — W. A. Karżawin. Chim. Prom. Nr 5, 14 (142), 1947.

Obok jakości katalizatorów jest wymiana ciepła jednym z ważniejszych czynników, określających wydajność procesów katalitycznej syntezy węglowodorów z CO i H₂.

W procesach tych posługujemy się cyrkulacją wody, jako czynnikiem odprowadzającym ciepło reakcji udzielane katalizatorowi i stru-

mieniowi przereagowanej mieszanki gazowej.

Przy obliczeniach wymiany ciepła chodzi głównie o konwekcyjną wymianę między gazem a ściankami rury reakcyjnej. Inne możliwości wymiany ciepła oblicza się w sposób przybliżony.

Reakcja wymaga dokładnej regulacji temperatury, gdyż poniżej optymalnej mamy za niską szybkość reakcji, powyżej zaś pogarszają się warunki polimeryzacji grup metylenowych i uwodornianie dochodzi do metanu.

Regulacja temperatury jest uwarunkowana dostosowaniem powierzchni odprowadzającej ciepło do właściwości procesu katalizy. Te ostatnie mogą być wyznaczone na drodze doświadczalnej na podstawie fizyko-chemicznych stałych reakcji i warunków wymiany ciepłej, przez opracowanie metodyki obliczeń cieplnych, pozwalających na uogólnienia danych doświadczalnych i posługiwanie się nimi celem przewidywania efektów pracy warstwy katalitycznej w określonych warunkach.

Brak danych dotyczących szybkości reakcji w zależności od temperatury jest m. i. przyczyną niedokładności metod obliczeń cieplnych aparatów kontaktowych dla reakcji egzotermicznych zbliżonych do syntezy węglowodorów. Podstawy obliczeń stosowane dla gazowych reakcji egzotermicznych są tu niewłaściwe, gdyż rozpatrywana reakcja syntezy nie jest odwracalna.

Autor przedstawia próbę analitycznego rozwiązania zagadnienia, na podstawie bilansów materiałowych i cieplnych elementarnych odcinków warstwy katalizatora.

Jednym z podstawowych czynników określających wymianę ciepłą między gazem a powierzchnią chłodzącą jest szybkość liniowa gazu. W warunkach aparatów syntezy węglowodorów wynosi ona około 0,3 m/sek. przy szybkości objętościowej 80 na godzinę i wysokości

warstwy katalizatora około 3 m, czemu powinien odpowiadać laminarny charakter strumienia gazowego. W rurce, wypełnionej katalizatorem, ruch gazu jest wybitnie turbulentny, co zostało w obliczeniach przez odpowiednią poprawkę uwzględnione.

Badano wydajności oleju i benzyny syntetycznej, co dało materiał, na podstawie którego wyznaczono temperatury reakcji wzdłuż warstwy katalizatora. Krzywe zależności wydajności katalizatora, wydzielanego ciepła i temperatury od długości strefy reakcyjnej, pozwalają na wyznaczenie szybkości reakcji na różnych odcinkach katalizatora oraz na wyznaczenie zależności jej od temperatury.

Ponieważ synteza węglowodorów przedstawia się w postaci kompleksu reakcji, przebiegających następnie i równolegle, temperatura wpływa nie tylko na szybkość reakcji ale także na jej kierunek.

Badano wymianę ciepłą w okrągłej rurce reakcyjnej z chłodzeniem wodnym oraz w reaktorze płytkowym. Stosowano katalizator ni-

Dane doświadczeń laboratoryjnych pozwoliły stwierdzić, że obciążenie różnych odcinków warstwy katalizatora jest bardzo nierównomierne i zależy od nierównomierności rozkładu temperatur. Pozatem stwierdzono, że niska średnia wydajność przestrzeni reakcyjnej tłumaczy się niemożliwością utrzymania w całej warstwie katalizatora równomiernej temperatury. We wszystkich stosowanych aparatach jedynie wąski odcinek warstwy pracuje intensywnie podczas gdy pozostała masa katalizatora nie osiąga właściwej temperatury. Proces można by znacznie zintensyfikować przez należytą regulację temperatur. W tym celu należałoby powierzchnię chłodzoną zmieniać w zależności od ilości ciepła, które z danego odcinka miałyby być odprowadzone.

Mikrochemiczna metoda wykrywania chloranów i kwasu chlorowego

V. Hovorka i Z. Holzbecher

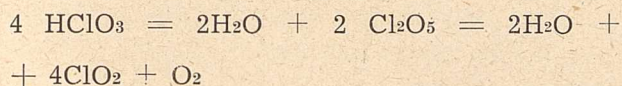
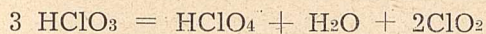
Collection of Czechoslovak Chemical Communications 1949 V. XIV, Nr 8-10.

Spośród odczynników, proponowanych do wykrywania chloranów, Międzynarodowy Komitet polecił tylko siarczan manganu w obecno-

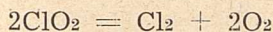
ści kwasu fosforowego. Podstawą tej próby jest reakcja F. Feigla i H. Ballabana, w czasie której powstaje charakterystycznie zabarwiony

kwasy $H_3[Mn(PO_4)_2]$. Związek ten reaguje również z dwufenylo-karbazydem, dając błękitne zabarwienie. Inne proponowane metody wykrywania chloranów opierają się na mniej czułych reakcjach. Fakt, że posiadamy dotąd niewiele metod wykrywania chloranów tłumaczy się tym, że chlorany w roztworach kwaśnych wykazują silne własności utleniające i dają zupełnie takie same lub analogiczne zabarwienia, jak inne środki utleniające.

Wśród ogłoszonych dotychczas metod wykrywania obecności chloranów, wyzyskano własności utleniające $HClO_3$ w kwaśnych roztworach jego soli. W naszej metodzie oparto się na działaniu gazowego produktu rozkładu $HClO_3$ — dwutlenku chloru ClO_2 . Tlenek ten może powstawać np. zgodnie z reakcjami:



Dwutlenek chloru rozpada się w sposób następujący:

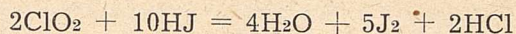


Zasada wykrywania chloranów naszą metodą polega na reakcjach gazowego dwutlenku chloru (względnie produktów jego rozpadu) z octanem benzydyny, z dwufenylaminą, względnie z jodkiem potasu w obecności skrobi.

Z roztworem benzydyny ClO_2 daje dobrze znany błękit benzydynowy, stosowany już poprzednio do wykrywania takich środków utleniających, jak PbO_2 (Denigés), MnO_2 (Feigl), HNO_2 (Ronžina). Przy reakcji ClO_2 z dwufenylaminą, rozpuszczoną w stężonym kwasie siarkowym, tworzy się intensywnie błękitne zabarwienie, co było już stosowane dla wykrywania

szeregu czynników utleniających, jak np. HNO_3 (Lunge), $HMnO_4$ (Fresenius), H_2CrO_4 (Laar) itd.

Z jodkiem potasu dwutlenek chloru reaguje w sposób następujący:



Uwolniony jod daje ze skrobią charakterystyczną reakcję jodoskrobiową.

Część eksperymentalna

Stosowane roztwory:

Roztwór octanu benzydyny: 0,5 gm benzydyny rozpuszczamy w 100 ml dziesięcioprocentowego kwasu octowego.

Roztwór dwufenylaminy: 0,5 gm odczynnika rozpuszczamy w 100 ml stężonego kwasu siarkowego i dodajemy 20 ml wody.

Stężony kwas siarkowy. Lodowaty kwas octowy.

Roztwór jodku potasu. Nasycony na zimno roztwór siarczanu srebra.

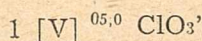
Nasycony na zimno roztwór azydru sodu (NaN_3).

Wykrywanie ClO_3' w roztworze chloranu potasu

Sposób postępowania: do suchego mikro-tygielka (wysokość 2 cm, szerokość — 1 cm) wprowadzamy 1 kroplę badanego roztworu i 2 krople stężonego kwasu siarkowego. Naczynie natychmiast przykrywamy szkiełkiem zegarkowym z umieszczoną na dolnej jego powierzchni, kroplą roztworu octanu benzydyny, lub roztworu dwufenylaminy, lub też z małym ($4mm^2$) skrawkiem wilgotnego papieru z KJ i skrobią. Odpowiednio do ilości i zależnie od użytego odczynnika, występuje błękitne lub błękitnawe zabarwienie. Ustalono następujące granice identyfikacji ilości ClO_3' i czasu, w ciągu którego zabarwienie wystąpiło:

Ilość ClO_3' w μ g	Octan benzydyny	Dwufenylamina	KJ - skrobia
10	momentalnie	momentalnie	30 sek.
5	po 10 sek.	po 30 sek.	po 1 min.
2,5	„ 20 „	„ 1 min.	„ 2 „
1	„ 90 „	„ 3 min.	„ 3 „
	intensywnie błękitne zabarwienie	lekko błękitnawe zabarwienie	

We wszystkich tych wypadkach osiągnięto granicę identyfikacji 1 g i oznaczono granicę koncentracji 1 : 50.000. Zgodnie z przyjętym międzynarodowym znakowaniem, próba ta może być oznaczona w sposób następujący:



Najczulszą i najszybszą metodą wykrywania chloranów jest reakcja z octanem benzydyny. Względnie najmniejszą czułość (w stosunku do intensywności błękitnego zabarwienia) wykazuje próba jodoskrobiowa.

Reakcje rozpoznawcze na chlorany, metodami wyżej opisanymi, nie ulegają zakłóceniom w obecności następujących anionów: CrO_4'' , VO_3' , S_2O_8'' , ClO_4' , JO' , MnO_4' , SO_4'' , PO_4'' , BO_2' , CO_3'' , Fe_2'' .

Powyższe reakcje rozpoznawcze nie mogą być stosowane w obecności:

NO_2' , BrO_3' , ClO' i chlorowców, w obecności czynników utleniających (JO_3' , NO_2' itd.) które to związki poważnie przeszkadzają. Wolne chlorowce również zakłócają próbę, gdyż reagują same ze stosowanymi odczynnikami. Przy próbie jodoskrobiowej przeszkadza również obecność C_2N_2 lub HCN, gdyż powstają jodki cyanu.

Wykrywanie ClO_3' w obecności NO_3'

Reakcja jest praktycznie do przeprowadzenia, o ile stosunek anionów chloranowych do NO_3' odpowiada maksymalnie liczbom 1 μ g: 2 500 μ g i o ile stosujemy jako odczynnik roztwór octanu benzydyny. W obecności większej ilości azotanów, stężony kwas siarkowy, dodawany do reakcji, może spowodować wydzielenie takiej ilości tlenków azotu, że ta spowoduje żółknięcie kropli roztworu octanu benzydyny. Przy ilości azotanów, nie przekraczającej więcej niż 2 500-krotnie ilości chloranów, tlenki azotu mogą spowodować tylko lekkie zażółcenie, pojawiające się po 1,5 minucie; to niezbyt intensywne zabarwienie jest zawsze zamaskowane przez bardzo intensywny kolor błękitu benzydynowego, wywołany przez ClO_2 . Roztwór dwufenylaminy, ani KJ-skrobia nie mogą tutaj być stosowane, gdyż tlenki azotu reagują z tymi odczynnikami analogicznie jak chlorany.

Wykrywanie ClO_3' w obecności NO_2'

Tlenki azotu (NO_2 i NO), uwolnione w czasie działania H_2SO_4 na azotyny, reagują z dwufenylaminą, dając błękit dwufenylaminowy, a z KJ — skrobią — reakcję jodoskrobiową. Jednakże w reakcji z octanem benzydyny dają zabarwienie żółto-pomarańczowe i pomarańczowo-brązowe, charakterystyczne dla azotynów.

W mieszaninie, zawierającej chlorany i azotyny, wykrycie anionów obu typów jest możliwe, o ile postępować w sposób następujący:

W mikro-tygielku należy umieścić 1 kroplę substancji badanej i 1 kroplę lodowatego kwasu octowego i dobrze zmieszać ze sobą. Natychmiast potem naczynko przykrywamy szkiełkiem zegarkowym z 1 kroplą roztworu octanu benzydyny na jego dolnej powierzchni. W obecności azotynów, kropla odczynnika żółknie. Jeśli ilość azotynów jest niewielka, zabarwienie może wystąpić po 10 minutach maksymalnie.

Chcąc wykryć obecność chloranów, musimy poprzednio usunąć azotyny w sposób następujący:

Mieszmamy w mikro-tygielku 1 kroplę nasyconego roztworu azydku sodu z dwiema lub trzema kroplami badanego roztworu i 1 kroplą lodowatego kwasu octowego. Mieszaninę, po krótkotrwałym odstaniu, starannie odparowujemy do połowy pierwotnej objętości (1 — 2 kropel). Podczas tego procesu azotyny ulegają rozkładowi, nadmiar zaś kwasu azotowodorowego (N_3H) oraz część kwasu octowego — ulatniają się. Po ochłodzeniu pozostałości, dodajemy do niej 2 krople stężonego H_2SO_4 i przykrywamy naczynie szkiełkiem zegarkowym z umieszczoną na jego dolnej powierzchni, 1 kroplą odczynnika (roztwór octanu benzydyny, roztwór dwufenylaminy lub skrawek bibuły KJ — skrobia). Błękitne lub błękitnawe zabarwienie wskazuje na obecność chloranów.

Wykrywanie $ClO_3'(NO_2)'$ w obecności Cl' , Br' , I' , CN' , CNS' , $Fe(CN)_6'''$, $Fe(CN)_6'''$, SO_4'' , $Fe'''PO_4'''$, BO_2' , CO_3'' , CrO_4'' , NO_3' , VO_3' , S_2O_8'' , ClO_4' .

Jak to już powiedziano poprzednio, chlorowce przeszkadzają w reakcji benzydynowej i muszą być usunięte przed jej przeprowadzeniem.

Możemy je usunąć przy pomocy soli srebra (najodpowiedniejszy jest tu siarczan). Jedno-

częściej z chlorowcami usunięte zostaną wszystkie te aniony, które dają nierozpuszczalne sole srebra. W roztworze pozostaną jedynie rozpuszczalne sole srebra kwasów takich, jak np. ClO_3' , NO_2' , NO_3' , ClO_4'' , SO_4'' , Fe'' itd.

Metoda postępowania: Do 2 — 4 kropeł badanego roztworu (obojętnego lub słabo alkalicznego) dodajemy na szkiełku zegarkowym 2 — 4 kropeł nasyconego na zimno roztworu siarczanu srebra i mieszaninę mieszamy silnie pałeczką szklaną. Po krótkim odstaniu się mieszaniny, sączymy ją przez bibułę, przy pomocy lejka ka-

pilarnego, i 2 — 3 kropeł przesączu przenosimy do mikro-tygielka.

Następnie przeprowadzamy próbę na obecność azotynów w sposób poprzednio opisany. O ile stwierdzimy ich obecność, muszą one zostać usunięte, przy użyciu roztworu azydku sodu i lodowatego kwasu octowego (porównaj wyżej opisane postępowanie); po tej operacji i odparowaniu mieszaniny, stosujemy próbę z octanem benzydyny na wykrycie obecności chloranów.

H. S.

Rozwój węgierskiego przemysłu chemicznego

wg artykułu Lengyel Sandor

(Magyar Kémikusok Lapja, Nr 4, r. 1949)

Upaństwowienie ważniejszych zakładów przemysłu chemicznego, które nastąpiło na Węgrzech dopiero 28 marca 1948, przyczyniło się do skierowania tego przemysłu na właściwe tory. Nadal nie będzie więc przemysł ograniczony tylko do tych dziedzin, z których kapitałści mogli czerpać największe zyski i do wytwarzania półfabrykatów dla innych zainteresowanych państw (np. Niemcy) lecz stanie się zdolny do zaopatrywania węgierskiej gospodarki narodowej w potrzebne surowce chemiczne.

Trzyletni narodowy plan gospodarczy postawił sobie przede wszystkim za zadanie: dostarczenie rolnictwu węgierskiemu nawozów sztucznych oraz rozbudowę przemysłu opartego na drogocennym surowcu węgierskim bauksycie. W okresie tym węgierski przemysł chemiczny musiał walczyć z różnymi trudnościami i nie zawsze udawało mu się wykonać plan, jak np. było z produkcją nawozów sztucznych w r. 1948 skutkiem opóźnionej dostawy importowanych fosforytów, które obecnie już będą systematycznie dostarczane ze Związku Radzieckiego.

Po wykryciu i ukaraniu sabotażystów zagranicznych w węgierskim przemyśle naftowym w r. 1949, przemysł ten został również upaństwowiony i przekroczył plan produkcji.

Jakkolwiek plan inwestycyjny przemysłu chemicznego wykonany został tylko w 80% ze względu na trudności techniczne, dokonano szeregu inwestycji. Jedną z najważniejszych jest urządzenie do wydobywania siarki i ga-

zów spalinowych w Pét, przy produkcji tzw. soli petskiej, składającej się z azotanu amonu i węglanu wapnia (o zawartości 17% azotu). Drugą ważną inwestycją jest wprowadzenie przerobu i zużytkowania pozostałego kwasu siarkowego i odpadków pirytów, przy fabrykacji sody żrącej. Wreszcie w Zakładach Hungaria powstała produkcja DDT, uniezależniająca kraj od importu. Rozpoczęto produkcję filmów i klisz fotograficznych, środków farmaceutycznych, rozpuszczalników i farb anilinowych.

Rozwinięto również wielką aktywność w kierunku rozszerzenia zakresu badań laboratoryjnych w różnych dziedzinach chemii.

Specjalny instytut badawczy zajmie się badaniem produktów, otrzymywanych z ropy naftowej i gazu ziemnego. Prócz tego powstaną instytuty badawcze w zakresie chemii organicznej i nieorganicznej.

Jednocześnie węgierski przemysł chemiczny rozpoczął współpracę z krajami demokracji ludowych, a więc dawniej już z polskim i czeskim przemysłem chemicznym, a obecnie — również i z bułgarskim.

Głównymi zadaniami węgierskiego przemysłu chemicznego na r. 1949 były:

- a) zakończenie odbudowy,
- b) prace przygotowawcze do 5-letniego planu,

c) obniżenie kosztów produkcji i uruchomienie rezerw surowcowych,

d) wprowadzenie nowych gałęzi w dążeniu do przetworzenia krajowych surowców na pokrycie potrzeb gospodarki narodowej.

Jak i w innych krajach demokracji ludowych, wprowadzono na Węgrzech współzawodnictwo pracy w walce o ilość i jakość wytwarzanych produktów.

Węgierski 5-letni plan gospodarczy stawia przed węgierskim przemysłem chemicznym zadania następujące:

przemysł ten powinien stać się organiczną całością narodowej gospodarki węgierskiej i, w miarę rozwoju innych przemysłów krajowych oraz rolnictwa, komunikacji i odbudowy Węgier, zaopatrywać je całkowicie w potrzebne surowce chemiczne,

przemysł ten powinien dbać o najbardziej celowe i kompletne wykorzystanie surowców krajowych, jak węgla, olejów mineralnych, gazu ziemnego, bauksytu, wody z Bükkszék, nasion oleistych itp.,

dbać o odpowiednie ze względów politycznych, rolnych i surowcowych rozmieszczenie fabryk chemicznych,

dążyć do wzmocnienia produkcji artykułów eksportowych, aby poprawić węgierski bilans handlowy,

położyć nacisk na rozszerzenie współpracy ze Związkiem Radzieckim oraz sąsiednimi krajami demokracji ludowych, a więc organizować wymianę doświadczeń, surowców, półfabrykatów i gotowych produktów, zgodnie z uchwałami Rady Gospodarczej o Wzajemnej Pomocy.

Niezależnie od tego w gospodarczym węgierskim planie 5-letnim przewiduje się dalsze podniesienie jakości produkcji oraz znaczne wzmocnienie jej ilości przez podniesienie wydajności pracy.

W ramach węgierskiego 5-letniego planu gospodarczego, przemysł chemiczny ma podwoić swą produkcję. Ilość osób zatrudnionych w tym przemyśle wzrośnie w tym okresie o ca 45%, a wartość produkcji na jednego robotnika o ca 57%.

Naczelnej Dyrekcji oraz 5 Centralnym Zarządom węgierskiego przemysłu chemicznego zagraża zbytnia biurokracja i przez nią zbytne oddalenie się od zakładów przemysłowych. Błędy te — zdaniem autora artykułu — należałoby wyeliminować w pierwszym rzędzie w dążeniu do odpowiedniego przygotowania się do zadań, jakie przed węgierskim przemysłem chemicznym stawia plan 5-letni.

Systematyka katalizatorów mieszanych

wg G. M. Szwaba (Ateny), *Chimia* 2, 1—11 (1948).

Kataliza mieszana lub wzmocnienie katalitycznego działania (efekt promotorowania) jest jednym z najbardziej ciekawych zjawisk w katalizie niejednorodnej. Techniczne znaczenie takiej katalizy jest ogromne, gdyż przez mieszanie katalizatorów osiąga się aktywność, która pod względem ilościowym przewyższa aktywność składników. Również pod względem jakościowym daje takie mieszanie katalizatorów odmienny efekt. Przypomnieć tu można katalizatory czteroskładnikowe, które służą do całkiem specyficznej syntezy benzyny wg Fischer-Tropscha. Naukowe znaczenie tego zjawiska jest również bardzo wielkie, gdyż daje możliwość badania wpływu zmiany składników na własność

substancji otrzymywanej i na samo zjawisko katalizy. Katalizatory mieszane można usystematyzować w sposób następujący:

	Substancje niemetaliczne	Niemetale z metalami	Metale
Mieszaniny niejednorodne	1 grupa	2 grupa	3 grupa
Mieszaniny jednorodne	4 „	5 „	6 „

W praktyce największe zastosowanie ma **grupa 1**, zawierająca mieszaniny niejednorodne substancji niemetalicznych, szczególnie tlenków

i siarczków. Należy tu większość technicznych katalizatorów mieszanych do utleniania i uwodorniania (np. $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$).

Wykazano na przykładzie nieskomplikowanej wzorcowej reakcji rozkładu N_2O , że (pomijając wyjątki) rozróżniamy 3 zasadnicze wypadki:

a) *addytywność działania katalizatora* (aktywności) — gdzie energia aktywacji mieszanych katalizatorów leży w granicach energii poszczególnych ich składników,

b) *strukturalne wzmożenie działania* — w przypadku tym składnik mniej aktywny działa w ten sposób, że rozproszenie i rozwinięcie powierzchni składnika bardziej aktywnego zostaje utrzymane w czasie otrzymywania i w czasie katalizy,

c) *synergetyczne wzmocnienie działania* — w tym wypadku aktywność daleko odbiega od aktywności poszczególnych składników. Energia aktywacji takiego katalizatora jest mniejsza, niż każdego z poszczególnych składników.

W tym ostatnim wypadku wyobraźmy sobie, że na granicy faz, gdzie oba ciała współdziałają powstają nowego rodzaju aktywne centra o odmiennym charakterze chemicznym ze specjalną aktywnością. Ciekawe wyjaśnienie wprowadziły tutaj badania Hüttiga, stwierdzające w tych ośrodkach aktywnych (centrach) występowanie związków przejściowych („Vorstufe“), analitycznie niewykrywalnych.

Najważniejszym przedstawicielem **grupy 2**, — mieszaniny tlenków i innych substancji niemetalicznych, z metalami, jest techniczny kontakt do syntezy amoniaku (Mittascha) $\text{Fe} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$.

Wszeczhronne badania rentgenograficzne i kinetyczne wykazały, że rola tlenków polega tu po prostu na zapobieganiu rekrytalizacji metalicznego żelaza. Istotnie też energia aktywacji katalizatora równa jest energii aktywacji czystego żelaza. Mamy tu czysto strukturalne wzmocnienie działania, co zbliżone jest do powszechnie znanego „działania nośników“, przy którym ciało nieaktywne jak pumeks zwiększa powierzchnię osadzonego na nim metalu. (Nie zachodzi tu jakościowa zmiana powierzchni, gdyż energia aktywacji pozostaje bez zmiany).

Do **grupy 3** należą niejednorodne mieszaniny metali, wykazujące również często wzmocnienie działania. Mamy tutaj katalizatory miedziowo-niklowe stosowane przy uwodornianiu. Mittasch zwrócił uwagę, że wzmożenie działania dla

par metali, które wykazują skomplikowane wzajemne stosunki rozpuszczalności, nie występuje w fazach jednorodnych a jedynie w zespołach wielofazowych, co wskazuje na specjalne własności granicy faz.

Jednorodne katalizatory mieszane posiadają w technice mniejsze znaczenie. W **grupie 4**, do której należą katalizatory mieszane, składające się z tlenków i innych ciał niemetalicznych mamy np. katalizator mieszany $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Według Eckella przy stosowaniu tego katalizatora w reakcji utlenienia CO mamy systematyczne obniżenie energii aktywacji Fe_2O_3 , przez dodatek Al_2O_3 . Obniżenie to zachodzi tak długo, dopóki nie zostanie przekroczona granica rozpuszczalności, co jest przypisywane zmianom stałej siatki.

Dla prędkości absolutnych ma tu znów zastosowanie zjawisko kompensacji mniejszych energii aktywacji przez małe aktywności. Dla jednorodnych mieszanin soli można wykazać na przykładach, że proste, izomorficzne ciała, tworzące kryształy mieszane, nie dają wzmocnienia działania, natomiast związki złożone (sole kompleksowe) mogą powodować znaczne obniżenie energii aktywacji.

W **grupie 5**, zawierającej mieszaniny tlenków (węglików, azotków) z metalami, należy się liczyć z bardzo ważnymi teoretycznie defektami i przeskokami struktury sieciowej. Jako przykład może tu służyć żelazo, które zawiera rozpuszczony węgiel i dlatego może być rozpatrywane jako jednorodna mieszanina żelaza i węgla żelaza, miedź, która zawiera tlen, lub pallad z rozpuszczonym w nim wodorem. Według C. Wagnera znaczenie tych systemów polega na tym, że rozpuszczone atomy są pośrednimi stopniami katalitycznych reakcji. Przewodnictwo metali zależy tu od koncentracji rozpuszczonych atomów. Gdy atomy te zajmują położenie międzysieciowe — przewodnictwo maleje, występowanie natomiast luk w siatce metalicznej wywołuje podwyższenie przewodnictwa.

Grupa 6 obejmuje szeroki zakres katalizatorów stopowych. Ostatnio wyciągnięto szczególnie interesujące wnioski odnośnie mechanizmu katalizy w obecności metali (Schwab).

Istnieje określona duża grupa stopów metali tzw. stopy Hume-Rothery np. mosiądz i brąz, które dzięki czysto metalicznym wiązaniom (za pomocą gazu wolnych, poruszających się elektronów) mogą być ujęte w jedną grupę. W sto-

pach tych dzięki mechanice kwantowej (Mott, Jones) dosyć dokładnie można ustalić do jakiego stopnia pasmo dozwolonych energetycznych elektronów w metalu faktycznie jest przez elektrony obsadzone. Energia aktywacji reakcji odwodornienia, która katalizowana jest przez taki stop, wzrasta jedynie w tym wypadku, kiedy przez zwiększenie stężenia składnika o wyższej wartościowości, wzrasta stopień obsadzenia pasma, aż do chwili wydzielenia się nowej fazy. W wypadku powstania nowej fazy energia aktywacji zwiększa się, gdy w nowej siatce stopień obsadzenia pasma jest większy, maleje zaś, gdy jest mniejszy.

Wskazuje to bezpośrednio na co właściwie zużywa się termiczna energia aktywacji. Widocznie elektrony muszą przechodzić z substratu do siatki metalu, a to idzie tym łatwiej (mniej-

szą energia aktywacji), im orbity energetyczne wykazują więcej wolnych poziomów.

Takie przyjęcie elektronów walencyjnych przez metal z wiązania homeopolarnego, oznacza rozwiązanie tego (już osłabionego) wiązania i utworzenie wiązania metal — część cząsteczki substratu, a więc $X - A$ i $Y - B$ (X i Y są to wolne atomy metali, AB — cząsteczka substratu).

Jest to kinetyczne wytłumaczenie zjawiska aktywacji cząsteczek substratu przez kontakt. Należy przypuszczać, że wnioski, które będziemy mogli wyprowadzić dla jednorodnych mieszanin, dadzą się przenieść również na fazę graniczną katalizatorów mieszanych niejednorodnych. Również w nich, w warstwie granicznej, występuje wahadłowa zmiana gęstości elektronów w poszczególnych składnikach.

J. Sznajder

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

RECENZJA KSIĄŻKI:

„Wykaz maszyn i urządzeń do transportu bliskiego“.

W ostatnim czasie wyszła z druku mała książka o 70-ciu stronach pod tytułem „Wykaz maszyn i urządzeń do transportu bliskiego“. Opracował ją Instytut Konstrukcji Mechanicznych w Warszawie, a wydana została przez Państwową Komisję Planowania Gospodarczego.

Książka ta składa się z dwóch części to jest części opisowej i ilustrowanego katalogu. Na treść części opisowej składa się:

Określenie podstawowych pojęć, podział i klasyfikacja nośników bliskich, opis poszczególnych typów i ich zastosowanie, wytyczne do projektowania transportu bliskiego, dane charakterystyczne dźwignic i przenośników, kalkulacja kosztów ruchu nośników bliskich i przykłady obliczeń tych kosztów.

Katalog składa się z schematycznych rysunków wszystkich typów dźwignic i przenośników z zapodaniem ich udźwignów.

Książka ta wymagała dużego nakładu pracy i jest cennym nabytkiem naszej młodej literatury technicznej. Może najbardziej wartościową jej cechą jest ustalenie polskiej nomenklatury dla różnego rodzaju nośników. Byłoby też sprawą bardzo wskazaną, aby książka ta mogła się znaleźć w każdym biurze technicznym i pomogła w wyparciu obcej nomenklatury z korespondencji i pism technicznych.

Mimo pewnych niedokładności książki jak brak charakterystycznych wymiarów i wydajności niektórych typów, brak cen orientacyjnych i wielu jeszcze rozwiązań konstrukcyjnych, świat techniczny powitał pracę tę z dużą radością i oczekuje uzupełnienia jej braków w następnym wydaniu.

PRZEGLĄD PRASY ZAGRANICZNEJ

„Izwiestja Akademii Nauk SSSR“ (Otdielenje Chimicheskikh Nauk) Nr 6, listopad — grudzień 1949 poświęcony jest całkowicie (z wyjątkiem ostatniej pracy) działalności akademika A. N. Niesmiejjanowa, z racji odznaczenia za pracę naukową i szkolenie kadr, przyznanego temu uczonemu, przez rząd ZSRR w 50-letnią rocznicę jego urodzin. Kontynuując tradycję dawniejszych chemików rosyjskich, jak A. M. Butlerow, A. M. Zajcew, S. N. Reformackij, P. P. Szarygin i wielu innych, którzy przodowali w dziedzinie badań nad metalopochodnymi związków organicznych, A. N. Niesmiejjanow, którego działalność naukowa przypada już całkowicie na okres sowiecki, wytyczył nowe drogi syntezy związków metaloorganicznych, badał ich wzajemne przekształcenia oraz właściwości ich struktury chemicznej. W szkole jego otrzymano i zbadano pochodne Li, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Tl, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, Mo, W, F, J, przyczem nie były to prace oderwane, specyficzne dla każdego z elementów, lecz metody oparte na ogólnych zasadach, z których wnioski dawały się w wielu wypadkach rozszerzyć na większe zakresy chemii organicznej.

Metody syntezy, opracowane przez Niesmiejjanowa, okazały się metodami prostymi, uniwersalnymi, wychodzącymi z dostępnych surowców i nawet te z nich, które opracował przed laty, wytrzymały próbę czasu; pozwalają one poza tym na otrzymywanie takich związków, których nie udało się otrzymać innymi metodami. Niesmiejjanow i jego szkoła przeprowadzili również szereg badań z dziedziny struktury związków organicznych. Związane z tym były prace nad związkami zwanymi przez nich związkami „pseudokompleksowymi“, otrzymanymi przez przyłączanie chlorowcometali do związków nienasyconych. W związkach tych stwierdzono istnienie bezpośredniego połączenia metalu z węglem. Niesmiejjanow opracował specjalnie geometryczną izomerię etylenowych pochodnych metaloorganicznych, formułując jedyne prawa, jakie dotąd powstały w tej dziedzinie. Teoria tego uczonego jest dostosowana do praktyki.

W omawianym tomie „Izwiestji Akademii Nauk SSSR“ przytoczono szereg prac A. N. Niesmiejjanowa i jego współpracowników z zakresu: syntezy metalopochodnych związków organicznych, ich wzajemnych przegrupowań, wpływu

czynników strukturalnych na wiązania międzyatomowe oraz reakcji z chlorowcami tych związków oraz innych nasyconych i nienasyconych związków organicznych.

Poza pracami szkoły Niesmiejjanowa zeszyt zawiera jeszcze pracę K. B. Jacimirskij — pt. „Energetyka jonów lantanowców“.

Publikacja Czechosłowackiego Towarzystwa Chemicznego „Collection of Czechoslovak Chemical Communications“ T. XIV, r. 1949 Nr 8 — 10 przynosi szereg prac fizykochemicznych, o dość różnorodnej tematyce. Znajdujemy tu pracę o wpływie koncentracji elektrolitów na powstawanie promieniowania ultrafioletowego, studia nad tlenkami srebra i ich ciepłem właściwym, polarograficzne i kolorymetryczne badania roztworów soli kobaltowych.

Ponadto znajdujemy szereg prac z zakresu analizy ciekawych i podanych w praktycznej formie, jak metody mikrochemiczne wykrywania chloranów i azotanów, odmienne od metod znanych dotychczas z literatury. Dalej idą prace zdające sprawę z badań nad oksydymetrycznym określaniem manganu i grawimetrycznym oznaczaniem ołowiu.

Znajdujemy tu jeszcze badania polarograficzne i spektrograficzne witaminy K₃ i parę artykułów naukowych z chemii organicznej (pochodne laktozy, preparatyka kwasu dwufenylooctowego, utlenianie związków organicznych, łańcuchy Chelat).

Organ Szwajcarskiego Związku Chemików „Chimia“, Nr 1 Styczeń 1950, zajmuje się zagadnieniami nowoczesnej elektrochemii, podkreślając znaczenie produkcji na tej drodze fluoru, wzrost produkcji tego pierwiastka i otrzymanie jego alifatycznych i aromatycznych pochodnych o stabilnym połączeniu F-C, wykazujących niezwykłą stałość chemiczną. Związki te odznaczają się wybitnymi cechami antykorozyjnymi i dodatnimi własnościami elektrycznymi. Oprócz produkcji fluoru, omówiona jest tam również elektrochemiczna produkcja potasu, glinu, magnezu, tantalu i niobu.

Poza referatem sprawozdawczym z zakresu organizacji fabrycznej w amerykańskim przemyśle włókienniczym, omawiany zeszyt przynosi

jeszcze streszczenia referatów wygłoszonych na posiedzeniach Szwajcarskich towarzystw naukowych: o problemach flotacji, o izomerii przestrzennej oraz o roli fizjologicznej kwasu fosforowego w świecie roślinnym i zwierzęcym.

Miesięcznik Związku Chemików Austriackich i tow. Chemiczno-Fizycznego „Oesterreichische Chemiker-Zeitung” Nr 1 Styczeń 1950 oprócz przeglądu czasopism, książek, patentów i wiadomości lokalnych, zamieszcza pracę oryginalną z zakresu badań nad fotometrycznym oznaczaniem molibdenu. Autor referuje szereg poczynąń badawczych, które zdążają do wyeliminowania błędów, powstających przy normalnie stosowanych pomiarach fotometrycznych. Przez zastosowanie specjalnego filtra, lampy rtęciowej, zastąpienie rodanku potasu rodankiem amonu oraz przez zmodyfikowany sposób postępowania przy wywoływaniu zabarwienia, a także przez wyeliminowanie wpływu na to zabarwienie ewentualnych domieszek żelaza, udało się otrzymać szybką nieskomplikowaną i oszczędną metodę — pewną w granicach maksymalnego błędu $\pm 3\%$.

W tymże numerze znajdujemy referatowy artykuł o budowie barwników siarkowych, kojarzących strukturę tych związków i ich zabarwienie.

Ze względu na obszerną treść przeglądu działalności chemików amerykańskich „Industrial and Engineering Chemistry” ograniczymy się tylko do podania tematyki.

Na wstępie poruszana jest sprawa produkcji, analizy, oczyszczania i standaryzacji chemikalii. Oddzielny biuletyn zajmuje się szczegółowym przeglądem procesów inżynierii chemicznej, przy czym podano bibliografię przedmiotu.

Z zagadnień technologicznych napotykamy tu prace z dziedziny mas plastycznych (polimery

butadienu, poliizopren, żywice typu styrenu, typ kauczuku syntetycznego Gr-S) z punktu widzenia ich syntezy, wytrzymałości na temperaturę, reakcje żywic z olejami schnącymi, utlenianie pochodnych kauczuku itp. Podany jest również opis produkcji wodoru w niskich temperaturach, metodą konwersji metanu z parą wodną w obecności niklu na ziemi okrzemkowej. Następuje sprawozdanie z produkcji ciekłych paliw metodą uwodorniania węgli bitumicznych w eksperymentalnej fabryce w temperaturze $420 - 480^\circ$ w obecności katalizatorów i opisana jest stabilizacja gazoliny przez zastosowanie alkylofenoli jako antyutleniaczy. Jeden z artykułów poświęcono zagadnieniu biochemicznego utleniania ścieków z papierni w celu zapobieżenia zatrutowaniu fauny i flory rzecznej, inne omawiają otrzymywanie wosków z lignitów amerykańskich, sposoby ekstrakcji nikotyny i toluenu z roztworów. Opisano pompy laboratoryjne dla obiegu małych ilości gazów pod ciśnieniem, fermentator laboratoryjny dla studiów nad fermentacją aerobową i do otrzymywania małych ilości produktów fermentacji, wreszcie system kontroli w urządzeniach do destylacji wody morskiej.

Z zakresu fizyko-chemii zeszyt przynosi szereg artykułów teoretycznych (równowaga para-ciecz w układzie dwufazowym, izotermy rozpuszczalności i gęstości dla układu siarczek sodu-alkohol etylowy-woda, nowa metoda korelacji równowagi para-ciecz, oparta na zasadach termodynamicznych, ciepło zwilżania aktywowanego bauksytu i glinki attapulgos), jak również dość szeroko omawia niektóre fizyko-chemiczne metody stosowane w technice.

Obszerny artykuł poświęcono zjawisku starzenia się katalizatorów w procesie krakowania. Ostatni z artykułów, omawiający rozwój antybiotyków, posiada cokolwiek reklamowy charakter.

H. S.