

A 1255 u

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (29) VI

NR 7-8

LIPIEC-SIERPIEŃ 1950



TREŚĆ:

	str.	BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ	
A. Gerke — Wykonanie planów w przemyśle chemicznym	373	W. Świętosławski — 5 komunikatów	420
A. Krause. — Własności katalityczne węgla	377	Z. Błaszowska i H. Tatur — Zestaw laboratoryjny do odmineralizowania wody	423
W. Wolfram i T. Stańczuk — Oznaczanie litu, potasu i sodu metodą płomieniowo - fotometryczną	383	W. Lasek — Garbowanie kombinowane chromowo-syntanowe	430
J. Supniewski — Nowe badania nad antybiotykami	389	PRZEGLĄD PRASY ZAGRANICZNEJ	443
B. Skowrońska-Serafinowa — O mniej znanych antybiotykach	395	WIADOMOŚCI BIBLIOTECZNE	448
A. Wróbel — Barwniki ftalocjaninowe	401		
E. Pischinger i W. Grycza — Podwójna sól sodowa — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	403	ZE ŚWIATA	
E. Kowalski — Gospodarcze znaczenie przemysłu potasowego	407	Działanie bromu na alkylochlorowęglany	450
Konferencja racjonalizatorów w Mościcach	413	Żyvice anilinowo-formaldehadowe	453
Z. Otwinowski — Zasadnicze przyczyny obniżające jakość wyrobów gumowych	416	Mikrochemiczna metoda wykrywania azotynów i azotanów	455
		O elektrolizie roztworów zespolonych soli srebra	456

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

NAKŁADEM NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
А. Герке — Выполнение планов в химпромышленности	373
А. Краузе — Каталитические свойства углей	377
В. Вольфрам и Т. Станчук — Определение лита, калия и натрия пламенно фотометрическим методом	383
Я. Супнiewский — Новые исследования антибиотиков	389
Б. Сковронская - Серафинова — Малоизвестные антибиотики	395
А. Врубель — Цианофталевые красители	401
Е. Пишингер и М. Грыча — Двойная соль — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	405
Е. Ковальский — Хозяйственное значение калийных солей	407
Конференция рационализаторов в Мосцицах	413
З. Отвиновский — Основные причины обнижающие качество резиновых изделий	416

БЮЛЛЕТЕНЬ ГЛАВНОГО ИНСТИТУТА ПРОМЫШЛЕННОЙ ХИМИИ

В. Свентославский — 5 научных сообщений	420
З. Блашковская и Х. Татур — Лабораторное оборудование для очищения воды от минеральных солей	423
В. Лясек — Комбинированное хром - синтановое дубление кожи	430
ОБЗОР ТЕХНИЧЕСКОЙ ПЕЧАТИ	443
БИБЛИОТЕЧНЫЕ СВЕДЕНИЯ	448

ЗА РУБЕЖОМ

СССР	450
Англия	453
Чехословакия	455
Венгрия	456

CONTENTS

	P.
Accomplishment of Plans in Chemical Industry by A. Gerke	373
Catalytic Properties of Coal — by A. Krause	377
Potassium and Sodium by Flame Photometric Method — by W. Wolfram and T. Stańczuk	383
Recent Advances in Antibiotic Studies — by J. Supniewski	389
The Little Known Antibiotics — by B. Skowronska-Serafinowa	395
Phthalocyanin Pigments — by A. Wróbel	401
Sodium Sesquicarbonate — by E. Pischinger and W. Grycza	405
Economic Importance of Potassium Industry — by E. Kowalski	407
The Rationalization Conference in Mościce	413
The Main Causes Lowering Quality of Rubber Products — by Z. Otwinowski	416

BULLETIN OF THE CENTRAL INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRIAL RESEARCH

5 Science Notes — by W. Świątosławski	420
A Laboratory Set Up for Water Demineralization — by Z. Błaszowska and H. Tatur	423
Combination Chromium Syntanium Tanning — by W. Lasek	430
FOREIGN TECHNICAL PRESS REVIEW	443
BIBLIOTHECAL NEWS	448

FROM THE WORLD

U. S. S. R.	450
Great Britain	453
Czechoslovakia	455
Hungary	456

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROK (29) VI

LIPIEC-SIERPIEŃ 1950

M. inż. G.

Nr 7-8



4347

Perspektywy wykonania planów w przemyśle chemicznym

A. Gerke

Po upływie pierwszej trzylatki i z chwilą przystąpienia do realizacji planu 6-letniego znalazł się polski przemysł chemiczny w punkcie zwrotnym swej działalności. Zakończył się pierwszy etap podnoszenia z gruzów zniszczonych w czasie wojny zakładów przemysłowych, uruchamiania maszyn i aparatur i zespалania przemysłu chemicznego. Okres, w który wkroczyliśmy ma przynieść nowoczesny, potężny przemysł chemiczny, o kilkakrotnie większym potencjale gospodarczym, ma uniezależnić państwo od zagranicy w zakresie dostaw chemikaliów i surowców. Jednym słowem, wielki plan 6-letni daje szansę podniesienia przemysłu chemicznego do rangi kluczowego przemysłu narodowego.

Oczywiście, tak wielkie, konstruktywne zadania o dalekosiężnym znaczeniu i skutkach, wykluczają w realizacji wszelką przypadkowość, zmuszają do pracy planowej, opartej na naukowych podstawach. Zmuszają do najbardziej rzetelnego wysiłku ludzi w przemyśle chemicznym pracujących, do najbardziej uczciwego, pełnego poświęcenia stosunku do pracy.

Wykonanie planu 3-letniego było już na tych łamach po krótko omawiane. Pragniemy wrócić jeszcze do tego tematu, aby wykazać jaki był przebieg wykonania planu i jakie czynniki wpłynęły na jego wykonanie.

Między stojącymi do dyspozycji środkami a wielkimi zadaniami odbudowy, które plan nakreślił, istniała duża rozpiętość. Obrazują to cyfry, dotyczące wykonania planu 3-letniego w

rozbiciu na roczne odcinki i w zestawieniu z wykonaniem planów operatywnych:

	% wykon. odcinka planu 3-letn.	% wykon. planu operatywnego
Rok 1947	107,9	111,6
„ 1948	101,2	123,3
„ 1949	99,5	111,9

Z zestawienia wynika, że plany operatywne były pod naporem różnych trudności zaniżane. Największe trudności wystąpiły w r. 1949, aczkolwiek odcinek planu 3-letniego na ten rok odznaczał się o połowę mniejszym dynamizmem, niż to obserwujemy w latach poprzednich. Plan bowiem na r. 1948 (plan państwowy) wykazuje wzrost w stosunku do roku 1947 o 56,9%, a w r. 1949 wobec 1948 — tylko o 28,2%. Przyczyn trudności roku 1949 należy więc szukać gdzie indziej. Trzeba pamiętać, że rok 1949 stanowi końcowy etap planu odbudowy, etap, w którym obok odbudowy zniszczeń, narastają nowe konstruktywne zadania, polegające na planowym produkowaniu artykułów chemicznych, na spokojnym, równomiernym rozwoju przemysłu chemicznego, na uruchamianiu nowych produkcji. Potrzebna była w tym wypadku codzienna, żmudna, rzeczowa praca i konieczne było za tym przestawienie się personelu, realizującego te nowe zadania. Jak wiadomo nie jest to rzecz łatwa, zwłaszcza, że stan urządzeń i aparatur był w trzecim roku planu 3-letniego mocno nadwy-

reżony i nie sprzyjał forsownej pracy. W roku 1949 dały się również zauważyć trudności na odcinku inwestycji. Jeśli mimo te wszystkie trudności, plan 3-letni został z nadwyżką (w 101,90%) wykonany, to zawdzięczać to należy ponadplanowym zobowiązaniom produkcyjnym, powziętym przez załogi w r. 1949 dla uczczenia wielkich rocznic świąt robotniczych. Zobowiązania te, stanowiące 14,1% planu na r. 1949, wykonane zostały w 101,30%. Bez zobowiązań wykonanie planu 3-letniego wyniosłoby tylko 97,80%.

Można tedy ogólnie powiedzieć, że bitwę o plan 3-letni wygrali ludzie. Tylko bowiem ofiarności załóg i ich socjalistycznemu stosunkowi do pracy, należy zawdzięczać ten sukces. Rozwijająca się akcja współzawodnictwa pracy, wzrastające stale racjonalizatorstwo i nowatorstwo, uświadomienie polityczne, wreszcie — ostatecznie — przeprowadzona akcja wysuwania robotników na stanowiska kierownicze w przemyśle — oto między innymi najważniejsze czynniki, które zadecydowały o zwycięstwie. Wykonanie planu 3-letniego, mimo trudności na jakie natykało i mimo licznych niedociągnięć, które się w przebiegu realizacji planu ujawniły, stanowi w sumie poważne osiągnięcie. Na progu tego planu było 12% ogółu fabryk chemicznych nieczynnych, zaś po jego ukończeniu wszystkie były uruchomione w całości lub częściowo, a ponadto przystąpiono do budowy nowych, o tak wielkim znaczeniu jak zakłady syntezy chemicznej, fabryki tworzyw sztucznych. Wartość produkcji wzrosła w ostatnim roku planu w porównaniu z r. 1946 przeszło 3-krotnie. Uruchomiono szereg nowych cennych produkcji. Można więc śmiało powiedzieć, że osiągnięcia trzylatki oznaczają wielki krok naprzód w rozwoju polskiego przemysłu chemicznego i że stworzyły trwałe fundamenty, na których może się oprzeć plan 6-letni. Mamy już za sobą 5 miesięcy pierwszego etapu planu 6-letniego, możemy więc na podstawie wyników tego skromnego odcinka, uwzględniając wartość produkcji w r. 1949 i spodziewane efekty produkcyjne inwestycji, współzawodnictwa, usprawnień i innych jeszcze czynników, ocenić perspektywy wykonania planu na r. 1950.

Do sukcesów roku 1950 można zaliczyć znaczną poprawę wykonania ilościowego planów, według asortymentu. Mamy do zainicjowania zakłady, w których współczynnik wy-

konania asortymentowego osiągnął 100%, a znaczna liczba zakładów zbliża się do tego optimum. Uległa również, o ile można sądzić na podstawie krótkiego wycinka czasu, poprawie sama technika planowania operatywnego. Miesięczne plany operatywne wykazują tylko nieznaczne odchylenia od średniej rocznego planu państwowego. Odchylenia in minus w pierwszych dwóch miesiącach uzasadnione są w pełni specyficznymi trudnościami tego przejściowego okresu.

Ogólnie możemy na podstawie dotychczasowych wyników stwierdzić, że system planowania operatywnego przyjęty w roku bieżącym i rzeczowe podejście do tego zagadnienia w przedsiębiorstwach i zakładach, pozwolą w okresie planu 6-letniego uniknąć błędów i niedociągnięć, obserwowanych na tym odcinku w latach poprzednich.

Z zagadnieniem planowania operatywnego łączy się ściśle kwestia równomiernego, rytmicznego przebiegu procesów produkcyjnych. W dobie trzylatki obserwowaliśmy nazbyt często przypadkowość i arytmie w tej dziedzinie. Przeprowadzone w tej dziedzinie badania dla roku 1949, polegające na porównywaniu rzeczywistej wykonanej produkcji w odpowiednio krótkich okresach czasu z produkcją przeciętną, wyliczaną wg idealnego przebiegu (trend), wykazały, że odchylenia od trendu były w kilku przedsiębiorstwach bardzo znaczne, co wskazuje na ukryte rezerwy i niewykorzystane możliwości produkcyjne. Oczywiście wina leżała przede wszystkim w nieumiejętnym, nienaukowym planowaniu operatywnym, a w szczególności w niewłaściwym rozmieszczeniu zadań planowych w czasie i przestrzeni. Odcinek ten został, jak by można z dotychczasowego przebiegu sądzić, opanowany w bieżącym roku. Analiza dynamiki produkcji w poszczególnych miesiącach i zakładach na przestrzeni stycznia — maja br. wykazuje, że tendencje do żywiołowości i wyskoków nie występują. Dalsza poprawa na tym polu uwarunkowana jest pogłębieniem i rozpowszechnieniem radzieckich metod planowania operatywnego.

Naszkicowany obraz sytuacji w przemyśle chemicznym w pierwszej połowie roku 1950 uprawnia nas do wyrażenia przekonania, że pierwszy, więc z natury rzeczy trudny etap planu 6-letniego, zakończy się zwycięsko. Skoro bowiem wartość produkcji za ubiegły okres

wynosi 43,2% planu państwowego na rok 1950, to przy pewnej dynamice, którą zakładamy, plan na rok 1950 winien być wykonany przed upływem 31.XII.1950 r.

A jak się przedstawiają perspektywy na dalszą przyszłość? Plan produkcji przemysłowej na r. 1951 wykazuje znaczną dynamikę w stosunku do roku bieżącego, przewiduje bowiem wzrost wartości produkcji o ca 12%. Zakłada on uruchomienie szeregu nowych produkcji zwłaszcza z dziedziny syntezy chemicznej oraz dalszą rozbudowę ważnych zakładów. Chcąc postawić pewne horoskopy, co do jego realizacji, trzeba pokrótce omówić zagadnienia inwestycji, które przy analizie zamierzeń długofalowych odgrywają decydującą rolę. Inwestycje były w planie 3-letnim czynnikiem hamującym rozwój produkcji. Szczególnie rok 1949 był najeżony trudnościami, które niewątpliwie zaważyły na osłabieniu tętna produkcji w tym okresie. Czy w roku 1950 zmieniło się coś na lepsze? Z pewnością tak. Wprawdzie w pierwszym kwartale, jak zwykle w początku roku, miało miejsce osłabienie tempa prac inwestycyjnych, a to w związku z martwym sezonem budowlanym i z uwagi na to, że dostawa aparatury zamówionej na rok 1950 ma nastąpić w późniejszych kwartałach. Tym nie mniej prace inwestycyjne były prowadzone w większym zakresie, niż w analogicznym okresie roku ubiegłego.

W omawianym kwartale ukończono mimo niesprzyjających warunków, cały szereg dużych obiektów i roboty przebiegają naogół zgodnie z planem inwestycyjnym. W II-gim kwartale br. przewiduje się znaczne nasilenie tempa prac inwestycyjnych. Przewidujemy w kwartale tym wykonanie 25% całości planu inwestycyjnego na rok 1950. Przewidywania te oparte są na mocnych podstawach, świadczy o tym pomyślne wykonanie planu inwestycyjnego za kwiecień br. Wskaźnik wypłat wyniósł w tym miesiącu 12,2%, przekraczając planowany o 22%. Wskaźnik realizacji wyniósł 18,8%, przekraczając również planowany. Najbardziej jednak znamienny i pocieszający jest bardzo wysoki poziom wskaźnika zaangażowania, który wyraził się w kwietniu cyfrą 57,2%. Oznacza to, że w czwartym miesiącu 1950 r. ulokowana została większość całorocznych zamówień z tytułu zamierzonych inwestycji. W omawianym miesiącu oddano do ruchu szereg ważnych oddziałów

produkcyjnych, a odnośnie innych obiektów — prace przebiegają ściśle według harmonogramów. Jak więc widzimy można na odcinku inwestycji zanotować duży postęp i przełamanie niektórych zasadniczych trudności. Nie oznacza to oczywiście, aby wszystkie braki zostały usunięte. Zawodzą więc nadal dostawy niektórych maszyn, urządzeń technicznych i materiałów. Występują jeszcze opóźnienia firm wykonawczych, wreszcie występują nadal trudności z wykonaniem dokumentacji technicznej oraz jej zatwierdzeniem.

Oceniając perspektywy wykonania planu 6-letniego, trzeba mieć również na uwadze problem zatrudnienia, a w szczególności uzupełnienia kadr pracowniczych w grupie przemysłowej. Analiza wykonania planu zatrudnienia wykazuje stały niedobór w podgrupach robotników produkcyjnych, a zwłaszcza personelu inżynierjno-technicznego. Niedobór ten pokrywany był dotychczas wzrostem wydajności pracy. Trzeba jednak zważyć, że plan 6-letni przewiduje budowę nowych fabryk i zwiększenie produkcji istniejących, w związku z czym rozwiązanie problemu dopływu wykwalifikowanych kadr robotniczych i technicznych staje się niesłychanie aktualne. Sądzymy, że dalsza popularyzacja przemysłu chemicznego i chemii w ogóle w naszym społeczeństwie, stworzenie jak najdogodniejszych warunków dla rozwoju akcji szkolenia zawodowego, oraz zwrócenie większej jeszcze uwagi na inwestycje w zakresie budowy domów i osiedli robotniczych, przyczynią się do rozwiązania zagadnienia.

Moglibyśmy wymienić tu szereg innych jeszcze trudności, od których usunięcia zależy pomyślna realizacja długofalowych zamierzeń. Należą tu „wąskie przejścia“ na odcinku zaopatrzenia w odpowiedni surowiec i materiały pomocnicze, na odcinku transportu i opakowania, w dziedzinie dostosowania produkcji do potrzeb rynku i wiele innych jeszcze zagadnień palących i wymagających załatwienia. Jak więc widzimy naszkicowany wyżej obraz działalności przemysłu chemicznego na przełomie dwóch planów i jego dalszych perspektyw, nie jest pozbawiony cieniów. I jest to zupełnie zrozumiałe. Każda bowiem wielka problematyka, a do takich należy wielki Plan Uprzemysłowienia Kraju, kryje w sobie obok wielkich możliwości, zatory i przeszkody.

Jeśli mimo to przewidujemy, że plan produkcji przemysłowej na rok 1951 będzie z nadwyżką wykonany, to opieramy się nie tylko na statystycznych, szacunkowych wyliczeniach z wyników dotychczasowych osiągnięć produkcyjnych, lecz przede wszystkim na spodziewanych efektach produkcyjnych inwestycji, współzawodnictwa pracy, racjonalizatorstwa oraz na efektach, wynikających z zapewnienia robotnikom większego udziału w kierowaniu zakładem.

Ostatnie miesiące przyniosły nową falę zobowiązań w ramach stale rozwijającej się akcji współzawodnictwa pracy. Załogi wszystkich prawie fabryk podjęły zobowiązania przyspieszenia obiegu środków obrotowych poprzez upłynnienie remanentów i skrócenia normatywów zapasów. O znaczeniu tej akcji świadczy fakt zwolnienia z obiegu 3,8 miliarda złotych. Na apel sławnego górnika Markiefki popłynęła fala zobowiązań, obejmujących skrócenie cyklu produkcyjnego, co da w efekcie 2,25 miliardów ponad planowej produkcji w roku 1950 i oznacza przedterminowe wykonanie planu produkcji o 14—21 dni.

Optymizmem napawać musi również pomyślny rozwój akcji racjonalizatorstwa. Poniższa tabelka obrazuje rozwój racjonalizatorstwa w przemyśle chemicznym.

Rok	Ilość zgłosz. wn.	Ilość zatw. wn.	Osiagn. i przewid. oszczędności w zł.	Wyplacone premie racjonalizatorom w zł.
1948	185	119	72.175.000	5.200.000
1949	333	290	105.529.049	5.329.392
1950 I. kw.	467	170	159.972.511	4.739.523

Z zestawienia wynika, że zwłaszcza I-szy kwartał 1950 r. jest okresem wspaniałego rozwoju racjonalizatorstwa. Wnioski zgłosiło (indywidualnie i zespołowo) 532 racjonalizatorów, w tym 313 po raz pierwszy. Uderza duża liczba robotników, racjonalizatorów. Było ich 165. Pracownicy inżynieryjno - techniczni zgłosili 176 wniosków. 91 wniosków zgłosiły zespoły pracowników. Jeśli chodzi o rodzaj wniosków, to obserwuje się przechodzenie od zwykłych ulepszeń do wyższego typu racjonalizacji, do twórczej wynalazczości. Coraz częstsze są wypadki rozwiązywania na tej drodze przez robotników trudnych zagadnień produkcyjnych. Przytoczy-

my dla przykładu fakt, że w jednej z fabryk, robotnicy wynaleźli urządzenie, umożliwiające uruchomienie większej maszyny, która wskutek niedostarczenia tej właśnie części z importu była przed tym bezużyteczna, co hamowało odbudowę fabryki. W ten sposób robotnicy, dzięki swej ofiarności i pomysłowości przyspieszyli uruchomienie swego warsztatu pracy. W innym znów wypadku robotnicy konstruują oryginalną maszynę do wyrobu pierścieni. W jednym z zakładów prosty robotnik konstruuje skrzynkę rozdzielczą dla produkcji pewnego artykułu o podstawowym znaczeniu. Są wypadki ulepszenia poprzednio wynalezionych urządzeń, wśród żmudnych, nieraz całonocnych doświadczeń. Znaczenie ulepszeń i wynalazków dla przemysłu jest olbrzymie i nie pokrywa się bynajmniej z cyfrowymi oszczędnościami, które przytoczyliśmy w zestawieniu. Szereg ulepszeń o znaczeniu ogólnym nie znajduje wyrazu w przeliczeniach pieniężnych, ale tym nie mniej stanowi poważne pozycje i trwałe wkład w dzieło rozwoju przemysłu chemicznego. Trzeba tu jeszcze podkreślić stale wzrastającą opiekę nad racjonalizatorami oraz rozwój klubów racjonalizatorów, których w roku 1949 było 38, a w I kwartale 1950 r. — 43.

Akcja wysuwania robotników na kierownicze stanowiska w przemyśle chemicznym, rozwija się pomyślnie i jest odcinkiem, któremu poświęca się bardzo dużo uwagi. Na koniec 1949 roku liczba wysuniętych na kierownicze stanowiska wynosiła 744 osób, co stanowiło 1,32% wszystkich zatrudnionych. W roku 1950 akcja ta czyni dalsze postępy, tak że na dzień 1.IV.1950 było już 785 wysuniętych robotników. Organizowane są kursy dla wysuniętych na stanowiska dyrektorów zakładów i na inne stanowiska kierownicze. W okresie od 1.I. do 31.V.1950 r. zorganizowano 22 takie kursy. Powołano również do życia dobrze pracujące koła robotników wysuniętych.

Wymienić tu jeszcze należy Technikum Gliwickie, gdzie kilkuset robotników kształci się zawodowo na techników przemysłu chemicznego. Wspominamy o tej całej akcji, bo rozstrzygnięcie ona w dużej mierze o pomyślnej realizacji planu 6-letniego.

Rozbudowa zakładów syntezy chemicznej, wielki rozwój przemysłu nawozów sztucznych, rozbudowa produkcji barwników, tworzyw sztucznych, rozbudowa fabryk przemysłu far-

maceutycznego i uruchomienie produkcji krajowych specyfików i preparatów, zastąpienie surowców zagranicznych krajowymi, mechanizacja transportu, podniesienie kwalifikacji ro-

botników, wielki wzrost wydajności pracy, oto, najogólniej mówiąc, założenia planu 6-letniego, które dają doskonałe perspektywy dla rozwoju naszego przemysłu.

Własności katalityczne węgla

A. Krause

64. Komunikat¹⁾

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego

Streszczenie

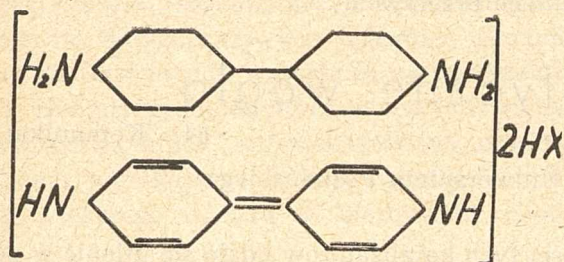
Badano własności katalityczne węgla naturalnych i sztucznych: 1) w rozkładzie wody utlenionej, 2) w peroksydacyjnym utlenianiu kwasu mrówkowego, indygokarminu i benzydyny w 20—37°. Reakcja benzydyny nie dała pozytywnych wyników z wyjątkiem węgla absorpcyjnego i węgla leczniczego. Wobec innych substratów węgle działały jako katalizatory, jakkolwiek w różnym stopniu i dość specyficznie. Własności katalityczne węgla należy odnieść do zawartości składników popiołu, jak żelaza i innych, działających jako aktywatory. Sam węgiel zaś spełnia zadanie nośnika dla katalizatorów zespolowych tego typu.

W jednym z poprzednich artykułów starałem się wytłumaczyć, że wiele pospolitych substancji odznacza się własnościami katalitycznymi. Do takich substancji należą różne materiały techniczne i użytkowe, które w tej chwili są przedmiotem badań prowadzonych w Zakładzie Chemii Nieorganicznej U.P.²⁾ Jedna z tych pozycji dotyczy własności katalitycznych węgla w szerszym tego słowa znaczeniu. Badania tego rodzaju zapoczątkowali już inni autorzy. Były one jednak na ogół przygodne i dotyczyły przeważnie węgla używanych jako adsorbentów. G. Lemoine³⁾ badał, zdaje się po raz pierwszy, rozkład wody utlenionej przez węgiel drzewny w temperaturze pokojowej. Podobnie G. Mazzadrol i E. Vareton⁴⁾ wykonali badania nad własnościami katalitycznymi węgla aktywowanego różnego pochodzenia w 15°. W. N. Wright i E. K. Rideal⁵⁾ stwierdzili rozkład wody utlenionej przez węgiel z cukru. K. Skumburdis⁶⁾ wzmiankuje w swej pracy nad węglem aktywowanym i innymi środkami adsorpcyjnymi, że w obecności H_2O_2 zachodzi odbarwienie rozcieńczonego soku cukrowego oraz roztworu cukru surowego. Najbardziej znane w tym zakresie są prace O. Warburga i jego uczniów⁷⁾. Autorom tym chodziło przede wszystkim o katalityczną reakcję modelową, która miała po części naśladować proces oddychania. W tym celu posługiwali się węglem z krwi oraz węglem, a raczej produktem zwęglenia powstałym z heminy. W obec-

ności tych katalizatorów udało się utlenić w pewnym stopniu przy pomocy tlenu powietrza niektóre produkty białkowe jak cysteinę, w wyższych wprawdzie temperaturach od temperatury ciała ludzkiego. Słusznie wspomniani autorzy zaznaczają, że własności katalityczne ich węgla są uwarunkowane zawartością żelaza i azotu we wspólnym połączeniu, podobnie jak to ma miejsce w heminie lub hematynie, zaś węgiel jako taki należy uważać za odpowiedni nośnik, z którym złączona jest czynna grupa żelazowo - azotowa.

Co się tyczy innych rodzajów węgla, zwłaszcza węgla użytkowych, to nie bardzo się one nadają do powyższych doświadczeń, gdyż działanie ich jako katalizatorów oksydacyjnych jest zbyt słabe. Nie znaczy to jednak, że z braku zdolności przenoszenia tlenu przestały one być w ogóle katalizatorami. Jest rzeczą eksperymentatora wyszukanie odpowiedniego dla katalizatora środowiska reagującego i stworzenie dla niego warunków korzystnych, ewentualnie przez pobudzenie jego zdolności katalitycznych. Znaczy to, że cała umiejętność polega na wyzwoleniu ukrytej energii substratu i katalizatora i stworzeniu odpowiedniego układu redukcyjno-oksydacyjnego o małej stosunkowo energii aktywacji. Jak wykazały nasze bieżące badania, węgiel może mieć własności katalityczne i peroksydatywne, tzn. może rozkładać wodę utlenioną i pośredniczyć w przenoszeniu tlenu wody utlenionej na różne substraty, które w tych warunkach ulegają odwodornieniu. Z reguły dla stwierdzenia własności peroksydacyjnych różnych katalizatorów korzysta się z reakcji benzydynowej. Benzydyna czyli p-dwuamino--dwufenyl nie utlenia się w temperaturze pokojowej samą wodą utlenioną. Dopiero w obecności odpowiedniego katalizatora powstaje, na skutek jego działania peroksydacyjnego, niebieski barwnik, który, jako produkt odwodnorodowania benzydyny, posiada według Schlenka⁸⁾ strukturę

po części chinoidową, z udziałem dwóch równoważników jednozasadowego kwasu (HX).



Reakcja benzydynowa wychodzi szczególnie dobrze w obecności fermentu peroksydazy, zawartej np. w soku surowych ziemniaków lub w chrzanie, jak również w obecności krwi, tzn. związków heminowych⁹⁾. Istnieje jednak szeroki zakres związków nieorganicznych, które dają podobnie silną reakcję benzydynową. Wśród tych związków znajdujemy różne tlenki i wodorotlenki metali ciężkich, jak wodorotlenek lub tlenek miedziowy, wodorotlenek żelazowy, kobaltawy, chromowy oraz roztwory wodne (zhydrolizowane) soli ciężkich metali.¹⁰⁾ Nawet niektóre metale dają piękną reakcję benzydynową. Z tych przykładów można by wnioskować, że reakcja benzydynowa ma znaczenie bardziej ogólne w tym zakresie. Należałoby zatem sądzić, że dla oceny własności peroksydatywnych katalizatorów organicznych i nieorganicznych nadaje się ona bez zastrzeżeń, co dotąd często przypuszczano. Okazuje się jednak, że w wielu przypadkach reakcja benzydynowa bywa kapryśna i nie wychodzi, co m. in. może polegać na tworzeniu się trwałych kompleksów z samym katalizatorem. Może się więc zdarzyć, że pewien katalizator nie wywołujący reakcji benzydynowej, może się jednak odznaczać własnościami peroksydatywnymi. Tak np. rdza ($\gamma\text{—FeOOH}$), choć nie daje reakcji benzydynowej, katalizuje utlenienie innych substratów organicznych za pomocą wody utlenionej.¹¹⁾ Podobnie zresztą zachowuje się węgiel z nielicznymi wyjątkami. Takie katalizatory mogą więc być czynne, lecz w innym układzie redukcyjno-oksydacyjnym, nie obejmującym benzydiny. Jak wykazały dawniejsze nasze badania¹²⁾, w reakcjach peroksydatywnych zamiast benzydiny jako odpowiedni substrat, nadaje się kwas mrówkowy, który w obecności katalizatorów peroksydatywnych ulega łatwemu odwodowaniu na CO_2 . Używaliśmy również z powodzeniem w tych przypadkach¹³⁾ indygokarminu, który z łatwością odbarwia się,

przechodząc na skutek odwodnienia w izatynę. Zarówno kwas mrówkowy jak i indygokarmin, bez udziału katalizatora, nie utleniają się samą wodą utlenioną w temperaturze umiarkowanej (20° do 37°) w przeciągu stosunkowo długiego czasu.

Wydaje się, że w ogólnej ocenie zdolności katalitycznych węgla, ważniejsze są jego własności peroksydatywne, aniżeli własności katalityczne dotyczące rozkładu wody utlenionej. Dla tych badań braliśmy różne rodzaje węgla, również i użytkowe, chcąc uzyskać obraz bardziej ogólny. Doświadczenia nasze wykonane w roku 1946 opierały się na pewnych materiałach, które były nam wówczas dostępne. Obecnie są w toku badania nad własnościami katalitycznymi polskiego węgla brunatnego i kamiennego. W pracy niniejszej badaliśmy:

- 1) węgiel kamienny z kopalni „Królowa Luiza“,
- 2) koks z brykietów (Zakłady Montanowe A Ribbeck, Halle),
- 3) węgiel drzewny (carbo ligni),
- 4) węgiel z drzewa bukowego (Riesler, Frankfurt n. M.),
- 5) węgiel adsorpcyjny aktywowany ziarenkowaty,
- 6) węgiel leczniczy (carbo medicinalis),
- 7) węgiel z krwi,
- 8) sadzę angielską,
- 9) grafit (Merck).

1) Katalityczny rozkład wody utlenionej

Przeznaczone do badań węgle użyte były w postaci dobrze sproszkowanej substancji. Woda utleniona pochodziła z firmy Merck (marka tropikalna) i używana była w stężeniu 0,4 n wzgl. 0,2 n H_2O_2 . Rozkład jej badany był w 20° , przy czym ubytek jej stężenia stwierdzaliśmy, miareczkując pobrane w pewnych odstępach czasu próby 10 cm^3 za pomocą 0,1 n KMnO_4 . Wyniki podane są w tablicy I, z której wynika, że rozkład katalityczny H_2O_2 w obecności różnych węgli odbywa się w przybliżeniu według reakcji pierwszego rzędu.

Rozkład wody utlenionej okazał się słaby i zaczął się dopiero po upływie dłuższego czasu. Stosunkowo najsilniej działa węgiel z krwi jako katalizator, najsłabiej węgiel drzewny, a grafit okazał się zupełnie bierny.

TABLICA I

Rozkład wody utlenionej

0,2 g węgla + 200 cm³ 0,2 n H₂O₂ t = 20° · 10 cm³ roztworu = a° cm³ 0,1 n KMnO₄

Czas	węgiel z krwi		sadza ang.		węgiel kam.		koks z bryk.		węgiel drzew.		grafit	Próba ślepa
	rozkł. H ₂ O ₂	K.10 ³	rozkł. H ₂ O ₂	K.10 ⁵	rozkł. H ₂ O ₂	K.10 ⁵	rozkł. H ₂ O ₂	K.10 ⁵	rozkł. H ₂ O ₂	K.10 ⁵	rozkł. H ₂ O ₂	
a ₀	19,9	—	19,9	—	19,9	—	19,9	—	19,9	—	19,9	19,9
50 min.	17,8	2,8	19,9	—	19,9	—	19,9	—	19,9	—	19,9	19,9
100 „	16,3	2,5	19,9	—	19,8	—	19,9	—	19,7	—	19,9	19,9
24 godz.	0,9	2,0	19,1	2,7	19,3	2,0	19,5	1,3	19,8	3,2	19,9	19,9
48 „	0,1	—	18,8	1,9	18,8	1,9	19,1	1,4	19,6	4,9	19,9	19,9
72 „	—	—	18,1	2,1	18,2	1,9	18,6	1,5	19,5	4,3	19,9	19,9
96 „	—	—	17,6	2,0	17,8	1,8	18,3	1,4	19,4	4,2	19,9	19,9
120 „	—	—	17,1	2,0	17,2	1,9	17,8	1,5	19,3	4,0	19,8	19,8
144 „	—	—	16,6	2,0	16,8	1,7	17,6	1,3	19,1	4,5	19,9	19,8
168 „	—	—	16,0	2,1	16,3	1,9	17,2	1,4	19,0	4,4	19,9	19,8
336 „	—	—	12,7	2,1	13,2	2,0	14,7	1,5	18,2	4,3	19,8	19,8

2) Własności peroksydatywne węgla

W tym celu zbadano reakcję benzydynową, utlenianie indygokarminu i kwasu mrówkowego wodą utlenioną.

a) Reakcja benzydynowa

Z powodu ciemnego zabarwienia, jakiego węgiel w postaci zawiesiny udziela mieszaninie reagującej, reakcji benzydynowej nie można było wykonać w probówce. Zastosowaliśmy przeto metodę kroplową na bibule, która to metoda już poprzednio na innych ciemnobarwnych katalizatorach została w Zakładzie wypróbowana¹⁴⁾. Dobrze sproszkowany węgiel miesza się z benzydyną w stosunku wagowym 1 : 1, dodaje nieco wody destylowanej, zamieniając mieszaninę na gęstą papkę. Jedną dużą kroplę tej papki przenosi się na bibulę, dołącza kroplę (ewent. więcej) 0,6%-owej H₂O₂ + kroplę roztworu kwasu octowego lub NaOH w celu nadania mieszaninie odpowiedniego p_H. Użyto roztwory kwasu octowego i NaOH o stężeniach 0,1 n, 0,01 n i 0,001 n. W razie pojawienia się reakcji benzydynowej powstający niebieski barwnik oddziela się wyraźnie od środkowej ciemnej papki, tworząc wokoło niej kolisty barwny brzeg. Wskazana jest zmiana kolejności dodanych do papki odczynników, tzn. wody utlenionej i kwasu octowego wzgl. NaOH. Okazało się, że tylko niektóre

węgla dają reakcję benzydynową i to w środowisku kwaśnym. Do nich należą: węgiel adsorpcyjny aktywowany, węgiel leczniczy i węgiel z krwi działający w słabym stopniu.

b) Peryksydatywne odbarwienie indygokarminu

Peroksydatywne utlenianie (odbarwianie) indygokarminu było przedmiotem wielu badań od roku 1938¹³⁾. Do reakcji potrzebne są następujące odczynniki:

30 cm³ roztworu zawierającego indygokarmin (10 mg wzgl. 30 mg) + 150 cm³ 0,4 n H₂O₂ + 0,2 g wzgl. 1 g węgla, zależnie od sprawności katalizatora.

Nastawiono w 20° trzy równoległe próby:

- 1) roztwór barwnika + woda utleniona + węgiel (próba na katalityczne utlenienie),
- 2) roztwór barwnika + woda destylowana + węgiel (próba na adsorpcję),
- 3) roztwór barwnika + woda utleniona bez katalizatora (próba ślepa).

Oprócz peroksydatywnego utleniania zachodzi, jak to nasze doświadczenia wykazały, adsorpcja barwnika przez węgiel. Stopień adsorpcji należało uwzględnić w ocenie właściwej ilości katalitycznie utlenionego barwnika. Wreszcie i sama woda utleniona, bez katalizatora, utlenia po dłuższym czasie pewną ilość indygokarminu. Zarówno tę pozycję jak i pozycję adsor-

pcji należy odliczyć od wyniku (katalityczne utlenienie), chcąc uzyskać faktyczną liczbę, odnoszącą się wyłącznie do katalitycznego utleniania barwnika. Przebieg reakcji odbarwienia indygokarminu oznaczono kolorymetrycznie przez porównanie z przyrządzonymi specjalnie w tym celu wodnymi roztworami wzorcowymi indygokarminu. Wyniki tych doświadczeń przedstawione są w tablicy II i III.

Tablica II

Peroksydatywne utlenianie indygokarminu w 20°.

10 mg barwnika w 30 cm³ wody + 150 cm³

0,4 n H₂O₂ + 1 g węgla.

Nazwa węgla	stopień odbarwienia w % w czasie:							
	25 min.		2 godz.		4 godz.		24 godz.	
	kata-liza	sorp-cja	kata-liza	sorp-cja	kata-liza	sorp-cja	kata-liza	sorp-cja
węgiel drzewny	20	20	40	30	60	60	100	100
grafit	20	20	40	40	60	60	100	70
węgiel kamienny	20	10	40	10	60	20	100	30
koks z brykietów	20	20	40	20	60	30	90	30
bez węgla	0 (utl.)	—	10 (utl.)	—	30 (utl.)	—	100 (utl.)	—

Tablica III

Peroksydatywne utlenianie indygokarminu w 20°

30 mg barwnika w 30 cm³ wody dest. + 150 cm³

0,4 n H₂O₂ + 0,2 g węgla

Nazwa węgla	stopień odbarwienia % w czasie:					
	25 min		2 godz.		4 godz.	
	kata-liza	sorp-cja	kata-liza	sorp-cja	kata-liza	sorp-cja
sadza angielska	70	50	80	60	90	60
węgiel z krwi	94	70	97	94	100	97
węgiel adsorpcyjny	20	10	30	10	50	20
węgiel leczniczy	20	10	40	20	70	40
bez węgla	0 (utl.)	—	10 (utl.)	—	30 (utl.)	—

Z powyższych tablic wynika, że zachowanie się poszczególnych węgli w reakcji peroksydatywnego utleniania indygokarminu jest indywidualne. Przy sposobności należy zaznaczyć, że utlenianie indygokarminu można bez przeszkód

powtarzać i to wielokrotnie z tą samą porcją katalizatora. Uwzględniając poprawkę adsorpcji i próby ślepej, dochodzimy do wniosku, że najlepiej katalizuje węgiel z krwi, następnie sadza angielska i węgiel leczniczy. Słabo działa węgiel adsorpcyjny i węgiel kamienny. Prawie bez wpływu jest węgiel drzewny i grafit oraz koks z brykietów. Ten ostatni działa nawet jakby stabilizująco na roztwór indygokarminu. Inne węgle, jak węgiel z krwi, leczniczy i sadza odznaczają się szczególnie silną adsorpcją barwnika. W wyniku adsorpcji może niekiedy powstać bardzo trwały związek adsorpcyjny, w którym zawarty barwnik chroniony jest w wielkim stopniu przed wpływem utleniającym wody utlenionej. Podobne zjawisko zauważyliśmy ostatnio przy sposobności innych badań, dotyczących się wodorotlenku glinu, który w roli nośnika w układzie indygokarmin/H₂O₂ odznacza się silnym działaniem sorpcyjnym wobec tego ostatniego i to do tego stopnia, że niebiesko zabarwiony gel nie zmienia swego zabarwienia w roztworze H₂O₂, podczas gdy pozostała (nie zaadsorbowana) część indygokarminu w roztworze odbarwia się wreszcie pod wpływem wody utlenionej.¹⁵⁾ Być może, że ta drobna obserwacja posłuży w przyszłości dla zabezpieczenia barwników łatwo płowiejących przed niszczącym wpływem czynników atmosferycznych.

c) Utlenianie peroksydatywne kwasu mrówkowego

Kwas mrówkowy nie utlenia się wcale, lub tylko bardzo nieznacznie po upływie dłuższego czasu w 37° pod wpływem wody utlenionej (0,2). Obecność różnych węgli przyspiesza tę reakcję przy czym węgle te zachowują się dość indywidualnie jako katalizatory. Postępującą reakcję utleniania kwasu mrówkowego badamy, oznaczając jego bieżące stężenie, miareczkując pobrane w pewnych odstępach czasu próby 10 cm³ za pomocą 0,02 n NaOH w obecności fenoltaleiny. Wyniki tych doświadczeń znajdują się w tablicy IV. Szybkość reakcji utleniania kwasu mrówkowego odpowiada tylko na pewnych jej odcinkach reakcji pierwszego rzędu.

T a b l i c a I V

Utlenienie peroksydatywne kwasu mrówkowego w 37°

150 cm³ 0,1 n HCOOH + 150 cm³ 0,4 n H₂O₂ + 0,2 g węgla 10 cm³ roztworu = a₀ cm³ 0,02 n NaOH

Czas w godz.	węgiel kam.		g r a f i t		koks z bryk.		węgiel adsorp.		węgiel leczn.		sadza angi.		węgiel drzew.		węgiel z krwi		węgiel buk.		ślepa bez katalizatora
	kata- liza	sorp- cja	kata- liza	sorp- cja	kata- liza	sorp- cja	kata- liza	sorp- cja	kata- liza	sorp- cja	kata- liza	sorp- cja	kata- liza	sorp- cja	kata- liza	sorp- cja	kata- liza	sorp- cja	
a ₀ →	25,3	25,1	25,2	25,1	25,2	25,2	24,1	24,1	24,2	24,1	24,2	24,2	25,1	25,2	24,2	24,0	25,2	25,2	24,2
3	23,4	24,8	25,2	25,0	24,5	24,6	23,0	23,9	22,7	23,9	24,0	24,0	25,0	24,8	23,8	23,9	25,0	24,9	24,1
24	14,25	24,6	24,0	25,0	19,4	24,3	18,7	23,9	18,6	23,7	23,3	24,0	24,5	24,5	23,2	23,8	24,8	24,9	23,8*
48	8,70	24,6	23,8	25,0	15,0	24,0	15,7	23,7	16,5	23,5	22,7	23,8	24,05	24,5	22,5	23,8	24,5	24,9	23,3
72	2,1	24,6	23,6	24,9	9,4	23,8	14,0	23,5	14,9	23,5	22,0	23,7	24,1	24,1	22,3	23,7	24,1	24,7	22,9
96	0,1	24,6	23,4	24,9	5,4	23,8	12,9	23,4	13,7	23,4	21,5	23,7	23,1	23,9	22,2	23,7	23,7	24,7	22,4
120	—	—	—	—	1,0	23,6	12,1	23,2	12,8	23,3	21,0	23,6	22,7	23,7	22,1	23,7	23,4	24,7	22,0
144	—	—	—	—	0,25	23,3	11,6	23,1	12,1	23,2	20,5	23,5	21,9	23,5	22,0	23,7	23,3	24,7	21,7

Jak wynika z powyższego zestawienia, reakcje utlenienia kwasu mrówkowego przyspiesza obecność różnych węgli, których wpływ zaznacza się jednak w różnym stopniu. Najlepszym katalizatorem w tym zakresie jest węgiel kamienny, koks z brykietów i węgiel adsorpcyjny. Ten ostatni, jak również i węgiel leczniczy, działają w mniejszym stopniu, natomiast sadza angielska, węgiel drzewny i węgiel z krwi pozostają bez wpływu, a węgiel bukowy działa nawet nieco stabilizująco w układzie HCOOH/H₂O₂. We wszystkich przypadkach zaznacza się stosunkowo słaba sorpcja kwasu mrówkowego przez poszczególne węgle, tak że z tej strony układ jest mniej skomplikowany niż poprzedni, obejmujący indygoкармін/H₂O₂.

Jest rzeczą prawdopodobną, że zdolności katalityczne poszczególnych węgli w peroksydatywnym utlenianiu kwasu mrówkowego należy sprowadzić do zawartego w popiele żelaza. Jak wykazały nasze dawniejsze badania, wodorotlenek żelazowy oraz inne związki żelazowe, jak np. roztwory (zhydrolizowanych) soli żelazowych, przyspieszają skutecznie powyższą reakcję, w której biorą udział rodniki HO i HO₂ powstałe w bieżącym układzie redukcjo-oksydacyjnym, w którym akceptorem końcowym jest zdeformowana cząsteczka wody utlenionej HOH, zaś kwas mrówkowy ulega odwodorowa-

O
niu. Reakcja katalityczna przebiega jakby w rytmie wahadłowym, polegającym w rezultacie na rezonansie elektronowym.¹⁶⁾

Zawartość popiołu i żelaza w badanych węglach przedstawia się następująco:

T a b l i c a V

Zawartość popiołu i żelaza w węglach, które polane są w kolejności ich stopnia działania peroksydatywnego w układzie HCOOH/H₂O₂.

Nazwa węgla	% popiołu	% żelaza
węgiel kamienny	9,14	0,27
koks z brykietów	14,85	0,66
węgiel adsorp. aktyw.	1,70	0,36
węgiel leczniczy	17,63	0,28
sadza angielska	0,40	0,04
węgiel drzewny	5,23	0,13
węgiel z krwi	3,92	0,06
węgiel bukowy	1,05	0,04
grafit	2,60	0,12

Istnieje więc pewna zależność zawartości żelaza i własności katalitycznych węgla w układzie HCOOH/H₂O₂, jakkolwiek zaznaczają się też pewne odchylenia w tym szeregu. Należy przypuszczać, że prócz żelaza jeszcze inne składniki popiołu, jak wapń i magnez mogą mieć duży wpływ jako aktywatory, które poważnie zwiększają zdolności katalityczne związków żelazowych na zasadzie katalizy wielopoziomowej-stopniowanej^{16) 17)}. Wreszcie i sama substancja węglowa jak i jej stopień rozdrobnienia wpływają zapewne na konstrukcję katalizatora w całości i spełniają zadanie tzw. nośnika, z którym związane są właściwe substancje katalizujące. Taki nośnik może mieć niekiedy wpływ decydujący, nadając katalizatorowi jego właściwe oblicze. Podobne przypadki znane są u fermentów zawierających tę samą grupę czynną (prostetyczną), a jednak działających odmiennie, ponieważ grupa prostetyczna złączona jest z innym nośnikiem (apofermentem) białkowym. Na tym

polega np. różnica między fermentami katalazą i peroksydazą.¹⁸⁾ Podobna specyficzność zaznacza się też u węgla w ich roli jako katalizatorów redukcyjno-oksydacyjnych, co najlepiej obrazuje poniżej podane zestawienie (str. 383).

Poszczególne węgle zachowują się jako katalizatory indywidualnie. I tak w działaniu katalitycznym (w rozkładzie H_2O_2) węgiel z krwi jest najskuteczniejszy. Podobnie zachowuje się on w układzie indygokarmin/ H_2O_2 , gdzie zaznacza się poza tym jeszcze silna adsorpcja barwnika. W przypadku peroksydatywnego utlenienia kwasu mrówkowego działa natomiast słabo. Podobnie, jakkolwiek nie tak zdecydowanie, zachowuje się sadza angielska. Węgiel kamienny jest dobrym katalizatorem obojnaczym, grafit¹⁹⁾ zaś jest jako katalizator bierny, co prawdopodobnie pozostaje w pewnym związku z jego dobrze zorganizowaną budową przestrzenną. Jedynie adsorpcja indygokarminu zaznacza się w małym stopniu. Węgiel drzewny zachowuje się podobnie jak grafit z tą różnicą, że nie jest on zupełnie bierny w rozkładzie wody utlenionej. Natomiast

kowego, tym bardziej, że układ $HCOOH/H_2O_2$, z powodu nieznacznej adsorpcji kwasu przez węgiel, nie jest komplikowany jak w przypadku indygokarminu.

Reasumując wyniki powyższych badań pragnąłbym zaznaczyć, że miały one charakter badań wstępnych i orientacyjnych. Chodziło bowiem o stwierdzenie, czy badanie węgla jako katalizatorów indywidualnych jest celowe i słuszne. Uważam, że przede wszystkim własności katalityczne węgla o charakterze katalizatorów **peroksydatywnych** można by uznać za jedną z ich cech charakterystycznych, podobnie jak temperaturę zapłonu lub zdolności gazotwórcze. Jest rzeczą prawdopodobną, że zdolność katalityczna przenoszenia tlenu pozostaje w pewnej zależności od temperatury zapłonu. Zagadnienie to wymagałoby jednak obszerniejszych badań opartych na obfitym i odpowiednim materiale doświadczalnym. Według W. Świętosławskiego, B. Rogi i M. Chorążego²⁰⁾ temperatura zapłonu węgla kamiennego zdaje się być na ogół niższa od temperatury zapłonu węgla

T a b l i c a VI
Katalityczne własności węgla.

Sprawność katalizatorów jest podana w cyfrach. Nr. 1 oznacza najwyższy stopień działania katalitycznego, „0” oznacza bierność.

Własności katalityczne	węgiel z krwi	sadza ang.	węgiel kam.	koks z bryk.	węgiel drzew.	grafit	węgiel adsorpc. aktyw.	węgiel leczn.	węgiel buk.
w rozkładzie H_2O_2	1	2	3	4	5	0	—	—	—
w peroksydatywnym utlenianiu kwasu mrówkowego	0	5	1	2	0	0	3	4	0
w peroksydatywnym utlenianiu indygo-karminu	1	2	5	0	0	0	4	3	—
adsorpcja indygokarminu	1	2	6	5	4	4	3	3	—

koks działa peroksydatywnie wyłącznie wobec kwasu mrówkowego. Adsorpcja kwasu jest słaba w przypadku wszystkich węgla.

Wydaje się, że zdolności katalityczne węgla należy przede wszystkim oceniać w ich roli, jako katalizatorów przyspieszających reakcje utleniania, a dobrym przykładem w tym zakresie jest tu peroksydatywne utlenianie kwasu mrów-

drzewnego, co istotnie zgadzałoby się z większymi zdolnościami katalitycznymi pierwszego. Druga sprawa, która w tym zestawieniu zdaje się być godna uwagi, dotyczy własności gazotwórczych węgla. Jak wiadomo, w suchej destylacji węgla i innych paliw. potrzebna jest pewna ilość tlenu, gdy chodzi o otrzymanie gazu palnego. Zapotrzebowanie tlenu w tym zakresie

jest dla każdego paliwa indywidualne.²¹⁾ Możliwym jest, że zdolności tlenoprzenośne węgla wpływają w pewnym stopniu na powyższy proces.

W powyższych badaniach brali udział Leon Żynda i Antoni Gniot.

Summary

Catalytic properties of various coals (stone coal, coke from briquettes, charcoal, beech - charcoal, activated adsorption carbon, medical carbon, blood charcoal, English soot and graphite) in the following reactions have been examined: decomposition of hydrogen peroxide (I), peroxidative oxidation of indigo carmine (II), formic acid (III), and benzidine (IV). Different coals show different catalytic properties. The reaction (IV) takes place only in the presence of activated adsorption carbon and medical carbon. The effect of blood charcoal is negligible, The reaction (I) (at 20°C) proceeds best in the presence of blood charcoal and soot. The reaction (II) (at 20°C) is generally very slow; it is accompanied by the adsorption of the dyestuff. The reaction (III) (at 37°C) proceeds best in the presence of stone coal, adsorption carbon and coke from briquettes. Coke from briquettes has no influence upon oxidation of indigo carmine while blood charcoal has the opposite effect. Graphite is inactive as a catalyst in all the above reactions. The reaction (I) is a first order reaction, the reaction (III) only partially.

Peroxidative properties of coals especially in $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ system depend upon the presence of iron and other elements (calcium, magnesium) in the coal. The above elements act as activators, carbon being a carrier.

In the above mentioned catalytic reactions occurring in the nonhomogeneous system on the basis of multilevelled graduated catalysis, the deformed molecule of hydrogen peroxide HOH is definitely an oxidizer and

O

a final acceptor, while other substances undergo dehydrogenation. The HO and HO_2 radicals participate in the self repeating reaction which may be explained by an electronic resonance.

Literatura

1. Por. poprzednie komunikaty: A. Krause, „Inponujące liczby“, Problemy, nr 8 (1950); A. Krause, „Katalityczne własności rdzy“, Przemysł Chemiczny, 6 (1950).
2. Por. A. Krause, Przegląd Chem. VI, Nr 5 — 6, 133 (1948).
3. G. Lemoine, Compt. rend. 144, 357 (1907).
4. G. Mazzadrol i E. Vareton, Annali chim. appl. 19, 415 (1929).
5. W. N. Wright i E. K. Rideal, Trans. Faraday Soc. 24, 530 (1928).
6. K. Skumburdis, Koll. Ztschr. 55, 156 (1931).
7. O. Warburg i W. Brefeld, Biochem. Ztschr. 145, 461 (1924); G. M. Schwab, Handb. d. Katalyse, III Biokatalyse, Wiedeń (1941).
8. W. Schlenk, Lieb. Ann. 363, 309 (1908).
9. Por. F. Haurowitz, Fortschritte d. Biochemie III, Drezno i Lipsk (1938); Th. Bersin, Kurzes Lehrb. d. Enzymologie, Lipsk (1939).
10. Por. np. E. Merck, Organische Metallreagenzien. Prace dypl. Zakładu Chem. Nieorg. U. P. (1945—49).
11. A. Krause, Przemysł Chem. (w druku).
12. A. Krause i M. Gawrychowa, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 439 (1937); A. Krause, Roczniki Chem. 19, 365 (1939).
13. A. Krause i A. Polański, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1763 (1938); A. Krause, Roczniki Chem. 19, 365 (1939).
14. Prace dypl. Zakł. Chem. Nieorg. U. P. (1938 — 1947).
15. A. Krause i S. Granieczny, wyniki dotąd nieopublikowane.
16. A. Krause, Pozn. Tow. Przyj. Nauk. Prace Kom. Mat. Przyr. A, V, 3, str. 163 (1948).
17. A. Krause, L. Kwintkiewiczówna, A. Grochowska i Z. Trzeciakowski, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 161 (1939); A. Krause i A. Sobota, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1296 (1938); A. Krause, Wiadom. Chem. 17 (5), 97 (1948).
18. Por. Th. Bersin, Kurzes Lehrb. d. Enzymologie, Lipsk (1939).
19. D. Stabrowska-Aniołowa, Rozpr. dokt. Poznań (1949).
20. W. Świątosławski i B. Roga, Przemysł Chem. 12, str. 18 (1928); W. Świątosławski i M. Choraży, Przemysł Chem. 12, 31 (1928).
21. Por. np. C. C. Wright i L. L. Newman. Chem. Eng. 54, 114 (1947); D. M. Rutkowski, W. G. Markowicz i B. A. Kosakowa, Żurnal Prikladn. Chem. 19, 1381 (1946); por. też Matignon i Séon, Compt. rend. 198, 1649 (1934).

Oznaczanie litu, potasu i sodu metodą płomieniowo — fotometryczną

W. Wolfram i T. Stańczuk

Streszczenie

W artykule omówione są metody oznaczania sodu, potasu i litu metodą płomieniowo-fotometryczną.

I. Ogólne zasady oznaczania metodą fotometryczną

Atomy alkaliów mogą być pobudzone do wysyłania charakterystycznego dla nich widma

emisyjnego w stosunkowo niskiej temperaturze (np. w płomieniu palnika gazowego). W temperaturze tej widmo emisyjne składa się z niewielu linii charakterystycznych dla danego potasowca, umieszczonych na bardzo słabo zarysowanym tle widm pasmowych pary wodnej i innych produktów spalania się gazów w palniku.

W analizie fotometrycznej wyodrębnia się promieniowanie o określonej długości fali najczęściej za pomocą filtrów lub monochromatorów. Natężenie jego jest miarą ilości oznaczanego pierwiastka w próbce. Nie zawsze może do tego służyć widmowa linia najjaśniejsza, choć jest to ze względu na czułość i dokładność metody najbardziej wskazane. W przypadku, gdy linia taka leży zbyt blisko linii emitowanych przez inny pierwiastek i nie da się przez filtry oddzielić musimy z niej zrezygnować, obecność bowiem pierwiastka wysyłającego promienie o zbliżonej długości fali będzie wpływała na oznaczenie ilości pierwiastka badanego. Wpływ obcego promieniowania będzie tym większy im mniej dokładnie wyodrębnimy promieniowanie mierzone. Gdybyśmy zastosowali do wyodrębnienia promieniowania spektrograf lub monochromator, moglibyśmy tak dalece zacieśnić granice obszaru wyodrębnionej części widma, że wpływ innych linii zostałby wyeliminowany. Jednak natężenie promieniowania tak wydzielonej wiązki jest bardzo małe i pomiar jego jest stosunkowo skomplikowany i trudny. Wiązkę o dużo większym natężeniu, choć nie tak dokładnie monochromatyczną, możemy uzyskać przez zastosowanie filtrów. Ten stosunkowo prosty sposób wyodrębniania światła o żądanej długości fali daje wówczas dobre wyniki, gdy długości fali linii widmowych emitowanych przez pierwiastki zawarte w próbce dość są od siebie różne. Najlepszy bowiem filtr czy zespół filtrów przepuszcza zawsze promieniowanie o różnych długościach fali obejmujących większy lub mniejszy obszar widma. Filtr jest dobrze dobrany, gdy w obszarze przez niego przepuszczanym znajduje się promieniowanie tylko jednego z oznaczanych obok siebie pierwiastków. Z badań licznych autorów wynika, że do oznaczania fotometrycznego litu, potasu i sodu najlepiej jest posługiwać się następującymi długościami fal: dla litu $6707,9 \text{ \AA}$, dla potasu $7664,9 - 7699,0 \text{ \AA}$ i dla sodu $5890 - 5895,9 \text{ \AA}$ lub $5682 - 5688,3 \text{ \AA}$.

Natężenie promieniowania emitowanego przez termicznie pobudzone atomy metalu jest zależne od temperatury i od ilości substancji emitującej (w przypadku, gdy wprowadzamy do płomienia nie czysty metal, lecz jego sole za-

leży również i od charakteru towarzyszącego mu anionu).

Urządzenie, w którym pobudza się badaną substancję do świecenia, musi odpowiadać następującym warunkom:

- 1) Wielkość i temperatura płomienia powinny być możliwie stałe.
- 2) Substancję badaną należy doprowadzać do płomienia równomiernie i w formie jak najbardziej rozdrobnionej, aby rozpylona substancja była rozmieszczona w płomieniu możliwie równomiernie.

Celem spełnienia pierwszego warunku należy zredukować do minimum wahania ciśnienia gazu i powietrza dostarczanego do palnika. Odpowiednie skonstruowanie rozpylacza może uczynić zadość drugiemu warunkowi. Z kolei należy dobrać odpowiedni filtr lub zespół filtrów, któryby wyodrębniał promieniowanie tylko jednego z badanych pierwiastków.

Ostatnim wreszcie problemem w konstrukcji aparatury jest urządzenie do pomiaru natężenia światła. Stosuje się tu fotokomórki działające na zasadzie tak zwanego efektu fotoelektrycznego (komórki z warstwą metalu alkalicznego próżniowe lub wypełnione gazem szlachetnym) bądź fotoogniwa (np. komórki selenowe, siarko - srebrowe itp.). Przy użyciu komórek pierwszego rodzaju natężenie prądu jest bardzo słabe i należy je odpowiednio wzmocnić. Początkowo, gdy nie umiano budować wzmacniaczy o niezmiennym współczynniku wzmocnienia, mierzono prąd fotoelektryczny z pomocą bardzo czułych galwanometrów ($5 \cdot 10^{-9}$ Amp.), lub też metodą statyczną z pomocą czułego elektrometru (np. elektrometru Wulfa lub Lindemanna). Obecnie wynalezienie wzmacniaczy kaskadowych pozwoli zastosować je do pomiaru słabych efektów świetlnych. Schematy odpowiednich połączeń można znaleźć w obszerniejszych podręcznikach fizyki doświadczalnej.

II. Omówienie zebranego materiału dokumentacyjnego

Rozwój metody płomieniowo-fotometrycznej do oznaczania alkaliów polega na ulepszeniu podstawowych części aparatury:

1) palnika i rozpylacza, 2) filtrów i urządzeń optycznych, 3) fotokomórek i urządzeń elektrycznych.

Starano się również podwyższyć dokładność wyników przez modyfikację samej metody pomiarów przez zastosowanie tak zwanego wzorca (standartu) wewnętrznego. Metoda ta polega na porównaniu natężenia promieniowania emitowanego przez badany pierwiastek (sód lub potas) z substancją wzorcową (sole litu) umyślnie wprowadzoną w znanej ilości do badanej próbki. Wiele błędów pomiaru, spowodowanych wahaniami w ciśnieniu gazu i obecnością obcych anionów i kationów w ten sposób się kompensuje.

Podstawową pracą dla fotometrycznej analizy płomieniowej jest książka H.G. Lundegardha p.t. „Die Quantitative Spektralanalyse der Elemente“, wydana przez Gustawa Fischera w Jenie w 1937 roku.

W podanym spisie literatury znajdują się prace, które metodę oznaczania potasowców opierają na następujących zasadach:

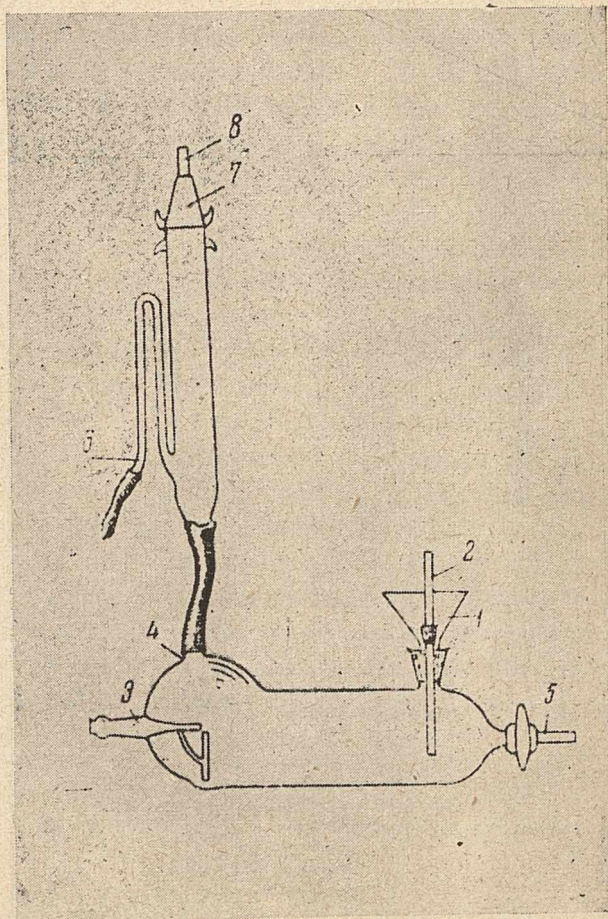
- 1) zastosowanie płomienia gazu świetlnego lub acetylenowego do pobudzenia atomów do świecenia,
- 2) wyodrębnienie promieniowania o żądanej długości fali za pomocą filtru lub zespołu filtrów,
- 3) zastosowania do pomiarów natężenia promieniowania fotokomórki i przyrządu pomiarowego elektrycznego.

Celem szybszego zorientowania się w zebranym materiale dokumentacyjnym omówimy go nie według autorów i ogłoszonych prac, lecz według najważniejszych części aparatury i skończymy omówienie na zaletach i wadach metody oraz możliwościach jej zastosowania.

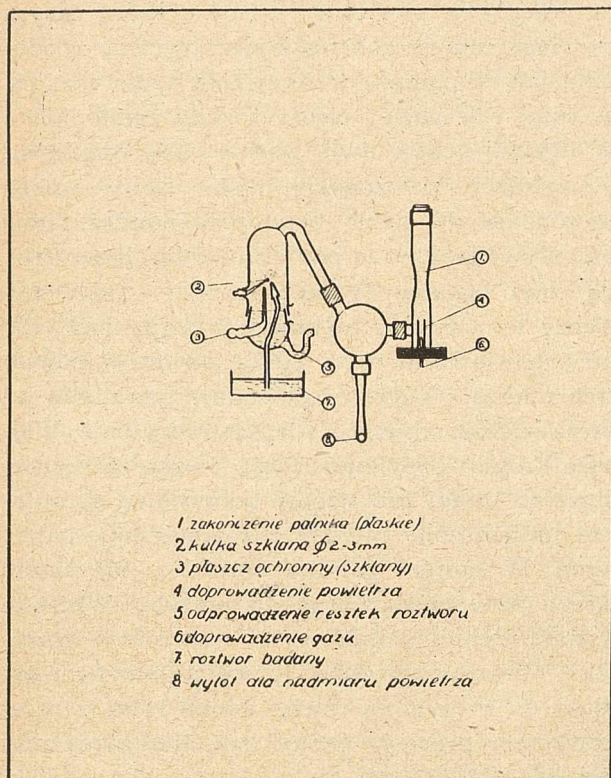
1) Palnik i rozpylacz

Na rysunkach 1, 2, 3, 4, 5 i 6 widzimy kilka wybranych szkiców urządzenia rozpylającego badaną substancję i sposób doprowadzenia jej do palnika. W budowie rozpylacza cieczy wykorzystuje się podciśnienie, które powstaje u wylotu wąskiej rurki przy przepływie gazu lub cieczy. W jednej grupie rozpylaczy rurka, któ-

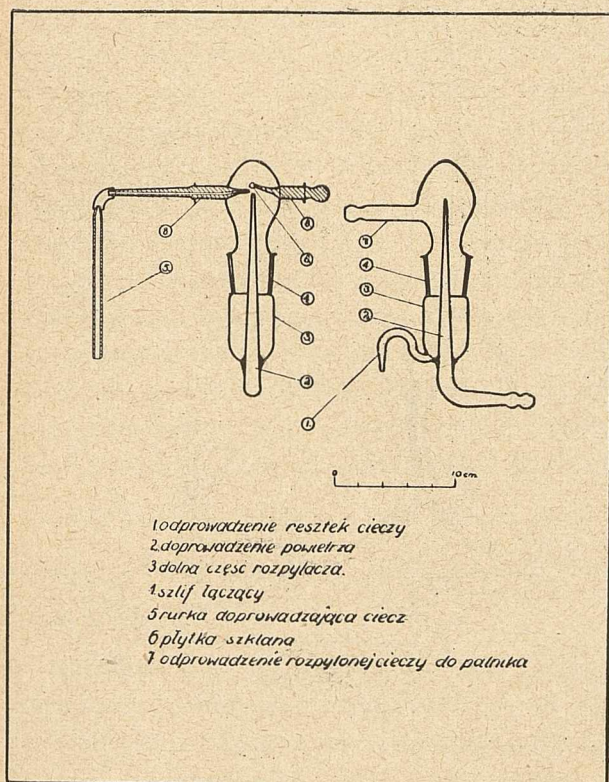
rá przepływa powietrze, i rurka, którą zasysa się ciecz, umieszczone są koncentrycznie, (podobnie jak w pompce wodnej z tą tylko różnicą, że tutaj role gazu i cieczy zostały zamienione). W drugiej grupie dwie wąskie rurki kapilarne o wylotach położonych blisko siebie umieszczone są do siebie prostopadle; przez jedną przepływa powietrze pod ciśnieniem, przez drugą ciecz badaną. W celu lepszego rozpylenia cieczy umieszczają niektórzy autorzy nad rurką z powietrzem małą kulkę, strumień powietrza uderza o kulkę co powoduje powstanie jeszcze większych wirów i lepsze rozpylenie. Większe krople rozpylonej cieczy można zatrzymać stosując mniej lub więcej pomysłowe skraplacze umieszczone między rozpylaczem a palnikiem. W samym palniku umieszcza się często siatki platynowe i nasadki z platyny. Wreszcie kształt wylotu palnika może być różny. Wszystkie opisane rozpylacze (z wyjątkiem jednego) służą do rozpylania cieczy. Jedna tylko z referowanych prac (1) podaje rysunek rozpylacza dla ciał stałych (rys. 6).



Rys. 1.

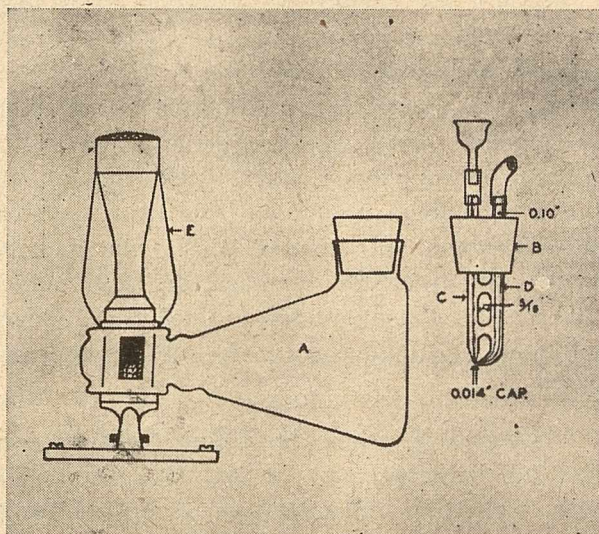


Rys. 2.



Rys. 3.

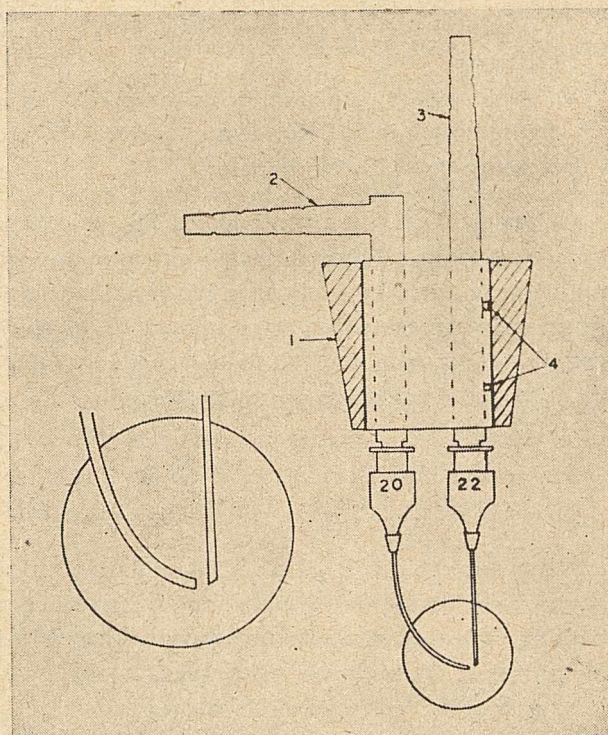
W ostatniej pracy Russanowa i współpracowników (11) opisany jest prosty rozpylacz dobrze przystosowany do seryjnych analiz (rys. 1).



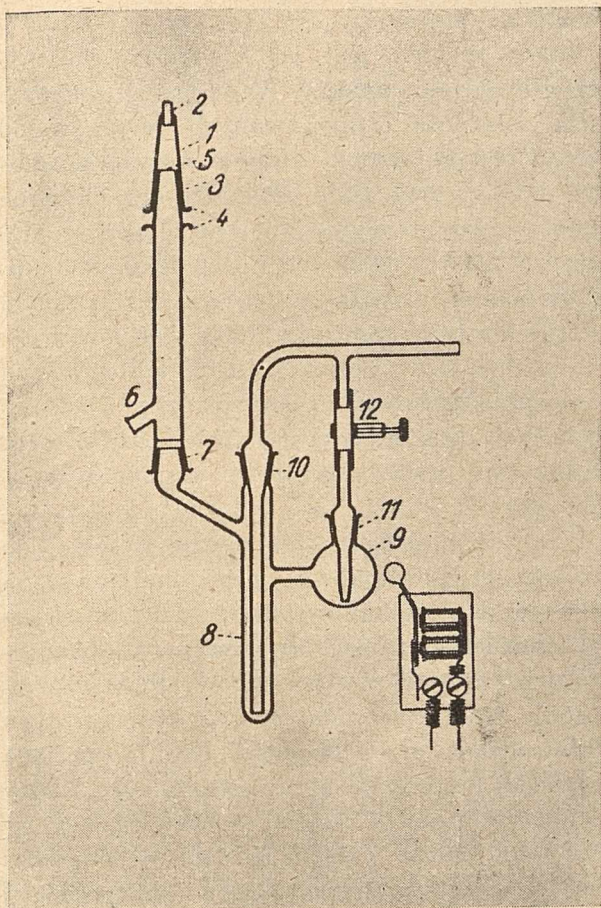
Rys. 4.

2) Filtry i urządzenia optyczne

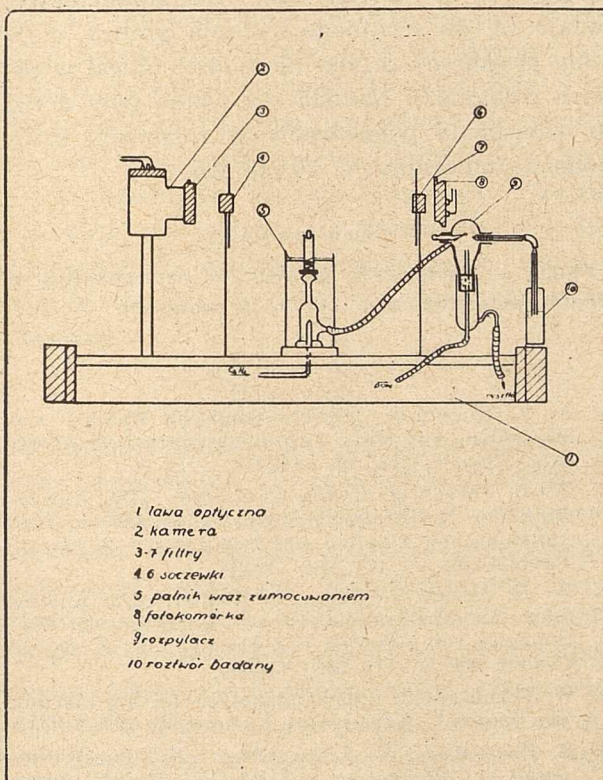
Filtry używane są różne. W pracach niemieckich używano filtrów Schotta (dla potasu RG 5, RG 9, BG 17, BG 19, RG 8 i BG 3, dla sodu VG 1) — dla litu można użyć filtru sporządzo-



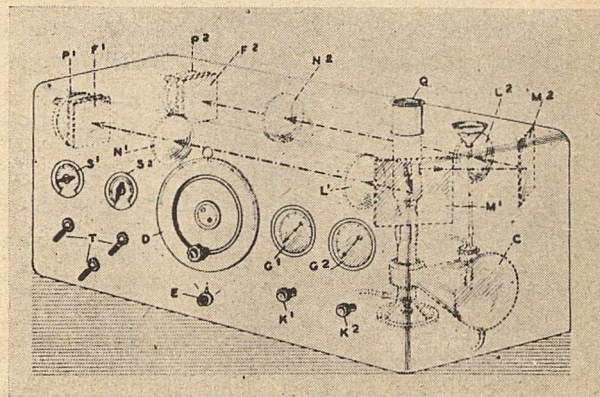
Rys. 5.



Rys. 6



Rys. 7.



Rys. 8.

nego z roztworu wodnego zawierającego 0,14% „Coccin”, 0,0014% Dahliaviolett i 0,7% kryształicznego siarczanu miedzi (T. Török, Z. f. Anal. Chem. 117, 29, (1939).

W pracach amerykańskich stosowane są filtry produkcji amerykańskiej dla sodu 3482 i 9780 H. R. (Lautern Shade Yellow + Colorimeter Blue Green), dla potasu 5850 + 2404 (Blue Purple Ultra + H. R. Dark Red I.R.Ch.), dla litu 2404 + stężony roztwór HCl + CuCl₂.

Autorzy angielscy stosują filtry: dla sodu OY I Chance orange i Ilford blue 803, dla potasu Ilford Nr 604.

Miedzy palnikiem a komórką umieszczają niektórzy autorzy (6, 7, 10) system optyczny dla uczynienia badanej wiązki światła równoległą (rys. 7 i 8). W niektórych schematach stosowano system optyczny i dwie fotokomórki. Szczegóły zawarte są w pracach Barnesa (6 i 7), który wprowadził metodę wzorca wewnętrznego, Domingo i Klyna (10) oraz Russanowa (11). W dwóch ostatnich pracach do oznaczania sodu i potasu używa się różnych fotokomórek. Ciekawe i proste urządzenie do pomiaru natężenia promieniowania podaje Russanow (11) (rys. 9). Unika on kosztownego i skomplikowanego systemu optycznego, umieszczając fotokomórki blisko płomienia palnika; przed wpływami termicznymi chronią fotokomórki płaskorównoległe kiuwety chłodzone wodą.

3) Fotokomórki i elektryczne urządzenia pomiarowe

W pracach referowanych używano komórek selenowych, siarko-srebrowych i cezowych. Do pomiaru prądu w fotokomórkach służyły

czułe galwanometry lub elektrometry; w niektórych pracach stosowano wzmocnienie prądu z pomocą wzmacniaczy lampowych. Schematy połączeń znajdują się w pracach podanych w spisie literatury. Ostatnie badania I. Iljinej (12) nad fotokomórką siarko-srebrową wykazały, że nadaje się ona specjalnie dobrze do oznaczania sodu, gdyż wykazuje maksimum czułości dla λ między 7.000-9.000 Å.

III. Możliwości zastosowania metody, jej zalety i wady

Stosować można metodę do roztworów o zawartości od 1 do 100 mg potasowca na litr roztworu. Liczby te podają tylko rząd wielkości stężenia. Dane poszczególnych autorów często różnią się pomiędzy sobą. Pochodzi to w głównej mierze stąd, że jedni autorzy trzymają się zakresów stężeń, w których promieniowanie jest proporcjonalne do stężenia substancji (np. Jansen (2 i 3), drudzy nie ograniczali się do tego

zakresu i kalibrowali aparaturę dla większej rozpiętości stężenia.

Zaletą metody jest jej szybkość i łatwość przeprowadzenia analizy. Wadą jest stosunkowo duża zależność otrzymywanych wyników od składu badanej próbki. Prawie wszystkie aniony i kationy oraz wiele substancji organicznych mają wpływ na wynik analizy. Obecność niektórych bardzo drobnych ilości domieszek obciąża pomiar poważnym błędem dochodzącym do kilkunastu procent (np. kwas fosforowy).

Zapamiętanie poszczególnych autorów na stosowność metody są bardzo różne. Obok pochlebnych ocen spotyka się uwagi bardzo sceptyczne (np. praca Parksa i współpracowników (9)).

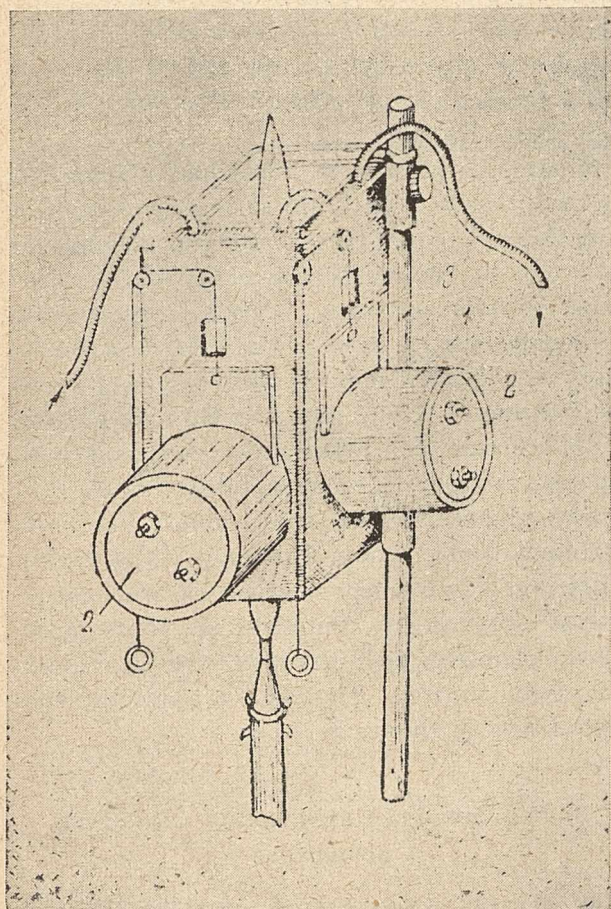
W każdym razie metodę można stosować do próbek o stosunkowo nieskomplikowanym składzie, a przy kalibrowaniu aparatury należy uwzględnić zawartość substancji towarzyszących, przygotowując odpowiednie wzorce. Wydaje się, że metoda wzorca wewnętrznego wprowadzona przez Barnes'a (6 i 7) posiada najwięcej danych do eliminowania tego rodzaju błędów. Analizą błędów metody zajmuje się specjalnie Parks i współpracownicy (9). Barnes (7) w ostatniej swej pracy też poświęcił sporo uwagi temu zagadnieniu. Konkludując, wydaje się, że metoda fotometrii płomieniowej nadaje się do seryjnego badania próbek, o ile skład przeciętny próbki nie będzie ulegał większym wahaniom. Metoda stosowana była dotąd do oznaczania potasowców w roślinach, krwi, wodach mineralnych, glebie itp.

Summary

Flame — photometric Method for determination of lithium, potassium and sodium is presented.

Literatura

1. A. K. Russanow. „Spektroskopische Analyse von Mineralien mit Hilfe Acetylenbrenners“ Z. anorg. allg. Chemie, 214, 77, (1933).
2. W. H. Jansen, J. Heyes, C. Richter. „Die Anwendung der Spektralanalyse zur Quantitativen Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien“, Z. physik. Chemie, Ab. A. 171, 268 (1934).
3. W. H. Jansen, J. Heyes, C. Richter. „Die Anwendung der Spektralanalyse zur Quantitativen Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien“ Z. physik. Chemie Ab. A. 174, 291, (1935).
4. W. Schuhknecht. „Spektralanalytische Bestimmung von Kalium“, Angewandte Chemie, 50, 299, (1937).
5. E. Rautenberg, E. Knippenberg. „Kalium Bestimmung auf flammenphotometrischen Wege“, Angewandte Chemie, 53, 477, (1940).



Rys. 9.

6. R. B. Barnes, D. Richardson, J. W. Berry, R. L. Hood. „Flame Photometry. A. Rapid Analytical Procedure“, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 605, (1945).
7. J. W. Berry, D. G. Chappel, R. B. Barnes. „Improved Method of Flame Photometry“, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 1, (1946).
8. V. Toscani. „A Modified Atomiser for the Flame Photometry“, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 19, 820, (1947).
9. T. D. Parks, H. O. Johnson, L. Lykken. „Errors in the Use of a Model 18 Perkin-Elmer Photometer for the Determination of Alkali Metals“ Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 20, 822, (1948).
10. W. R. Domingo, W. Klyne. „Photoelectric Flame Photometer“, The Biochemical Journal, 45, 400, (1949).
11. A. K. Russanow, E. W. Guzackaja, N. W. Iljasowa. „Fotometricheskij plamiennyj metod opriedielenia natria i kalia w raztworach“, Zawodzkaja Laboratoria, 16, 447, (1950).
12. A. A. Iljina. Izwestia Akademii Nauk S.S.S.R. Seria fizyceskaja, 4, 437, (1947).

Nowe badania nad antybiotykami

J. Supniewski

Streszczenie

Podano charakterystykę najważniejszych, poznanych ostatnio antybiotyków, ich pochodzenie i budowę; scharakteryzowano możliwości i skuteczność stosowania tych środków w leczeniu ludzi i zwierząt oraz stopień ich toksyczności dla wyższych organizmów.

W humusowej glebie, bogatej w szczątki organiczne, odbywa się intensywna walka o byt między różnymi gatunkami pleśni, grzybów i bakterii. Drobnoustroje te odgrywają zasadniczą rolę w biologicznej przeróbce znajdujących się w ziemi resztek roślinnych i zwierzęcych. Zwalczają się one wzajemnie, tworząc ciała chemiczne — antybiotyki, które hamują wzrost lub działają zabójczo na inne drobnoustroje. Dla obrony zaś przed tymi truciznami, ze strony wrogich mikroorganizmów, wytwarzają fermenty, działające na nie niszcząco. Pleśnie i bakterie, występujące w glebie, znalazły zastosowanie do wyrobu antybiotyków, używanych w leczeniu chorób zakaźnych ludzi i zwierząt.

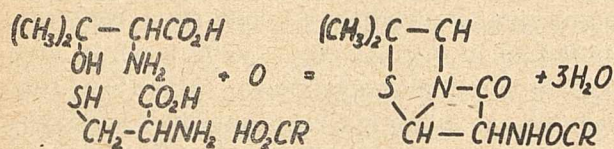
Penicyliny

Penicyliny wytwarzane są przez pędzlaki z grupy *Penicillium chrysogenum*. Z wyjściowych naturalnych szczepów *Penicillium notatum* i *Pen. chrysogenum*, pod wpływem energii promienistej (promieni póżafioletowych, promieni X i promieni radu) otrzymano nowe odmiany mutacyjne pleśni, wytwarzające dużo penicylin. Ulepszono i przyspieszono ekstrakcję penicylin z zakwaszonych pożywek, co w rezultacie spowodowało wydatną niżkę ceny tego zasadniczego leku.

Handlowa penicylina zawierała zwykle odmiany G, K, X, F i dwuhydro-F. Nie wszystkie z tych penicylin były równorzędne pod względem leczniczym. Penicylina K, choć silna bakterio- statycznie *in vitro* (1 mg — 2300 j. o.), *in vivo* okazała się mało wartościowa. Albowiem roz- pada się ona łatwo w ciele człowieka i jest szyb- ko wydalana z moczem. Penicylina X działa słabo bakterio- statycznie (1 mg — 900 j. o.). Leczni- czo najlepiej działa penicylina G (1 mg — 1667 j. o.), obecnie głównie stosowana w terapii cho- rób zakaźnych. Penicylina dwuhydro-F (n-Amy- lopenicylina, 1 mg — 1500 j. o.) produkowana jest też przez niektóre *Aspergilli* (*Asp. gigan- teus*, *Asp. flavus*). Pleśnie syntetyzują penicy- liny z aminokwasów, najłatwiej z kwasu α -ami- no- β -hydroksy-izowalerianowego i z seryny, przy współdziałaniu fermentów oksydacyjnych. Rolę kofermentu oksydacyjnego w tej syntezie spełnia tak zwana penicylina B, flawonukleo- tyd, zawierający riboflawinę. Z tychże amino- kwasów wobec kwasu fenylooctowego, (lub ciał z których ten kwas łatwo powstaje, jak β -feny- loetylamina, amid fenylooctowy, dwupeptydy fenylooctowe), tworzy się penicylina benzylowa- G. Dodając do pożywek, na których hodujemy *Penicillium notatum*, fenylooctan sodowy lub fenyloetylaminę, zwiększamy wybitnie ilość po- wstałej penicyliny G. Metoda ta znalazła zasto- sowanie w wyrobie czystej, krystalicznej peni- cyliny G na skalę techniczną. Dodatek kwasu p-oksyfenlooctowego wzmaga produkcję pe- nicyliny X, kwas kapronowy zwiększa wytwa- rzanie się penicyliny dwuhydro-F (amylopeni- cyliny), kwas kaprylowy — penicyliny K, a kwas 2-pentenylokarbonowy wpływa na wzrost ilości penicyliny F.

Dodatek obcych, niespotykanych w przyrodzie kwasów, prowadzi do tworzenia się nowych nieznanych penicylin, często obdarzonych innymi własnościami bakteriostatycznymi i inną toksycznością dla zwierząt.

Kwas n-butylomerkaptooctowy, dodany do pożywki, na której rośnie pędzlak, powoduje powstanie w niej nowej n-butylomerkaptacetopenicyliny, po podaniu doleńdźwiowym nietoksycznej dla zwierząt i bardzo czynnej bakteriostatycznie (1 mg — 3400 j. o.). Postępując analogicznie otrzymano wiele innych nowych penicylin, które prawdopodobnie znajdują zastosowanie w leczeniu określonych chorób zakaźnych. Wyjątkowo silnie bakteriostatycznie działa penicylina, zawierająca grupę kwasu paraoksy-2-6-dwujodofenyloctowego.



$R = C_6H_5CH_2-$	Penicylina G
$= p-OHC_6H_4CH_2-$	" X
$= C_2H_5CH=CHCH_2-$	" F
$= CH_3(CH_2)_6-$	" K
$= CH_3(CH_2)_4-$	" diwuhydroksy
$= CH_3(CH_2)_3SCH_2-$	" nienaturalna

Penicylinę G otrzymano syntetycznie z wydajnością wykluczającą opłacalność jej wyrobu w skali technicznej.

Antybakteryjne własności penicylin związane są z obecnością w nich grupy laktamowej (N-OC). Grupa ta łatwo rozszczepia się wobec wody już w temperaturze pokojowej; roztwory wodne tracą więc swe bakteriostatyczne własności już w tej temperaturze.

Penicyliny hamują podział i wzrost wielu bakterii, a w pierwszym rzędzie drobnoustrojów bogatych w nukleoproteidy, barwiących się metodą Grama.

Penicyliny zdają się hamować syntezę nukleozydów bakteryjnych. Bakterie przyzwyczajają się do działania penicyliny i tworzą, drogą mutacji, szczepy odporne na nią. Zwierzęta zakażone tymi szczepami giną, mimo leczenia penicyliną.

Wadą leczenia penicyliną jest szybkość, z jaką lek ten wydalany jest z ustroju, przez nerki do moczu. Wodne roztwory leku należy wstrzykiwać co 3—4 godziny, aby utrzymać we krwi poziom penicyliny, wywierający lecznicze działanie. Obecnie w leczeniu używane są głównie krystaliczne sole: sodowa, potasowa i wapniowa penicyliny G, odznaczającej się względną trwałością.

Penicylina ta tworzy z licznymi aminami sole trudno rozpuszczalne w wodzie. Sole te, podane domięśniowo w emulsji olejowej, z dodatkiem stearynianu glinowego w charakterze emulgatora, wysysają się wolno i powodują długotrwałe nasycenie ustroju penicyliną, dostateczne do zwalczania zakażeń. Emulsje te możemy więc podawać rzadziej — raz na kilkanaście godzin. W tym celu stosowana jest sól penicyliny G z prokainą i (rzadziej używana) jej sól z 1-efedryną.

Większość penicylin jest wydalana do moczu przez nabłonki kanalików krętych nerek. Hamując na to wydalanie wpływa karonamid $p-C_6H_5CH_2SO_2C_6H_4CO_2H$, który powoduje zwiększenie poziomu penicyliny we krwi i powolniejszy spadek tego poziomu. Lek ten stosowany jest doustnie wraz z penicyliną, podawaną domięśniowo, w ciężkich schorzeniach septycznych, gdzie chodzi o długotrwałe utrzymanie wysokich poziomów penicyliny we krwi np. w zapaleniach wsierdza. Karonamid umożliwia też oszczędniejsze stosowanie penicyliny.

Penicylina G, podana doustnie z wodorotlenkiem glinowym, który odkwasza sok żołądkowy, wysysa się w jelitach i wywiera działanie lecznicze w zakażeniach, a nawet działa prewencyjnie w wielu chorobach zakaźnych, np. w rzeżączce lub w tężcu.

Penicylina jest lekiem nietoksycznym dla ludzi. Niekiedy wywołuje ona pokrzywkę i obrzęki, a więc objawy alergiczne, które leczą się dobrze środkami przeciwhistaminowymi.

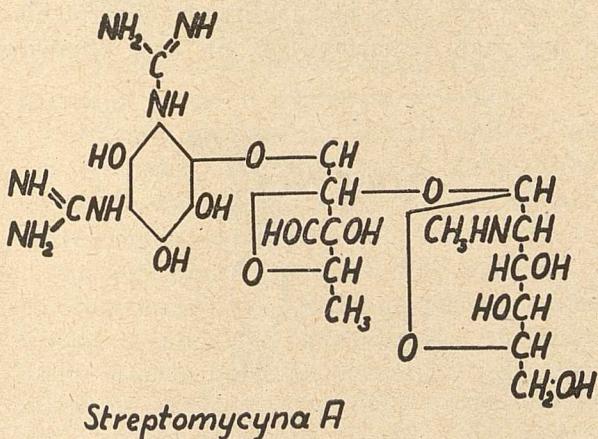
Pozycja penicyliny w leczeniu chorób zakaźnych jest ustalona. Bezsprzecznie jest ona najlepszym lekiem przeciw zakażeniom przyranym i ropnym, wywołanym przez gronkowce i paciorkowce. Jest najlepszym lekiem do zwalczania rzeżączki, daje też dobre wyniki w leczeniu płatowego zapalenia płuc, wywołanego przez pneumokoki i w leczeniu nagminnego zapalenia opon mózgowych.

Penicylina leczy promienicę, wczesną kile, a stosowana jest szczególnie w kile u ciężarnych. Leczy wówczas nie tylko matkę, lecz również i płód. Daje również dobre wyniki przy chorobach wywołanych przez *treponemy*, a więc framboezję i mal de pinto. Tyfusy powrotne, wywoływane przez *spirochety*, jak również i żółtaczki zakaźne, powodowane przez *leptospiiry* (choroba Weila) i spirylę (Sodoku) leczy się również penicyliną.

Dobre wyniki terapeutyczne otrzymujemy też przy niektórych schorzeniach, powodowanych przez duże wirusy: chorobę papuzią (*Psittacosis*), *Lymphogranuloma venereum* i *Granuloma inguinale*.

Streptomycyny

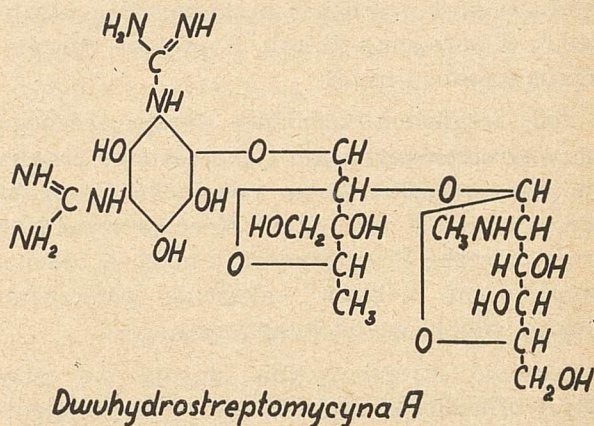
Streptomyces griseus, wyhodowany z ziemi, rosnąc na pożywkach płynnych, tworzy w nich kilka antybiotyków oraz wytwarza witaminę B₁₂. Najważniejszym z tych produktów jest streptomycyna A, która powstaje z węglowodanów. Związek ten jest pochodną dwuguanidynową mezoinozytu streptydyny, połączoną wiąza-



niem glukozydowym z biozastreptobiozaminą, która składa się ze swobodnego, rozgałęzionego cukru streptonozy i z metyloglukozaminy. Obok tej streptomycyny powstaje też streptomycyna B, która posiada większą cząsteczkę, gdyż w skład jej wchodzi jeszcze mannopyranoza. Związek ten działa bakteriobójczo słabiej niż streptomycyna A. *Streptomyces griseus* tworzy też antybiotyk-aktidion, który silnie hamuje wzrost pleśni i drożdży.

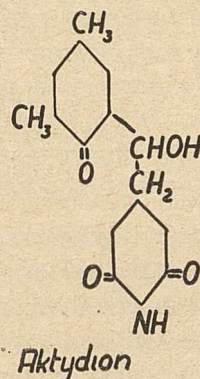
Przez redukcję katalityczną grupy aldehydowej streptonozy otrzymano ze streptomycyny dwuhydrostreptomycynę A, równie czynną bakteriostatycznie, jak ciało wyjściowe, jednak mniej toksyczną dla zwierząt.

Streptomycyna jest ciałem dość opornym na wyższe temperatury. Daje ona sole rozpuszczalne w wodzie. Do celów leczniczych używany jest krystaliczny siarczan i krystaliczna sól podwójna z chlorkiem wapniowym. Sole te podajemy domięśniowo, gdyż nie wysysają się z jelit.



Lek szybko wydala się do moczu, w dużym procencie niezmieniony. Karonamid nie hamuje tego wydalania. Streptomycyna jest lekiem toksycznym. Powoduje ona u ludzi uszkodzenia aparatu słuchowego i narządu równowagi w uchu wewnętrznym, uszkadza też nerki, wątrobę i mózg, a także łatwo wywołuje objawy alergiczne. Streptomycyna, podawana doustnie, hamuje wzrost wielu bakterii jelitowych, tworzących witaminy potrzebne dla ustroju, może więc wywoływać u ludzi objawy awitaminozy. Łatwo powoduje też tworzenie się szczepów bakteryjnych opornych.

Streptomycyna jest dopełnieniem w leczeniu penicyliną. Hamuje ona wzrost nie tylko



bakterii gramdodatnich, lecz równie i bakterii gramujemnych. Hamuje oddychanie, gdyż utrudnia utlenianie kwasu pyrogronowego — produktu bakteryjnej przemiany węglowodanowej do kwasu octowego, dwutlenku węgla i wody.

Streptomycyna utrudnia również syntezę bakteryjnych nukleoproteidów. Stosujemy ją, doustnie i domięśniowo w zakażeniach jelitowych. Domięśniowo podajemy ją też w zakażeniach dróg moczowych. Streptomycyna, wydalana z moczem, hamuje wzrost bakterii w miedniczkach nerkowych i w pęcherzu (*Bac. alcaligenes*, *B. aerogenes*, *B. coli*, *B. proteus*, *Streptococcus foecalis* i inne).

Pod względem działania terapeutycznego leczy streptomycyna nie tylko płatowe zapalenie płuc, wywołane przez pneumokoki, lecz (w odróżnieniu od penicyliny) również wywołane przez pałeczkę Friedlaendera, a także — ozaene, rinoskleromę, koklusz, zakażenia pałeczkami grypy i miękki wrzód weneryczny.

Leczenie streptomycyną stosuje się przy ostrej brucellozie, dżumie, tularemii, promienicy, nosaciznie, jednakże w kile lek ten słabo działa.

Pomyślne wyniki lecznicze otrzymano też w chorobie od ukąszeń szczurów, wywołanej przez *bacillus moniliformis* i w chorobach wirusowych: *Lymphogranuloma venereum* i *Granuloma inguinale*. Największe zastosowanie znalazła streptomycyna w leczeniu ostrej gruźlicy: w prosówce i w gruźliczym zapaleniu opon mózgowych.

Neomycyna

Ostatnio z hodowli *Streptomyces fradiae* wyhodowanych z ziemi, wyodrębniono nowe antybiotyki. Neomycyna A daje krystaliczny chlorowodorek i posiada pięć razy silniejsze działanie przeciwbakteryjne niż streptomycyna. Neomycyna B, którą otrzymano pod postacią krystalicznego siarczanu, działa antybakteryjnie nieco słabiej. Wyosobniono wreszcie fradycynę, która hamuje wzrost grzybów, drożdży i pleśni.

Neomycyna A jest trzykrotnie mniej trująca od streptomycyny, a na bakterie działa podobnie. Jest ona lekiem trwałym, nie wsysa się z jelit, nie powoduje tworzenia się bakteryjnych szczepów opornych i leczy schorzenia, wywoła-

ne przez szczepy bakterii odporne na streptomycynę.

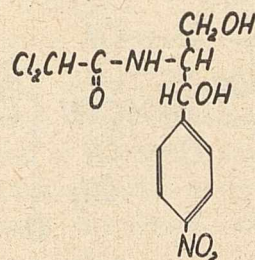
Lek ten działa na gruźlicę jak streptomycyna. Podany doustnie leczy cholere, salmonellozy i dyzenterię amebową; podany domięśniowo leczy brucellozy i wiele innych schorzeń, leczonych również przez streptomycynę.

Chloromycetyna

Z pożywek, na których rozwija się *Streptomyces venezuelae*, wyosobniono trwały krystaliczny antybiotyk chloromycetynę, hamującą wzrost wielu bakterii gramdodatnich i gramujemnych. Udało się ustalić wzór chemiczny tego leku i potwierdzić go przez syntezę. Jest on amidem kwasu dwuchlorooctowego i posiada grupę nitrową w pierścieniu benzenowym, co się nie zdarza naogół wśród biologicznych związków chemicznych. Z czterech izomerów, tylko odmiana 1 — ψ — działa silnie bakteriostatycznie.

Chloromycetyna wsysa się łatwo z jelit i jest wydalana do moczu pod postacią nieczynnego bakteriostatycznie połączenia z kwasem glukuronowym, oraz jako amina pozbawiona kwasu dwuchlorooctowego.

Środek ten, poza nieznacznymi podrażnieniami przewodu pokarmowego, nie daje objawów



zatrucia. Stosujejny go głównie doustnie. Chloromycetyna wypełnia lukę w naszej chemoterapii chorób zakaźnych. Leczy ona w ciągu paru dni tyfus brzuszny i paratyfusy, czego nie czyni żaden ze znanych leków.

Daje również dobre wyniki przy leczeniu salmonellozy, dyzenterii, cholery i innych zakażeń jelitowych, a także koklusu, dżumy, tularemii, melioidosis i brucellozy. Chloromycetyna działa też na wirusy. Szybko i radykalnie leczy różne riketsjozy, z tyfusami plamistymi na czele.

Limfogranulomatoza weneryczna i granuloma pachwinowa oraz choroba papuzia poddają się temu leczeniu, jak również choroba New Castle.

Środek ten nie tylko leczy zapalenia płuc, spowodowane przez pneumokoki i pałeczki Friedlaendera lecz równie i wirusowe zapalenie płuc (Pneumonia atypica).

Schorzenia weneryczne: kiła, wrzód weneryczny i rzeżączka szybko poddają się leczeniu chloromycetyną.

Nie stwierdzono tworzenia przez drobno-ustroje szczepów opornych na chloromycetynę.

Aureomycyna

Streptomyces aureofaciens tworzy krystaliczny antybiotyk aureomycynę, o ciężarze cząsteczkowym 508. Ciało to zawiera chlor, daje trwałe roztwory w reakcji kwaśnej, alkaliczne jej roztwory szybko tracą aktywność.

Aureomycyna działa silnie bakteriostatycznie. Hamuje ona tworzenie estrów fosforowych przez bakterie.

Aureomycyna jest bardziej trująca od chloromycetyny. Silniej drażni przewód pokarmowy, wywołuje w tkankach odczyny zapalne, nie daje jednak poważniejszych objawów zatrucia. W ustroju w dużej mierze rozpada się i jest wydalana do moczu w niedużym procencie.

Podajemy ją doustnie. Białka obniżają nieco jej własności bakteriostatyczne. Przy aeromycynie nie stwierdzono tworzenia się bakteryjnych szczepów opornych.

Aureomycyna działa silniej leczniczo niż chloromycetyna na riketsjozy, nie leczy jednak tyfusu brzuszego, paratyfusów i melioidosis. Leczy kile, framboezję, dyzenterię peizakową i zapalenia pochwy, wywołane przez wiciowca *Trichomonas vaginalis*. Działa więc niszcząco na pierwotniaki.

Pozatem leczy jeszcze: *ulcus tropicum*, chorobę Weila, sodoku (wywołana przez *Spirillum minus*), koklusz, brucellozy, zakażenia przyranne i wiele innych schorzeń bakteryjnych. Stosujemy ją też w zakażeniach jelitowych i w zakażeniach dróg moczowych.

Niektóre choroby wirusowe poddają się leczeniu aureomycynowemu, np. wirusowe zapalenie płuc, choroba papuzia, limfogranulomatoza weneryczna, granulomatoza pachwinowa, półpaśiec i opryszczka (Herpes).

Terramycyna

Ostatnio z hodowli *Streptomyces rimosus* otrzymano nowy trwały antybiotyk terramycynę. Lek ten daje krystaliczny chlorowoderek, rozpuszczalny w wodzie. Jest to ciało trwałe, wysysające się dobrze z jelit. W ustroju, w odróżnieniu od aureomycyny, rozpada się w niewielkim procencie i wydalana się do moczu. Wy różnia się też niewielką toksycznością dla zwierząt. Terramycyna działa bakteriostatycznie i leczniczo podobnie jak aureomycyna, a więc w riketsjozach i na schorzenia wirusowe, leczone aureomycyną. Leczy też brucellozy, koklusz, węglik, rzeżączkę, schorzenia dróg moczowych, dyzenterię peizakową i działa hamująco na wzrost prątków gruźliczych. Lek ten dał też dobre wyniki w płatowym zapaleniu płuc i w zakażeniach ropnych oraz w zakażeniach bez-tlenowcami.

Antybiotyki otrzymane z bakterii

Antybiotyki otrzymane z prawdziwych bakterii, są krystalicznymi polipeptydami, chemicznie zbliżonymi do toksyn bakteryjnych. Mają one względnie nieduże cząsteczki. Podane doustnie nie działają, bo zostają strawione przez fermenty żołądka i jelit. Podane dotkankowo, działają toksycznie na zwierzęta, uszkadzają nerki i inne narządy ciała. Z tego powodu znalazły one zastosowanie tylko jako leki przeciwbakteryjne zewnętrzne pod postacią inhalacji, rozpylań, przemywań, przesypek i maści.

Tyrotricyna

Wyhodowany z ziemi *Bacillus brevis* tworzy antybiotyk tyrotricynę, który jest mieszaniną dwóch krystalicznych polipeptydów. Pierwszy z nich tyrocidyna, o ciężarze cząsteczki 2500, zawiera leucynę, tryptofan i glikokol, a pewnie też i inne aminokwasy. Drugi — gramicydyna o mniejszej cząsteczce (1400) zawiera leucynę, fenyloalaninę, tyrozynę, walinę, ornitynę, prolinę oraz kwasy: asparaginowy i glutaminowy. Tyrotricyna in vitro działa zabójczo na bakterie gramdodatnie i na niektóre gramujemne. Używana jest jako lek zewnętrzny, gdyż podana podskórnie hemolizuje krwinki i uszkadza nerki.

Bacytracyna

Bacillus licheniformis, zbliżony do prątką siennego, tworzy krystaliczny polipeptyd, antybiotyk bacytracynę, w którym wykryto obecność lizyny, histydyny, cysteiny, ornityny, izoleucyny, leucyny, fenyloalaniny, hydroksyseryny oraz kwasów: glutaminowego i asparaginowego.

Antybiotyk ten hamuje wzrost licznych bakterii gramujemnych: gonokoków, meningokoków, *b. alcaligenes*, *b. aerogenes*, jak również wzrost riketsji i wirusa ospy oraz leczy kiłę i dyzenterię pełzakową. Niestety uszkadza on nerki i mózg.

Do antybiotyku tego zbliżona jest subtilina, otrzymana z hodowli prątką siennego.

Nizyna

Kwaśnienie mleka wywoływane jest najczęściej przez *Streptobacillus lactis*. Kwaśne mleko nie zawiera zazwyczaj bakterii chorobotwórczych, ponieważ wyżej wspomniany drobnoustroj tworzy krystaliczny polipeptyd-antybiotyk nizynę, niszczący wiele z tych bakterii. Nizyna działa szkodliwie na prątki Kocha, na gronkowce, paciorkowce, pneumokoki, pałeczki błonicy, na beztlenowce i na zarazki promienicy.

Polimyksyny

Różne odmiany *Bacillus polymyxa* tworzą kilka krystalicznych antybiotyków polipeptydów, tworzą też polimyksyny A, B, C i D. Typowy B *polymyxa* tworzy polimyksynę A, dającą krystaliczny, rozpuszczalny w wodzie chlorowoderek, silnie hamujący wzrost bakterii gramujemnych.

W doświadczeniach na zwierzętach stwierdzono, że związek ten leczy dżumę, tularamię, pesteurullozy, brucellozy, dyzenterię i również zakażenia, spowodowane pałeczką Friedlaendera, pałeczką ropy błękitnej i pałeczką okrężnicową. U ludzi udało się wyleczyć polimyksyną koklusz i zapalenie opon mózgowych, wywołane przez pałeczkę grypową. Lek ten powoduje jednak uszkodzenia nerek. Odmiana B. Polymyxa (*B. aerosporus*) tworzy aerosporynę (polimyksynę B), podobną z własności do antybiotyku poprzedniego. W polipeptydzie tym wykryto kwas dwuaminomasłowy, d-serynę, treoninę i

leucynę. Hamuje on wzrost bakterii ropnych, zarazków cholery i dyzenterii, hamuje też wzrost pałeczki okrężnicowej i pałeczki ropy błękitnej. Stwierdzono działanie lecznicze tego antybiotyku w koklusz, w brucellozach i w dżumie. Na gruźlicę zwierząt działa niepewnie, niestety uszkadza również nerki i szpik kostny.

Streptomyces antibioticus tworzy antybiotyk aktynomycetynę, a *Streptomyces lavendulae* tworzy streptotrycynę. Oba te ciała są polipeptydami, zbyt toksycznymi, aby można je było stosować jako leki ogólne. Streptotrycyna silnie hamuje wzrost prątków gruźliczych.

Inne Antybiotyki

W wielu innych pleśniach i bakteriach wykryto i wyodrębniono ciała chemiczne o własnościach antybiotyków. Poznano nawet ich budowę chemiczną i w wielu przypadkach przeprowadzono syntezę. Nie mają one jednak znaczenia w lecznictwie ludzi i zwierząt. Antybiotyki znajdują się również w wyższych grzybach. Grzyb *Clitocybe gigantea* zawiera klitocybinę, silnie hamującą *in vitro* wzrost prątków gruźliczych.

Wyższe rośliny tworzą również związki chemiczne, hamujące wzrost, lub działające zabójczo na drobnoustroje.

Dla przykładu podamy, że czosnek zawiera glukozyd, który po rozpadzie i utlenieniu, uwalnia $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SOSCH}_2\text{CHCH}_2$, proste ciało chemiczne o silnych własnościach antybakteryjnych. Tym się tłumaczy, że czosnek, stosowany doustnie, leczy katary jelit.

Rzepak zawiera antybiotyk rafaninę.

W chmielu występują ciała gorzkie: humulon i lupulon, obdarzone silnymi własnościami przeciwbakteryjnymi. Znaną jest rzeczą, że datek chmielu konserwuje piwo i utrudnia rozwój w nim niepożądanych bakterii. Humulon i lupulon silnie hamują wzrost prątków gruźliczych, są jednak zbyt trujące, aby można je było zastosować w lecznictwie.

Summary

The most important antibiotics are characterised including their toxic effects and therapeutic application.

○ mniej znanych antybiotykach

C Z Ę Ś Ć 1

B. Skowrońska-Serafinowa

Streszczenie

Artykuł pomija celowo najbardziej znaną grupę antybiotyków, jak penicylina, streptomycyna, omawia natomiast substancje przeciwbakteryjne wyodrębnione z wyższych roślin (fitoncydy) i zwierząt.

Odkrycie penicyliny i streptomycyny wskazało nowe źródła środków leczniczych o bardzo ciekawych własnościach i działaniu na mikroorganizmy. Okazało się, że w świecie bakterii, grzybní, pleśni a także wśród wyższych roślin i zwierząt, niektóre rodzaje wytwarzają substancje, zakłócające w sposób specyficzny procesy metaboliczne innych organizmów, hamują ich wzrost i rozmnażanie lub też działają bezpośrednio zabójczo. Te właściwości antybiotyków nabierają szczególnie wielkiej wagi w odniesieniu do drobnoustrojów chorobotwórczych, gdyż mogą stanowić skuteczne leki w zwaczaniu tych zwłaszcza chorób, przeciwko którym nie znamy dotychczas środków leczniczych.

W ostatnich latach wykonano wiele prac nad poszukiwaniem i wyosabnianiem ciał czynnych z najróżniejszych surowców naturalnych jak bakterie, grzybní, rośliny wyższe a nawet zwierzęta.

Ogólna droga otrzymywania i badania antybiotyków polega na sporządzeniu ekstraktu z badanego surowca przy pomocy rozpuszczalników organicznych i na przebadaniu takiego wyciągu lub wyosobnionej z niego substancji na hodowlach bakterii (in vitro) i na zakażonych zwierzętach (in vivo). Gdy próby takie dadzą wyniki dodatnie, poddaje się substancję lub zawierającą ją ekstrakt badaniom farmakologicznym, których głównym celem jest oznaczenie dawki toksycznej oraz stwierdzenie ewentualnych szkodliwych działań ubocznych nowego leku na ustroj zwierzęcia.

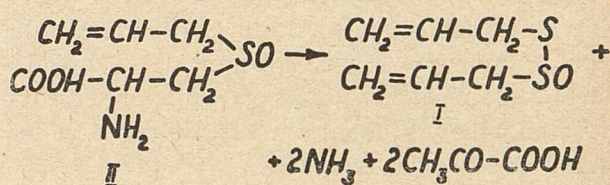
Niezależnie od tej praktycznej strony zagadnienia bardzo ważną kwestią jest wyosobnienie właściwej substancji czynnej i ustalenie jej budowy oraz wytlumaczenie mechanizmu jej antybakteryjnego działania. Zagadnienia te nastroczają przeważnie duże trudności głównie dlatego, że antybiotyki występują w niewielkich

ilościach, stanowią często związki skomplikowane, nietrwałe, łatwo ulegające przemianom w trakcie operacji chemicznych. Ciekawy jest też fakt, że niektóre antybiotyki przejawiają działanie antybakteryjne wiele silniej lub tylko w organizmie żywym, zawodzą natomiast w próbach in vitro. Istota tego zjawiska nie jest znana, prawdopodobnie chodzi tu o współdziałanie enzymów ustrojowych w końcowych stadiach biosyntezy aktywnej substancji.

Antybiotyki pochodzenia roślinnego czyli fitoncydy. Odoryna i allicyna.

W szeroko rozpowszechnionej w Chinach roślinie *Allium odorum* wykrył Shen (1) w r. 1948 antybiotyczną substancję, którą nazwał odoryną. Otrzymuje się ją z wyciśniętego soku tej rośliny, jest trwała i daje dobre wyniki in vitro przeciw gronkowcowi złocistemu. Próby in vivo wykazały jednak słabszą jej aktywność.

Stoll i Seebeck (2) wyosobnili z soku czosnku (*Allium sativum*) silnie antybakteryjną substancję allicynę (I) (3,4). Tworzy się ona z alliiny czyli allylo-cysteino-sulfotlenku (II) pod wpływem zawartego w czosnku enzymu allinazy:



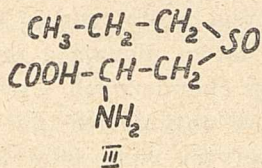
Rys. 1.

Optymalne warunki reakcji: $p_{\text{H}} = 5$ do 8, temp. 37°C .

Ta przemiana enzymatyczna odbywa się w trakcie ekstrakcji antybiotyku z olejku czosnkowego; jeżeli podczas tej czynności wyłączy się działanie enzymu, to w niskiej temperaturze można wyosobnić produkt pośredni biosyntezy allicyny (I) tzw. alliinę (II); nie posiada ona właściwości antybakteryjnych, ale nieaktywny jej roztwór nabiera cech antybiotyku pod wpływem allinazy. Próby syntetyczne wykazały, że także produkt redukcji alliiny niklem Raney'a, pro-

pylo-cysteino-sulfotlenek (III) zostaje przeprowadzony działaniem allinazy w związek bakteriobójczy.

Enzym allinaza występuje obok allicyny w czosnku i można go otrzymać z ekstraktu przez



Rys. 2.

strącenie w punkcie izoelektrycznym przy $p_H = 4$. Jest to połączenie termolabilne i nie trwałe zarówno w postaci stałej jak w roztworze. Działanie jego jest bardzo specyficzne pod względem struktury i konfiguracji. Badania nad otrzymanymi syntetycznie analogami allicyny dowiodły, że właściwości antybakteryjne przejawiają w ogóle alifatyczne alkyloestry kwasów alkylotiosulfonowych (5).

Allicyna jest rozpuszczalna w wodzie, działa bakteriostatycznie na bakterie gramododatnie i gramujemne w rozcieńczeniu 1 : 150 000. Dawka toksyczna LD = 60 mg/kg myszy (iv) i 120 mg/kg myszy (sc). O stosowaniu jej w lecznictwie brak dotychczas wiadomości.

Z *Allium sativum* wyosobniono także inną antybiotyczną substancję allistatynę, czynną przeciw gronkowcom i *E. coli* w rozcieńczeniu 1 : 50 000. Allistatyna nie rozpuszcza się w wodzie, nie jest więc identyczna z allicyną. (6).

Nieznana jest również budowa innego antybiotyku otrzymanego z *Allium sativum*, *Allium cepa* i *Raphanus niger*; substancja ta zawiera siarkę i nie posiada wiązań podwójnych, co różni ją od allicyny. Znalazła zastosowanie w leczeniu ropiejących ran (7).

Próby wykonane przez Rao (8) wykazały aktywność przeciwgruźliczą ekstraktu czosnkowego. Zaobserwowano też skuteczne działanie preparatów, zawierających sok cebuli, przy katarze.

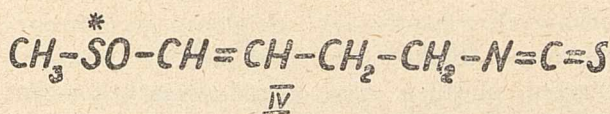
Rafamina

Z nasion rzodkwi (*Raphanus sativus*) wyosobnił Ivanovics (9) rozpuszczalną w wodzie substancję o właściwościach antybakteryjnych, rafaminę. Budowa tego antybiotyku nie jest znana, stanowi ona prawdopodobnie związek zbliżony do allicyny, jest ciałem stałym o t.t. 192°, optycznie czynnym, o wzorze $C_{17}H_{26}O_3N_3S_3$. Z ekstraktu alkoholowego otrzymał Ivanovics produkt pośredni biosyntezy rafaminy, który działaniem

enzymu myrozynazy przechodzi w rafaminę z wydajnością około 30%.

Dodatnie wyniki in vitro uzyskano, stosując rafaminę przeciw *Staph. aur.*, *E. coli*, *B. anthr.*, *Salm. typhi* (10). Na *E. coli* wykazuje rafamina działanie silniejsze niż penicylina G. Poza wpływem rafaminy na drobnoustroje zaobserwowano także jej szkodliwe działanie na różne rośliny, hamuje mianowicie w dużym stopniu ich kiełkowanie; odnosi się to także do nasion samej rzodkwi.

Karrer (11) opisał inny otrzymany z rzodkwi związek o właściwościach antybiotycznych, sulforafen (IV):

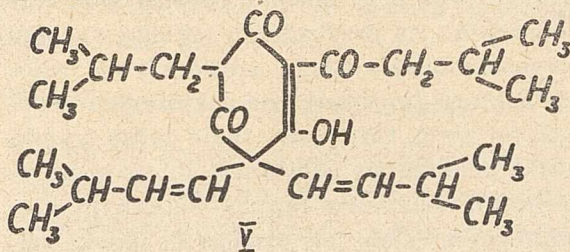


Rys. 3.

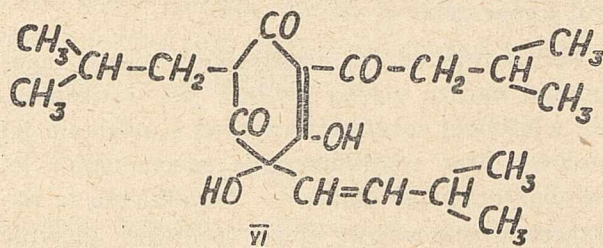
Jest on czynny w stosunkowo dużych stężeniach (1%) na paciorkowce i *E. coli*. Z punktu widzenia teoretycznego jest o tyle ciekawy, że stanowi pierwszy poznany związek pochodzenia naturalnego, którego optyczna czynność wywołana jest wyłącznie obecnością asymetrycznego atomu siarki.

Lupulon i humulon

Własności bakteriobójcze chmielu znane są od dawna (12), jednak dopiero 2 lata temu wyosobniono z niego dwie krystaliczne substancje o charakterze kwasów, lupulon (V) i humulon (VI); czynne przeciw bakteriom gramododatnim. Budowę ich wyjaśnił Michener (13); są to pochodne cyklo-heksen-dionu:



V



VI

Rys. 4.

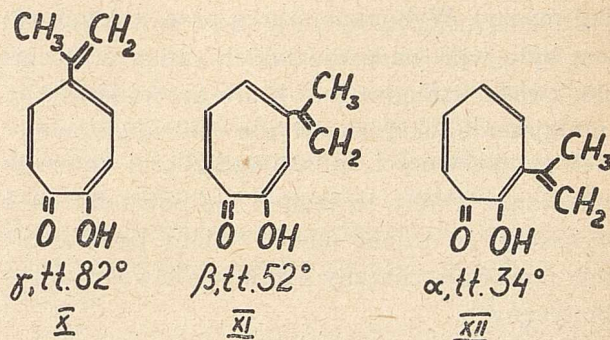
Anderson przeprowadził ciekawe prace nad ich działaniem przeciwgruźliczym (14). Lupulon hamuje rozwój prątków gruźlicy hodowanych na pożywce syntetycznej w rozcieńczeniu 1 : 200 000, jednakże dodatek surowicy krwi znosi całkowicie to działanie antybiotyczne. Tłumaczy się to obecnością antagonistów w serum lub też zwiększeniem odporności bakterii na antybiotyki. Z tego też powodu zrezygnowano z prób klinicznych mimo stosunkowo niskiej toksyczności lupulonu (0,6 g/kg myszy iv, 1,5 g/kg myszy sc) i pomyślnych prób na myszach. Na inne bakterie działa lupulon w następujących rozcieńczeniach:

Bac. anthr.	1 : 300 000
Bac. subt.	1 : mil
Microc. lysodeict.	1 : 500 000

Reina i emodyna

Z rośliny tropikalnej z rodziny strączkowych *Cassia raticulata* otrzymano krystaliczną substancję czynną in vitro przeciw paciorkowcom. Okazała się ona identyczna z wyosobnioną już

rylowy (IX) i bardzo toksyczny związek o charakterze fenolowym o t.t. 82°, nazwany γ — tujaplicyną (X). Ustalono dla niej wzór siedmiozłonowego pierścienia z grupą ketonową, hy-

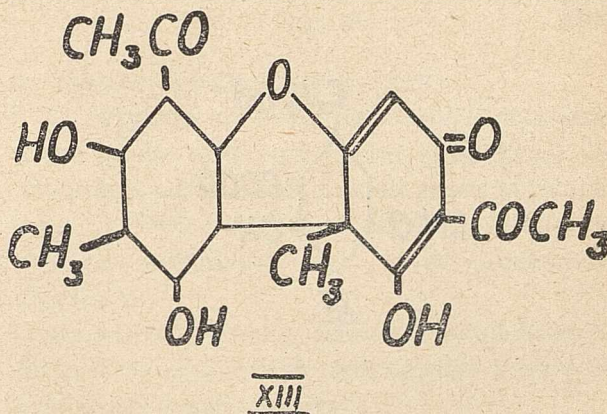


Rys. 6.

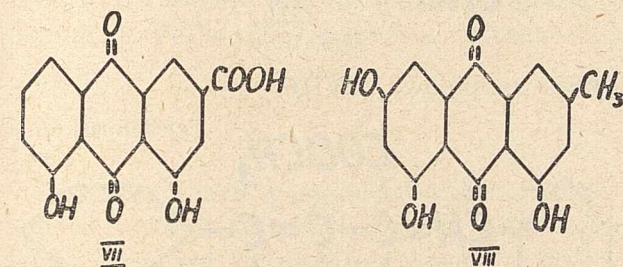
droksylową i izopropylenową, zbliżonego z jednej strony do terpenów, z drugiej do związków aromatycznych (17). Dwie dalsze wydzielone z destylatu substancje o t.t. 52° i 34° okazały się izomerami tujaplicyny (XI i XII).

Antybiotyki z porostów i glonów

Działanie lecznicze niektórych porostów znane było już dawno. W Chinach używanym do dziś lekiem jest mieszanina różnych porostów, nosząca nazwę „Shi Hóá”. W r. 1925 wyosobniono z tego leku przez ekstrakcję eterem i zidentyfikowano trzy kwasy: usninowy $C_{18}H_{16}O_7$, obtusatowy $C_{18}H_{18}O_7$ i sekikanowy $C_{22}H_{26}O_8$. Kwas usninowy stanowi pochodną dwubenzofuranu i ma wzór (XIII):



Rys. 7.



Rys. 5.

przedtem z rabarbaru chińskiego reiną (VII) czyli kwasem 4,5-dwuoksy-antrachino-2-karbowym (15); właściwości przeciwbakteryjne rabarbaru spowodowane są ponadto obecnością w nim emodyny (VIII).

Oba te połączenia są pochodnymi antrachinonu. Działanie dezynfekcyjne chinonów znane było już przedtem (16). Sam antrachinon nie wykazuje aktywności, chociaż zarówno antrachinon jak i niektóre jego pochodne hamują rozwój pewnych postaci raka u myszy.

Tujaplicyna

Przy destylacji z parą wodną drewna cedru (*Thuja plicata*) otrzymano antybiotyczną substancję, z której wyosobniono kwas dehydrope-

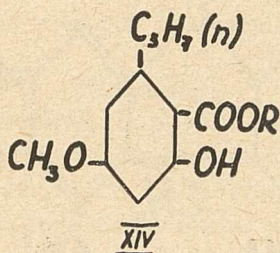
Jest to związek trudno rozpuszczalny w wodzie, działa bardzo silnie na prątki grzyźlicy już w stężeniach 10 do 20 γ cm^3 (18). Stosowaniu kwasu usninowego in vivo stanęła jednak na przeszkodzie jego wysoka toksyczność (500 mg/kg myszy). Wykonano szereg prac, których celem było wprowadzenie takich zmian w drobinie kwasu usninowego, które spowodowałyby zmniejszenie toksyczności, nie obniżając równocześnie aktywności przeciwgrzyźliczej nowego połączenia. Próby te jednak nie powiodły się i wykazały, że drobne nawet zmiany podstawników powodują znaczny zanik właściwości antybiotycznych.

I tak, podczas gdy kwas usninowy czynny jest w rozc. 1 : 160 000, jego dwuacetylowa pochodna jest już o połowę słabsza — 1 : 80 000, dwuhydro — 1 : 40 000, dwuacetylodwuhydro — 1 : 10 000.

Na podstawie powyższych cyfr wysunąć można wniosek, że ugrupowaniami czynnymi w drobinie kwasu usninowego są hydroksyle oraz wiązanie podwójne, gdyż zmiana tych właśnie elementów drobinę wywołuje jej częściową deaktywizację (19).

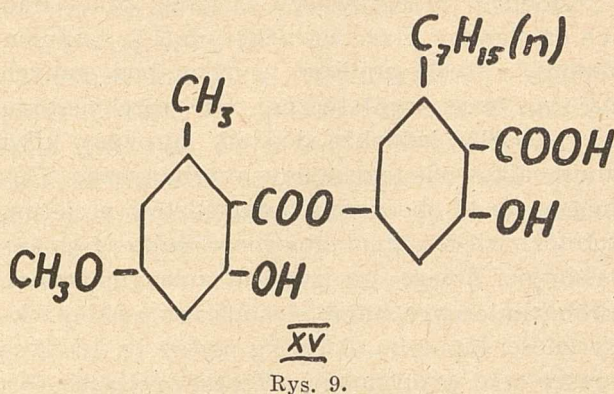
Systematyczne prace nad kwasami porostowymi wykonał Vatria (20). Zbadał on 82 rodzaje porostów, z których 22 zawierały kwas usninowy czynny przeciw bakteriom gramdodatnim, jak paciorkowce, gronkowce i maczugowiec błonicy.

W innych porostach występują czynne przeciw Prot. vulg. związki jak np. kwas diwarykatinowy, (XIV) występujący w Haematomma ventr.

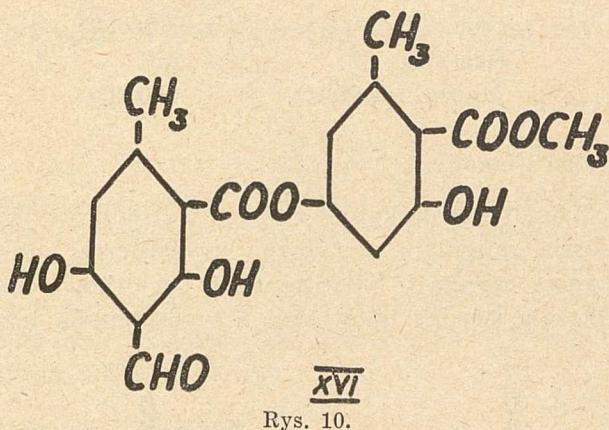


Rys. 8.

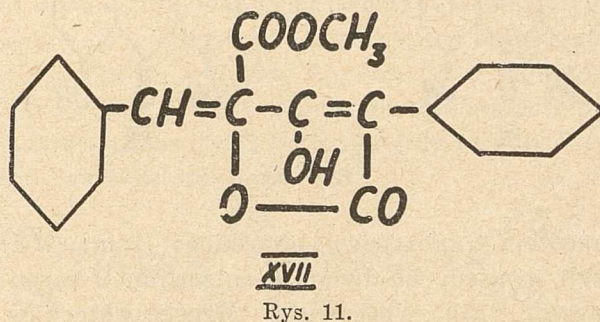
sferoforyna ze Spherophorus fragilis (XV) (22)



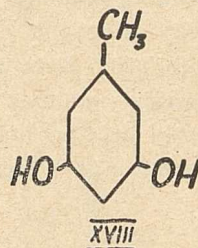
antranoryna (XVI) ze Stereocaulon paschale (23):



i kwas wulpinowy (XVII):



Wszystkie te substancje stoją w bliskim związku z orcyną:



Rys. 12.

Lennartz (24) otrzymał syntetycznie szereg pochodnych orcyny, wykazujących in vitro sil-

ne działanie na prątki hodowane na pożywkach syntetycznych.

Próby wykonane z kwasem usninowym w gruźlicy eksperymentalnej u świń morskich nie dały spodziewanego rezultatu. Zaobserwowano natomiast wyraźne działanie synergistyczne kwasu usninowego, stosowanego w połączeniu z małymi dawkami streptomycyny, która podawana w tych samych ilościach bez kwasu usninowego nie miała działania leczniczego.

W Niemczech stosowany jest inny środek wyosobniony z porostów, tzw. ewozyna. Czynnymi jej składnikami jest kwas usninowy i ewernowy. Ewozyna jest termostabilna, działa na paciorkowce i gronkowce, a także na prątki gruźlicy. Jest względnie mało toksyczna i znajduje zastosowanie lokalne w chorobach skóry, zębów, oczu oraz w ginekologii. Próby stosowania ewozyny na różne formy gruźlicy są w toku.

W ropnych schorzeniach skóry stosuje się także masę, zawierającą bardzo silny antybiotyk wyekstrahowany z zielonych glonów rosnących na korze buka (25). Jest to termostabilna substancja o nieznanym budowie, czynna w rozcieńczeniu 1 : 1 000 000 przeciw bakteriom gramododatnim. Z FeCl_3 daje purpurowe zabarwienie.

Inne fitoncydy

Ekstrakty z liści pomidorów wykazują zdolność hamowania wzrostu grzybów. Aktywnym składnikiem jest krystaliczna tomatyna, glikozyd alkaloidowy o nieznanym budowie (26). Przy hydrolizie rozpada się na zasadę tomatydyn i niezidentyfikowany czterocukier.

Sok z łodygi kwiatu agawy (*Agave ridiga*) okazał się środkiem chroniącym myszy przed wścieklizną: zdrowym myszom zastrzykiwano mieszaninę soku agawy i wodnej zawiesiny mózgu padłego na wściekliznę zwierzęcia. Gdy stosunek ilości soku do zawiesiny mózgu wynosił co najmniej 1 : 2, zwierzęta zakażone pozostały przy życiu.

W bananach (*Musa sapientum*) i batatach (*Ipomoea batatas*) występują substancje czynne przeciw bakteriom gramododatnim i gramujemnym (27).

Z korzeni rośliny *Laetia dissecta* (*Umbeliferae*) wyizolowano termostabilny olej, który okazał się silnie bakterioobójczy dla zarazków gramododatnich w rozcieńczeniu rzędu 1 : 10 000,

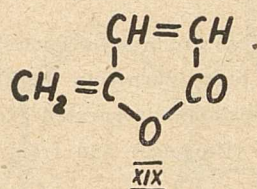
dla gramujemnych w rozc. 1 : 1 000, nie wywołując równocześnie objawów toksycznych u myszy (28).

Matson i współpracownicy zbadali ponad 400 roślin na ich aktywność antybakteryjną; najbardziej aktywna okazała się *Laetia dissecta*, z której korzeni wyosobniono drogą ekstrakcji żółty olej nierozpuszczalny w wodzie. Jego właściwości antybiotyczne wobec bakterii gramododatnich są rzędu penicyliny G, wobec prątków gruźlicy otrzymano również dodatnie wyniki. Budowa chemiczna tego połączenia nie jest znana, stanowi nienasycony związek złożony z C, H i O (29).

Inni autorzy (30) opisują otrzymaną z *Arctium* minus substancję o własnościach antybakteryjnych i przypuszczalnym składzie $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_5$. W związku tym stwierdzono obecność dwóch wiązań podwójnych, ugrupowanie laktonowe, estrowe oraz dwie grupy wodorotlenowe (31).

Ekstrakty z mleczu i *Anemone pulsatilla* wywołują u szeregu chorobotwórczych bakterii oraz u grzybów zahamowanie rozmnażania i wzrostu (32); czynną substancję nazwano protoanemoniną. Jest ona szczególnie aktywna przeciw prątkom gruźlicy w rozc. 1 : 400 000, przeciw gronkowcom i paciorkowcom 1 : 60 000. Działanie protoanemoniny jest niezależne od pH ośrodka. Roztwory rozcieńczone w stos. 1 : 1 mil. wykazują już działanie toksyczne.

Protoanemonina $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ jest laktonem kwasu



Rys. 13.

γ -oksy-winyloakrylowego (XIX):

Ze względu na swój nienasycony charakter, ulega bardzo łatwo polimeryzacji na dimer anemoninę ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$). Jest to ciało stałe, krystaliczne o t.t. 150°, które działaniem alkali rozkłada się na ketokwasy np. kwas anemonowy $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Stwierdzono także działanie bakterioobójcze oleju słonecznikowego, rycynowego i tranu na gronkowce i paciorkowce.

W korzeniach drzewa maryngowego, rosnącego w Indiach, (*Moringa pterygosperma*) wystę-

puje brunatny olej o własnościach bakteriobójczych, pterygospermina. Działa on hamująco na rozwój *Bac. subt.*, gronkowca złocistego i szczepu prątków gruźlicy BCG w rozc. 1.300.000. Połączenie to jest trwałe w roztworach kwaśnych i obojętnych i wykazuje niską toksyczność. Dodatek kwasów nukleinowych wydatnie zmniejsza działanie pterygosperminy (33).

Antybiotyki pochodzenia zwierzęcego

Gąsienice niektórych owadów (Lepidopterae) wytwarzają substancje antybiotyczne (34). Przekonano się o tym, karmiąc gąsienice liśćmi nasyconymi uprzednio hodowlami różnych zarazków, np. tyfusu, gruźlicy i innych. Po 14 dniach nie wykryto obecności tych zarazków w gąsienicach, gdyż zostały one zabite w przewodzie pokarmowym zwierząt.

Podobne spostrzeżenia opisuje Olivier (35); wyekstrahował on z gąsienic mola (*Galleria mellonella*) substancje, hamujące *in vitro* rozwój prątków gruźlicy. Jeden z patentów niemieckich (C. 41, II.2590) podaje przepis na otrzymywanie z tych samych gąsienic fermentu, rozkładającego woski prątka gruźlicy. Ferment ten w postaci trwałego sterylnego roztworu stanowi środek leczniczy przeciw gruźlicy.

Summary

The most known group of antibiotics as penicilin, streptomycin, has been purposely omitted; instead the bactericidal substances separated from the plants of higher species (fitoncids) and from the animals have been discussed.

L i t e r a t u r a

- Shen, C. I., *Sci. Techn. China* 1, 10 (1948); ref. C. 1949, I, 8.
- Stoll, A. u. Seebeck, E., *Exp.* 3, 114 (1947).
- Cavallito, C. J., Buck, J. S. i Suter, C. M., *A. J. Chem. Soc.* 66, 1950 u. 1952 (1944).
- Cavallito, C. J., Bailey, J. i Brick, J., *it.* 67, 1032 (1945).
- Small, D., Bailey, J. i Cavallito, C. J., *J. A. Chem. Soc.* 69, 1710 (1947).
- Datta, N. L., Krishnamurthi, A. i Siddiqui, S., *J. Sci. Ind. Res. (India)* 7 B, 3/42 (1948); ref. CA. 42, 7830.
- Klosa, J., *Pharmazie* 4, 574 (1949).
- Rao, R. R., Rao, S. S., Nataragan, S. i Venkataraman, P. R., *Nat.* 157, 441 (1946).
- Ivanovics, G. i Horvath, S., *Proc. Soc. exp. Biol. Med.* 66, 625 (1947).
- Heatly, N. G., *Bioch. J.* 38, 61 (1948).
- Schmidt, H. i Karrer, P., *Helv. Chim. A.* 31, 1017 (1947).
- Walker, T. K. i Parker, A. J., *J. Inst. Brewing* 43, 17 (1937).
Shinwell, J. L., *it.* pag. 111 und 191 (1937).
- Michener, H. D., Snell, N. i Jansen, E. F., *Arch. Bioch.* 19, 199 (1948).
- Chin, Y., Anderson, H. H., Alderton, G. i Lewis, J. C., *Proc. Soc. exp. Biol. Med.* 70, 158 (1949).
Salle, A. J., Jann, G. J. u. Ordanik, M., *it.* 70, 409 (1949).
- Anchel, M., *J. Biol. Chem.* 177, 169 (1949).
- Hoffmann-Osterhof, A., *Exp.* 3, 137 i 176 (1947).
- Erdtman, H. i Gripenberg, J., *Nat.* 161, 719 (1948).
- Thimann, K. V. i Bonner, W. D., *Proc. N. A. Sci.* 35, 272 (1948).
Stoll, A., Brake, A. i Renz, V., *Exp.* 3, 111 i 115 (1947).
- Shepherd, R. G., Stansly, P. G., Winterbottom, R., English, J. P., Fellows, C. E., Ananenko, N. H. u. Guillet, G. L., *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3771 (1948).
- Vartia, K. O., *Ann. Med. exp. Biol. Fenniae* 27, 46 (1949); ref. CA, 43, 5077.
- Sonn, A., *Ber.* 64, 1851 (1931).
- Asahina, Y., *Ber.* 67, 416 (1933).
- Pfau, A., *Helv. Chim. A.* 9, 650 (1926).
- Lennartz, Th., *Z. Naturforsch.* 2b, 7 (1947).
- Klosa, J., *Z. Naturforsch.* 4b, 187 (1949).
- Irving, G. W., Fontaine, T. D. i Dolittle, S. P., *Sci.* 102, 9 (1945).
Ci sami, *J. Bact.* 52, 601 (1946).
Ci sami, *J. Bact.* 52, 601 (1946).
Ci sami, *Arch. Bioch.* 12, 395 (1947).
- Scott W. E., Mc Kay, J. *Clin. Ino.* 28, 899 (1949).
Bruckner B. H., „ 28, 894 (1949).
- Carlson H. J., *J. Bact.* 55, 607 (1948).
- Matson, G. A., Ravve, A., Sugihara, J. M. i Burke, W. J., *J. Clin. Inv.* 28, 903 (1949).
- Abraham, Crowfoot, Joseph i Osborn, *Nat.* 158, 744 (1946).
- Cavallito, C. J. i Kirchner, F. K., *it.* 69, 3030 (1947).
- Seegal, B. C. i Holder, M., *Sci.* 101, 413 (1945).
Carlson, H. J., Bissell, H. D. u. Mueller, M. G., *J. Bact.* 52, 155 (1946).
- Rao, R. u. George, M., *Nat.* 158, 745 (1946).
- Rehm, E., *Klin. Wschr.* 26, 120 (1948).
- Olivier, H. R., C. R., *Soc. Biol.* 141, 36 (1947).

Barwniki ftalocjaninowe

A. Wróbel

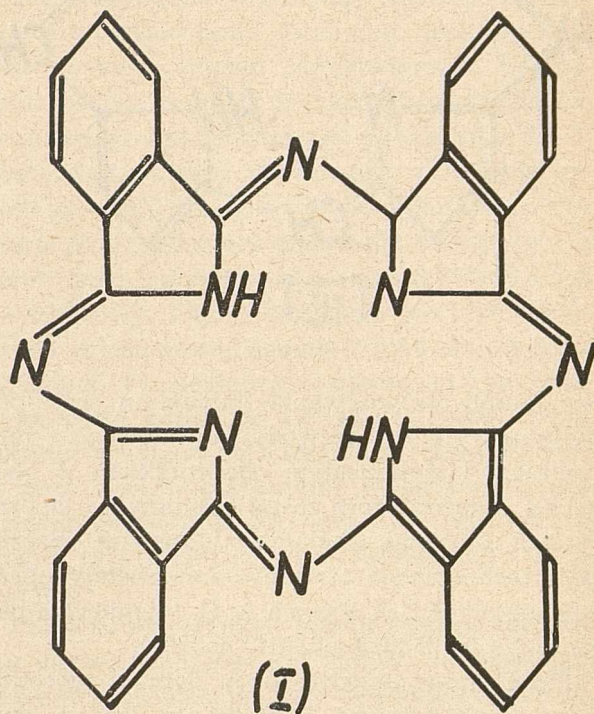
Streszczenie

Charakterystyka barwników ftalocjaninowych, ich budowa, sposoby otrzymywania oraz zastosowanie.

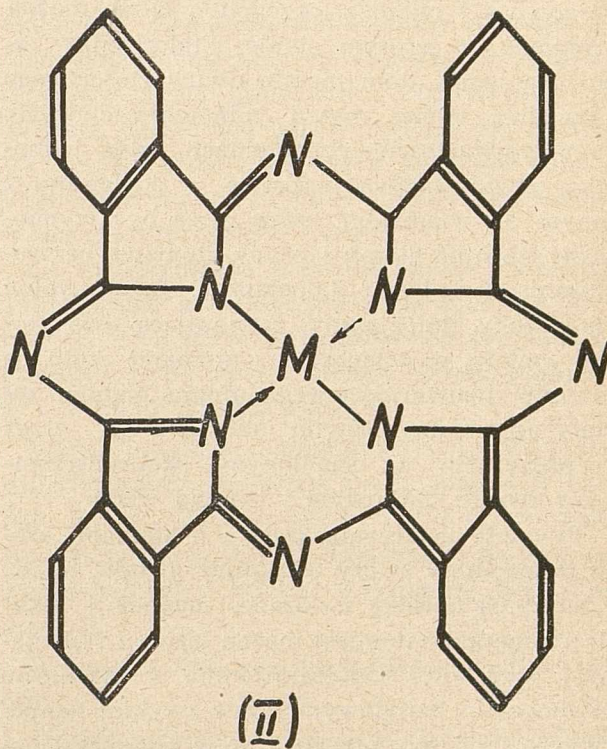
Wśród nowszych odkryć w dziedzinie barwników szczególne naukowe i gospodarcze znaczenie należy przypisać ftalocjaninom. Jak nazwa wskazuje, są to połączenia otrzymane z kwasu ftalowego, który zastosowany w formie o-cjanobenzamidu $C_6H_4(CN)CONH_2$ albo ftalonitrylu $C_6H_4(CN)_2$, przez ogrzewanie z metalami albo solami metali, ulega kondensacji na kompleks, którego rdzeń przedstawia analogię budowy z podstawowym rdzeniem chlorofilu, porfiną i który z tego powodu możnaby nazwać kompleksem azaporfinowym albo porfirazynowym o budowie (I)/R.P. Linstead — Brit. Assoc. Reports 1933/.

Podczas gdy w porfinie (III) cztery rdzenie pyrołu są połączone grupami CH, w ftalocjaninach wolnych od metalu cztery rdzenie izoindolu, powstałe przez izomeryzację ftalonitrylu, są połączone pomiędzy sobą przy pomocy atomów azotu. Ftalocjaniny przedstawiają niebieskie i zielone, w wodzie nierozpuszczalne barwniki, odznaczające się pięknym i głębokim tonem barwy i nadające się doskonale do zastąpienia błękitu pruskiego, ultramaryny, zieleni chromowej, różnych odmian zieleni pigmentowej i laków, otrzymanych przy pomocy barwników zasadowych.

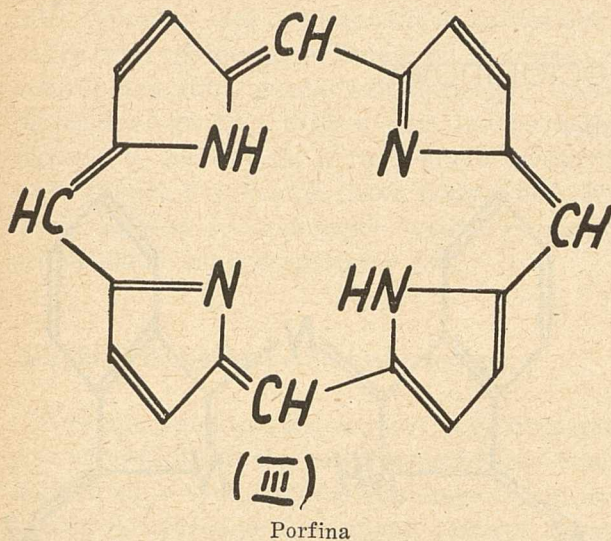
Pierwszy barwnik cjaninowy otrzymali w r. 1927 szwajcarscy badacze de Diesbach i von der Weid (Helv. Chim. Acta, 1927 10, 886) przez działanie cjanikiem miedziawym na o-dwubromobenzen w pirydynie; uważali jednak to połączenie za kompleksową sól miedziową ftalonitrylu i pirydyny. Niezależnie od tego w r. 1928 w zakładach Scottish Dyes Ltd., przy otrzymywaniu ftalimidu, zauważono powstanie niebieskiego barwnika, zawierającego żelazo i otrzymano także odpowiednie połączenia miedzi i niklu. Nazwę ftalocjanin i formułę ogólną dla makrocyklowych barwników tej grupy wprowadził R.P. Linstead (Journ. chem. Soc., London, 1934, 1016, 1022, 1027, 1033, 1936, 1719, 1739, 1937, 911, 922, 929, 1938, 1157). No-



Metaloftalocjanina



Ftalocjanina wolna od metalu
Tetrabenzo - tetraazo - porfina



wy sposób otrzymywania ftalocjanin przez podwójną wymianę bezwodnika ftalowego z moczynikiem i metalicznym odczynnikiem w obecności katalizatorów został zbadany w laboratoriach Imperial Chemical Industries. Szczegóły technicznego otrzymywania zostały opracowane przez I. G. Farben A. G. (niemieckie patenty Nr = 658018, 658019, 658781).

Ftalocjaniny przedstawiają dobrze zdefiniowaną klasę połączeń. Otrzymanie ich w czystym stanie jest mniej lub więcej łatwe zależnie od metalu, wchodzącego w skład ftalocjaniny. Połączenie z miedzią szczególnie łatwo można otrzymać w czystym stanie. Ftalocjaniny zawierają jeden atom metalu dwuwartościowego albo dwa atomy metali jednowartościowych. Przy trójwartościowych atomach jedna jednostka powinowactwa pozostaje w połączeniu z innym pierwiastkiem, który może być wymieniany na inne atomy i grupy atomowe bez rozłożenia kompleksu ftalocjaniny. Także, wolne od metalu, ftalocjaniny, zawierające dwa atomy wodoru w połączeniu z atomami azotu na miejscu dwuwartościowego atomu metalu, zostały otrzymane różnymi metodami np. przez rozpuszczanie w oziębionym, skoncentrowanym kwasie siarkowym i rozkład wodą.

Trwałość połączenia metalu z atomami azotu ftalocjaniny zależy od natury metalu. Miedź i żelazo są trwalej związane, magnez i alkaliczne metale natomiast można łatwo z ftalocjaniny wydzielić. Sodoftalocjanina w zetknięciu z alkoholem metylowym już w zwykłej temperaturze traci sól, przechodząc w kompleks niemetaliczny. Dla otrzymania ftalocjaniny z ftalonitrylu można stosować odczynnik metaliczny

w różnych formach. Przy zastosowaniu chlorku miedziawego Cu_2Cl_2 powstaje miedzioftalocjanina obok chlorku miedziowego. Przy działaniu chlorkiem miedziowym CuCl_2 na ftalonitryl powstaje monochloro - miedzioftalocjanina, zawierająca chlor w rdzeniu benzenu w położeniu para w stosunku do jednej grupy karboksylowej. Z chlorkiem glinu powstaje chloroftalocjanina, zawierająca chlor w połączeniu z glinem. Podobnie interesujący jest przebieg reakcji z innymi wielowartościowymi metalami, szczególnie z dwu i czterowartościową cyną.

Zależnie od tego, czy działa się cyną metaliczną, czy chlorkiem dwu - albo czterowartościowej cyny, powstają kompleksy ftalocjaninowe, zawierające tylko metal, albo zawierające także chlor w połączeniu z metalami w rdzeniu benzenowym.

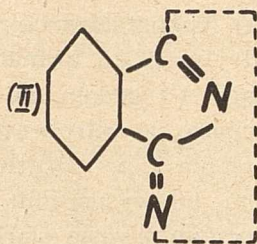
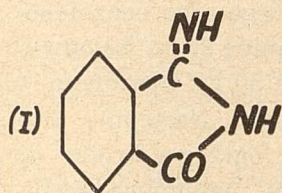
Otrzymano kilkadziesiąt ftalocjanin, które, zależnie od trwałości wiązania metalu, można podzielić na 3 grupy:

1. Połączenia o charakterze soli, które nie dają się przekrystalizować ani przesublimować, z których metal ulega odszczepieniu pod działaniem rozcieńczonych kwasów, wysoko wrzących rozpuszczalników, albo częściowo już pod działaniem alkoholi.
2. Stabilne kowalencyjne połączenia koordynacyjne, rozpuszczalne w wysoko wrzących rozpuszczalnikach, sublimujące i trwałe w stosunku do zimnych, skoncentrowanych kwasów i wrzących alkaliów.
3. Labilne, kowalencyjne połączenia koordynacyjne, podobne do poprzedzających, odszczepiające jednak metal pod działaniem kwasów.

Do drugiej grupy należą technicznie ważne ftalocjaniny (miedzioftalocjanina), podczas gdy do pozostałych grup należące ftalocjaniny metali alkalicznych i ziem alkalicznych albo rtęci, manganu, cyny i ołowiu znajdują zastosowanie do otrzymania ftalocjanin wolnych od metalu.

Jako materiał wyjściowy dla otrzymania ftalocjanin znajdują zastosowanie aromatyczne kwasy dwukarbonowe w formie pośrednich produktów, otrzymanych przez odszczepienie wody z amidów kwasowych, o-cjanoamidy kwasowe i dwunitryle. Polimeryzacja, dająca stabilny produkt tetrameryczny, następuje prawdopodobnie po poprzedniej izomeryzacji o-cjanobenzamidu na imid ftaloimidyny (I) względnie po

poprzedniej dehydratacji na dwunitryl i przemianie w labilną tautomeryczną formę pośrednią (II).



Z ftalonitrylu powstaje barwnik, w silnie egzotermicznej i burzliwej reakcji, z wydajnością prawie ilościową. Natomiast z o-cjanobenzamidu, pomimo stosowania środków ułatwiających kondensację, wydajność wynosi tylko połowę wydajności teoretycznej, ponieważ o-cjanobenzamid zmydla się na kwas o-cjanobenzoowy i ulega przegrupowaniu na ftalimid, który nie tworzy barwnika.

Barwniki ftalocjaninowe otrzymuje się w technice przez ogrzewanie dwunitrylów kwasów o-dwukarbonowych z metalami, ich tlenkami albo haloidkami w obojętnych, wysokowrzących rozpuszczalnikach albo nieorganicznych środkach rozcieńczających. Dwunitryle można także wytwarzać w czasie reakcji z halogenopochodnych albo kwasów sulfonowych i cjanku miedziawego. Z łatwo dostępnego bezwodnika ftalowego można otrzymać ftalocjaniny przez ogrzewanie do ok. 200° z nadmiarem mocznika i związkiem metalu — najczęściej CuCl_2 .

Wydajność w tych warunkach wynosi wprawdzie tylko 50% teorii, jednak proces ten jest czasem stosowany technicznie, ze względu na taniość surowca i możliwości łatwej przeróbki większej ilości materiału. Mocznik można zastąpić innymi połączeniami łatwo odszczepiającymi amoniak, jak dwucjanodwuamid i amidy kwasowe np. p-toluenosulfamid. Surowy produkt oczyszcza się z połączeń organicznych i soli metali przez działanie rozpuszczalników i wielokrotne wygotowywanie z rozcieńczonym kwasami i alkali. Tak oczyszczony produkt przedstawia delikatny proszek ciemno niebieskiej barwy.

Miedzioftalocjanina jest nierozpuszczalna w organicznych rozpuszczalnikach, rozpuszcza się natomiast w stężonym kwasie siarkowym w kwasie chlorosulfonowym, fosforowym i trójchlorooctowym dając trwałe roztwory.

Ulega bardzo trudno redukcji i jest nadzwyczaj odporna na działanie temperatury. Przy 500° w próżni przesublimowuje bez zmiany i może być w ten sposób otrzymana w stanie chemicznie czystym.

Dla otrzymania jaskrawego niebieskiego tonu barwy ftalocjanin niezbędny jest odpowiednio wysoki stopień rozdrobnienia. Praktycznie osiąga się to w ten sposób, że delikatnie zmieszany produkt techniczny miesza się z 15-cz. 78%-owego kwasu siarkowego, przyczym powoli powstaje jasno oliwkowo zielona pasta, którą po 4 godzinach mieszania dodaje się do takiej ilości zimnej wody, ażeby powstał kwas 5—10%-owy. Przez hydrolizę siarczanu barwnika, wydziela się jaskrawo niebieski osad ftalocjaniny. Po dokładnym przemyciu otrzymuje się pastę wspaniale niebieskiej barwy. Przez dodanie środków stabilizujących produkt także przy suszeniu zachowuje konsystencję delikatnego proszku o sile barwiącej przewyższającej 2 razy błękit żelazny i 20—40 razy ultramarynę.

Ftalocjaniny różnych metali okazują ten sam ton barwy niebieski do zielono niebieskiego. Przez wprowadzenie grup substytuujących do rdzeni benzenu można wywierać silniejszy wpływ na ton barwy. Halogen wstępuje łatwo w położenie 4- i 5-rdzenia benzenowego kwasu ftalowego. Monochloroftalocjaniny okazują jednak zabarwienie niewiele różniące się od barw niechlorowanych ftalocjanin. Dopiero przy 12 atomach chloru ton barwy zmienia się w czystą zieleń, a szczególnie cenne własności okazuje barwnik prawie zupełnie chlorowany, zawierający 14—16 atomów chloru.

Te halogenowane barwniki można otrzymać syntetycznie z halogenowanymi kwasami ftalowymi, albo przez halogenowanie ftalocjanin. Powstają w ten sposób zielone, trwałe pigmenty o wielkiej sile barwiącej.

Ważna jest także przemiana ftalocjanin przez sulfonowanie w produkty rozpuszczalne w wodzie. Sulfokwasy te w roztworach wodnych dają wspaniałą barwę zielono-niebieską i barwią bawełnę, jedwab i włókno wiskozowe bezpośrednio.

W handlu znajdują się następujące ftalocjaniny:

1. Błękit heliogenowy B (I. G. Farben) w formie jaskrawo niebieskiego proszku albo pasty.

2. Błękit heliogenowy G (I. G. Farben) z odcieniem zielonym.
3. Błękit heliogenowy SBL (I. G. Farben), rozpuszczalny w wodzie sulfokwas.
4. Zieleń heliogenowa G (I. G. Farben) w proszku i w formie pasty, halogenowe połączenia miedzioftalocjaniny barwy czysto zielonej.

Sposób otrzymywania ftalocjanin wyjaśniają następujące przykłady:

P. Nr 599810: 1) 36 cz. o-cjanobenzamidu i 6 cz. proszku magnezowego miesza się i ogrzewa $\frac{3}{4}$ godziny do 220°. Oziębiony stop rozdrabnia się, miesza z 600 cz. 5%-owego kwasu siarkowego w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny, filtruje i przemycia wodą, po czym miesza się z 200 cm³ 50%-owego NaOH ($\frac{1}{2}$ godziny) i po przemyciu wrzącą wodą suszy w 100°. Wydajność wynosi 18 cz. ftalocjaniny, zawierającej magnez w formie niebiesko zielonego proszku.

Przy zastosowaniu antymonu występuje tylko katalityczne działanie metalu, który nie wchodzi w skład barwnika.

2) Otrzymanie ftalocjaniny wolnej od magnezu. Połączenie magnezowe zwilża się bardzo małą ilością 96%-owego kwasu siarkowego oziębionego do -10° i miele w tej temperaturze. Po rozpuszczeniu filtruje się przez filtr szklany i rozcieńcza lodem. Niebieski osad jest przemycany od kwasu i suszony.

3) Przemiana związku wolnego od metalu w połączenie metaliczne. 380 cz. związku uwolnionego od magnezu, albo połączenia otrzymanego przy pomocy antymonu ogrzewa się z 15 cz. proszku magnezowego w wrzącym benzofenonie przy 307° kilka godzin. Po przekrystalizowaniu, produkt okazuje się identycznym z bezpośrednio otrzymanym połączeniem magnezowym zawierającym 4,45% Mg.

P. Nr 658018. Barwniki ftalocjaninowe powstają z doskonałą wydajnością przez ogrzewanie nitrilów kwasów o-dwukarbonowych z amidami kwasowymi. Materiałem wyjściowym mogą być np. ftalodwunitryl, o-cjanobenzamid i dwunitryle kwasów o-dwukarbonowych naftalenu. Odpowiednimi amidami kwasów są formamid, acetamid, amidy wyższych kwasów tłuszczowych, dwuamid kwasu adypinowego i benzamid. Można także stosować mieszaniny amidów. Reakcję przeprowadza się w ogólności powyżej

180° (w razie potrzeby pod ciśnieniem). W niektórych wypadkach korzystne jest zastosowanie środka rozcieńczającego (nitrobenzenu, o-dwuchlorobenzenu, estru ftalowego albo benzofenonu). Np. ogrzewa się mieszaninę 20 cz. ftalodwunitrylu, 19 cz. formamidu i 50 cz. benzofenu w ciągu 4 $\frac{1}{2}$ godzin do wrzenia. Następnie rozcieńcza się nitrobenzenem, ogrzewa krótko do wrzenia i po odfiltrowaniu, przemycia acetonem. Po wysuszeniu produkt rozpuszcza się w mocnym kwasie siarkowym, wydziela przez wylanie na lód, odfiltrowuje i po przemyciu od kwasu przeprowadza w formę pasty albo proszku.

P. Nr 658019: Przy otrzymywaniu ftalocjanin masa reagująca po ogrzaniu do ok. 180° ogrzewa się nagle samoczynnie do 300°, co działa szkodliwie na wydajność i ton barwnika. Korzystne okazało się dodawanie stałych ciał, jak chlorek sodowy, siarczan sodowy albo kaolin w 3—5—10-krotnym nadmiarze. Po skończonej reakcji, sól wylugowuje się wodą, przyczem barwnik pozostaje nierozpuszczony. Szpat albo kaolin stosuje się przy otrzymywaniu laków, przyczem, po reakcji, produkt jest gotowy albo barwnik wylugowuje się rozpuszczalnikiem albo mocnym kwasem siarkowym i wydziela wodą. Np.: Mieszaninę 5 cz. ftalodwunitrylu z 25 cz. NaCl i 3 cz. CuCl₂·4NH₃ ogrzewa się do 180°—190° i otrzymaną masę wylugowuje się wodą. Albo 25 cz. ftalodwunitrylu miele się z 7,5 cz. Cu₂Cl₂ i 50 cz. kaolinu i ogrzewa szybko do 170°. Otrzymuje się w ten sposób niebieski lak. Ciekawe jest, że nie można otrzymać N-alkilo-pochodnych ftalocjaniny. Połączenie dwulitowe, reagujące natychmiast z chlorkami metali przez podwójną wymianę, nie reaguje z połączeniami halogenoalkilowymi w zwykłych warunkach, przy energicznym działaniu natomiast powstaje ftalocjanina wolna od metalu.

Ftalocjaniny znajdują zastosowanie jako barwniki z powodu nadzwyczaj korzystnych własności pod względem siły barwiącej i jasności odcienia, nierozpuszczalności w zwykłych rozpuszczalnikach i wyjątkowej trwałości na działanie światła, temperatury, alkaliów i kwasów.

Summary

The structure, preparation and application of phthalocyanine pigments are discussed.

Podwójna sól sodowa — $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

E. Pischinger i W. Grycza

Streszczenie

Podkreślono zalety podwójnej soli ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Zanalizowano możliwości i sposoby produkcji tej soli na skalę techniczną.

Najpopularniejszą sodową solą kwasu węglowego jest węglan sodu (Na_2CO_3), który łatwo krystalizuje z wodą i zależnie od temperatury daje sól 10-wodną, 7-wodną, 1-wodną. Powyżej 107°C węglan sodu krystalizuje jako sól bezwodna. Kwaśny węglan sodowy (NaHCO_3) jest natomiast znacznie trudniej rozpuszczalny i krystalizuje jako sól bezwodna.

Sole sodowe kwasu węglowego mają szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym i gospodarstwie domowym, ale nie zawsze spełniają całkowicie swoje zadanie, szczególnie w tych wypadkach, kiedy są stosowane w roztworach.

Soda bezwodna (węglan sodu) rozpuszcza się łatwo w wodzie z jednoczesnym wydzielaniem ciepła, jednak pozostają drobne grudki trudno rozpuszczalne, co ujemnie wpływa na prowadzenie procesów chemicznych. Poza tym roztwory węglanu sodowego są silnie alkaliczne ($p_{\text{H}} = 12$).

Kwaśny węglan sodowy (NaHCO_3) rozpuszcza się znacznie gorzej z jednoczesnym pochłanianiem ciepła. Alkaliczność jego roztworów jest mniejsza ($p_{\text{H}} = 8,5$), i nie zawsze wystarczająca. Celem zwiększenia alkaliczności przygotowuje się rozmaitego typu mieszanki węglanu obojętnego i kwaśnego, jednak ze względu na to że zmieszanie nigdy nie jest idealne, zawsze może powstać pewne ujemne oddziaływanie na tkaniny czy inne produkty. Naturalną taką mieszanką jest sól podwójna $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sesquicarbonat) znana od dawna, gdyż występuje w dużych ilościach w naturalnych złożach sodowych. Znaczenie występujących w naturze podwójnych soli jest w ogólnej gospodarce sodowej minimalne ze względu na to, że są one silnie zanieczyszczone, a miejsca ich występowania oddalone od centrów przemysłowych.

Byłoby wskazane aby nasze fabryki sodowe przystąpiły do produkcji soli podwójnej $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sesquicarbonatu). Soda w postaci sesquicarbonatu znalazłaby zastosowanie w przemyśle włókienniczym i w przemyśle środków do prania, jako najwłaściwszy środek akty-

wujący. Jak wiadomo soda w proszkach do prania sama nie jest środkiem piorącym, posiada działanie pomocnicze, powodując odpowiednie p_{H} i usuwając twardość wody.

Sesquicarbonat nie wietrzeje poniżej 60°C , a w roztworach nie rozkłada się z wydzielaniem dwutlenku węgla poniżej 85°C . Nie jest on higroskopijny, nie zbija się w grudki, jak soda bezwodna i nie wietrzeje, jak soda krystaliczna, w wodzie rozpuszcza się bardzo łatwo bez specjalnego dodatniego, względnie ujemnego efektu cieplnego.

Znane są dwie zasadnicze drogi otrzymania sesquicarbonatu:

- 1) Z roztworów solanki, nasyconej amoniakiem, przez karbonizację w niskiej temperaturze.
- 2) Z roztworów węglanu i dwuwęglanu sodowego przez krystalizację.

Pierwszy sposób opracowany został w Ameryce i jest tam stosowany na wielką skalę. Normalnie, przy otrzymaniu sody metodą Solvaya, roztwór solanki nasyconej amoniakiem w stosunku molowym 1:1 poddawany jest działaniu dwutlenku węgla w kolumnach, przy czym wytrąca się kwaśny węglan sodowy, który jest odsączany i kalcynowany. W zmodyfikowanej metodzie Solvaya nasycenie amoniakiem jest dwukrotnie wyższe i wtedy w pierwszym etapie wytrąca się sesquicarbonat. Temperatura przy nasycaniu nie może przekroczyć 40°C . Sączenie odbywa się przy temperaturze 30°C , w ten sposób 20 do 25% całkowitej ilości chlorku sodowego przechodzi w sesquicarbonat. Do ługu, po oddzieleniu kryształów, dodaje się świeżej solanki i przerabia się, normalnym sposobem, na kwaśny węglan, który przez kalcynację przeprowadzany jest w węglan obojętny.

Próby otrzymania sesquicarbonatu z roztworów nasyconych węglanu i dwuwęglanu sodu nie dawały początkowo rezultatów, gdyż sesquicarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nie krystalizuje z roztworów, w których stosunek molowy $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{NaHCO}_3$ jest 1:1, lecz tylko z takich, które zawierają węglan w nadmiarze. Nad krystalizacją sesquicarbonatu pracowano w okresie okupacji w fabryce sody w Krakowie (Dr. Pischinger i inż. Wardejn). Zauważono wtedy, że

stosunek równoważnikowy $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaHCO}_3$ winien wynosić 3:1. Roztwór taki bardzo łatwo przygotować przez ogrzanie zawiesiny kwaśnego węglanu w wodzie. Metodę tę stosuje się na szeroką skalę przy otrzymywaniu sody, jako surowca do sody kaustycznej.

W skali laboratoryjnej, dla ułatwienia, przyrządzano roztwory sody bezwodnej (techniczny węglan sodu) i sody oczyszczanej (kwaśny węglan sodu) w ten sposób, że mieszano uprzednio 190 do 220 g kwaśnego węglanu sodowego 95%-owego i 380 do 400 g węglanu sodowego i rozpuszczano w 1600 g wody.

Dodawanie mieszaniny węglanów odbywało się stopniowo (pół godziny) i roztwór się przy tym ogrzewał. Pod koniec rozpuszczania temperatura wynosiła przeciętnie 95°C . Krystalizację prowadzono w rozmaity sposób:

- a) Roztwór chłodzono od temperatury 95° do 68°C , stosując próżnię; przed rozpoczęciem wydzielania się kryształów wyłączano próżnię i dalej chłodzono do temperatury 55°C ; dalsze chłodzenie do 40°C prowadzono znów z zastosowaniem próżni. Okres krystalizacji trwał około $2\frac{1}{4}$ godz. Z 1000 g sody otrzymano 520 g sesquicarbonatu w postaci małych, ostrych i czystych kryształów. Spostrzeżenie początków krystalizacji powodowało trudności; dążono do zmniejszenia ilości powstających zarodków krystalizacyjnych, starając się jednocześnie skrócić czas trwania operacji. Przy chłodzeniu od 95° do 40° bez wyłączania próżni, krystalizacja trwała 1,5 godz., zachodziło tylko częściowe mieszanie roztworów, co można było poprawić przez mieszanie dodatkowe. Otrzymano 450 g sesquicarbonatu w postaci ostrych cienkich kryształów. Przy chłodzeniu pod próżnią do 68°C i dalszej swobodnej krystalizacji otrzymano kryształy nieco większe.
- b) Swobodna krystalizacja w temperaturach od 50° do 45° dawała duże czyste kryształy, ale okres jej trwania przedłużał się do 12-tu, względnie 16-tu godzin.
- c) Krystalizacja w ruchu, w rozmaitych krystalizatorach, trwała około 3 godz. przy spadku temperatur z 95° do 40°C . Kryształy otrzymane tą drogą były większe niż

pod **a** ale mniejsze niż pod **b**. Odsączanie kryształów odbywało się w temperaturze powyżej 35° , a suszenie na wolnym powietrzu.

Otrzymano sesquicarbonat z pewnym nadmiarem węglanu względnie kwaśnego węglanu sodu. Dla przykładu podajemy kilka analiz:

I. Sesquicarbonat 97,5%

NaHCO_3 2,2%

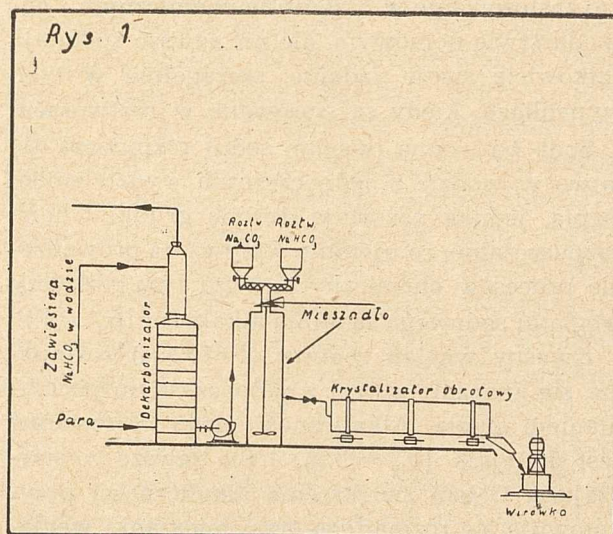
II. Sesquicarbonat 96,7%

Na_2CO_3 2,1%

H_2O 1,0%

III. Sesquicarbonat 98,6%

NaHCO_3 1,2%

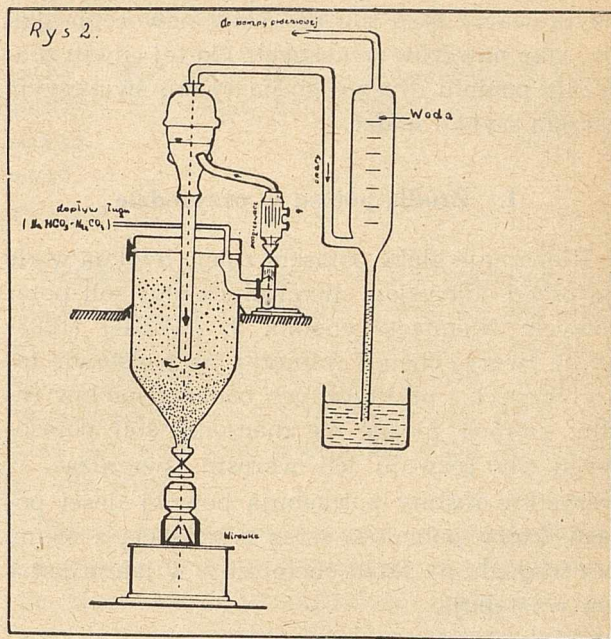


Na podstawie tych doświadczeń przeprowadzono próby na skalę półtechniczną na aparaturze, której schemat podano na rysunku nr 1. Zawieszinę NaHCO_3 w wodzie kierowano do dekarbonizatora, gdzie pod wpływem pary następował rozkład. Otrzymany ług kierowano do mieszadła nastawczego, gdzie uzupełniano go roztworem NaHCO_3 , względnie Na_2CO_3 , w miarę potrzeby. Z mieszadła ług przechodził do krystalizatora obrotowego. Wydzielone kryształy odsączano na wirówce, a ługi macierzyste zwracano.

Przeprowadzono również próby nad otrzymaniem sesquicarbonatu przez oddestylowanie nadmiaru wody. Odparowanie pod normalnym ciśnieniem jest tu niemożliwe, gdyż przy tej temperaturze prężność CO_2 jest tak duża, że w krótkim czasie stosunek równoważnikowy

$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3$ przekracza 4, co byłoby niepożądane. Dobre rezultaty otrzymano przy odparowywaniu pod zmniejszonym ciśnieniem. Przy 500 mm Hg temperatura wrzenia roztworu opada poniżej 80°C i szybkość rozkładu NaHCO_3 jest znacznie powolniejsza. W miarę odparowywania wytrącają się kryształy długości do 1 mm. Otrzymany produkt jest odsączany na gorąco, a ług macierzysty można zawrócić do dalszej produkcji.

Na skalę techniczną można, wobec tego, otrzymywać sesquicarbonat w aparatach wyparowych, odpuszczając co pewien czas ług z kryształami do zbiorników, skąd po odstaniu kierowany jest on do odwirowania. Do odparowywania można też zainstalować krystalizatory próżniowe, które mają tę zaletę, że kryształy są w nich w ciągłym ruchu i można, w pewnych granicach, regulować ich wielkość. Schemat takiej instalacji przedstawia rysunek nr 2. Ług (NaHCO_3 , Na_2CO_3) z dekarbonizatora jest doprowadzany do krystalizatora, a stąd pompa podaje ług świeży i ługi macierzyste przez podgrzewacz do odparowacza (górna część krystalizatora). Pod wpływem zmniejszonego ciśnienia część wody ulega odparowaniu, ług oziębia się i rozpoczyna się krystalizacja. Opary kieruje się do kondensatora, a ług wraz z kryształami spływa do części dolnej, gdzie następuje rozdzielenie. Pompa podaje ług po raz wtóry, przez podgrzewanie, do części górnej, a kryształy opadają na dno i przenoszone są stąd do wirówki. Dolna część krystalizatora jest otwarta i winna być zaopatrzona w przelew. Różnica poziomów w zbiorniku dolnym i górnym zależy od wysokości stosowanego ciśnienia.



Ze względów gospodarczych, przytoczonych wyżej, należałoby uruchomić u nas produkcję sesquicarbonatu — narazie na mniejszą skalę. Otrzymywanie tego produktu z solanki nasyconej amoniakiem mogłoby w okresie próbnym wpłynąć ujemnie na produkcję sody surowej i może powodować znaczne trudności aparaturowe. Zastosowanie krystalizacji z ługów pod zmniejszonym ciśnieniem na skalę techniczną nie jest skomplikowane. Aparatura taka nie wymaga dużo miejsca i uruchomienie produkcji 20 do 30 ton/24 h nie przedstawia wielkich trudności.

Summary

Advantages of sodium Sesquicarbonat usage in the industry are stressed out including possibilities of the production on technical scale.

Gospodarcze znaczenie przemysłu potasowego

E. Kowalski

Streszczenie

Podano różnorakie źródła i wszelkie postaci występowania potasu w przyrodzie, charakteryzując stopień użyteczności poszczególnych jego źródeł.

Znaczenie gospodarcze potasu polega głównie na wielkiej roli, jaką ten pierwiastek odgrywa w życiu i rozwoju roślin (nawozy sztuczne).

W połowie XVII wieku zaczęto nawozić glebę saletrą potasową KNO_3 , której dostarczały

Chile i Indie Zachodnie. Jednak mimo to popiół drzewny pozostał nadal głównym źródłem przemysłowego otrzymywania potasu. Dopiero przypadkowe odkrycie w początkach XIX wieku w Niemczech, w okolicy miasta Stassfurtu (przy wierceniach poszukiwawczych za solą jadalną) złóż soli potasowych oraz poznanie ich składu chemicznego, zapoczątkowało w 1860 r.

użytkowanie tych soli do celów nawożenia gleby, jako nawozów sztucznych. Od tej chwili znaczenie popiołu drzewnego na rynku światowym zaczęło szybko maleć.

I. Źródła potasu w przyrodzie

Ulepszanie gleby potasem znane było na wiele lat przed odkryciem niemieckich złóż soli potasowych. Niemiecki chemik J. LIEBIG (1803-1873), twórca chemii rolniczej, na podstawie teoretycznych i praktycznych badań popiołów roślin, zwrócił uwagę na znaczenie soli potasowych dla rozwoju ich wzrostu, twierdząc, iż wszystkie rośliny potrzebują pewnej ilości potasu, który pobierają wraz z wilgocią z ziemi, bez względu na skład chemiczny, w jakim potas ten występuje.

Twierdzenie Liebiga zostało wypróbowane doświadczalnie i stosowanie soli potasowych do nawożenia gruntów przyjmuje się i rozpowszechnia w szybkim tempie. Zawartość potasu w solach potasowych w stosunkach handlowych określa się procentem K_2O , bez względu na połączenie chemiczne, w jakim pierwiastek ten występuje. Stosunek przeliczenia jest następujący:

100 części KCl	odpowiada 63,3% K_2O
100 „ K_2SO_4	„ 54,1% „
100 „ K_2CO_3	„ 68,1% „

Zawartość K_2O w różnych gatunkach drewna wynosi:

drewno świerkowe	0,045% K_2O
„ bukowe	0,145% „
„ dębowe	0,153% „
„ wierzbowe	0,285% „

Natomiast popiół drzewny, zależnie od swego pochodzenia, zawiera do 50% różnych soli rozpuszczalnych jak: K_2CO_3 , K_2SO_4 , KCl, Na_2CO_3 i ponadto części nierozpuszczalne. Przykładowo, popiół drewna bukowego posiada skład:

15,5% K_2CO_3	} tj. około 10% K_2O czyli tlenku potasu
2,3% K_2SO_4	
3,4% Na_2CO_3	
0,2% NaCl	
78,7% części nierozpuszczalnych	

Popiół drzewny zawiera 6-10% K_2O , przy czym popiół z drzew liściastych jest bogatszy w K_2O aniżeli popiół z drzew szpilkowych.

Zawartość pożytecznych substancji w popiele podaje zestawienie:

P o p i ó ł	% K_2O	% P_2O_5	% CaO
z drzew liściastych	10	3,5	30
„ „ iglastych	6	2,5	35
ze słomy żytniej	20	5,0	8,5
ze słomy hreczanej	25-35	2,5	18,5
słonecznikowy	15-40		

Potas występuje w popiele roślinnym przeważnie pod postacią cennego związku K_2CO_3 , przy czym nie zawiera niepożądanego dla rozwoju wielu roślin anionu Cl. Popiół ten zawiera oprócz potasu również związki fosforu oraz wapnia, głównie w formie $CaCO_3$ i działa na gleby odkwaszająco.

Ponieważ zawartość tlenu potasu w popiele była zbyt mała, starano się ją koncentrować, przez wylugowanie zawartych w popiele soli i odrzucanie części nierozpuszczalnych, które osadzały się na dnie. Czysty roztwór odparowywano, otrzymując sól potasową zwaną p o t a ż e m o zawartości 10-40% K_2O i składzie zależnym od odmiany i pochodzenia drzew i roślin (klimat, kraj), z których powstał popiół. Skład potażu produkowanego w różnych krajach był następujący:

U.S.A.	71,2% K_2CO_3	16,1% K_2SO_4	3,6% KCl	8,2% Na_2CO_3
Rosja	69,6,, „	14,1,, „	2,0,, „	3,0,, „
Węgry	44,6,, „	30,0,, „	7,0,, „	18,1,, „
Polska	46,9,, „	29,9,, „	11,1,, „	3,6,, „

Potaż posiadał kolor żółtoczerwony, uzależniony od naczyń stosowanych do odparowywania. Najważniejszymi dostawcami potasu w tej formie były w swoim czasie kraje o olbrzymich lasach (Polska, Rosja, Ukraina). Tam, gdzie nie było lasów, używano innych roślin jak sitowie, szuware, kukurydza, tytoń itp. Jak dalece w dawnych czasach popłatny był popiół drzewny, świadczy fakt, iż chłopci w Westfalii ciągnęli znaczne zyski ze sprzedaży popiołu wędrownym kupcom.

Jeszcze w 19 lat po odkryciu złóż soli potasowych w Niemczech, ilość potasu otrzymywanego z popiołu drzewnego wynosiła 20.000 ton. Dziś

oczywiście na ten cel nikt nie poświęciłby lasu. Dla produkcji potażu uprawiano na północnym Kaukazie słonecznik i w 1907 r. wyprodukowano w 24 fabrykach 15.000 ton K_2CO_3 . W 1919 r. było tam jeszcze 20 fabryk w ruchu, ilość zaś ich wzrosła przypuszczalnie w 1927 r. do 55.

W krajach nadbrzeżnych znano fakt, iż popiół glonów morskich (używany do otrzymywania jodu) zawiera również około 20-25% soli potasowych, głównie w postaci chlorków i siarczanów potasu. Temu należy przypisać, że na wybrzeżach Bretanii i Szkocji produkowano potas z wyrzuconych przez morze mas glonów, które suszono i używano jako materiał opałowy, popiół zaś wykorzystywano jako nawóz potasowy. Jeszcze w 1903 r. wyprodukowano w Szkocji około 9.000 ton K_2O w formie 45% mieszanki K_2SO_4 i KCl . Głód potasowy podczas I wojny światowej w Stanach Zjednoczonych A.P., wobec zupełnego braku importu niemieckich soli potasowych, spowodował, iż zwrócona została ponownie uwaga na zawartość potasu w glonach i wznowiona produkcja tegoż na większą skalę.

Potas znaleziono również w melasie buraków cukrowych, której popiół zawiera: 30-35% K_2CO_3 , 18-22% KCl , 6-8% K_2SO_4 , 18-20% Na_2CO_3 oraz 15-25 % części nierozpuszczalnych.

Również popiół wełny owczej zawiera sporą ilość soli potasowych. Z wełny tej otrzymuje się przede wszystkim lanolinę, a z popiołu odtłuszczonej wełny, który zawiera około 30% K_2CO_3 , 15% K_2SO_4 , 9% KCl i 2% Na_2CO_3 uzyskuje się sole potasowe.

Z biegiem czasu i rozwojem myśli ludzkiej zaczęto dociekać, skąd wziął się potas w popiele roślin. Badając skład skorupy ziemskiej przekonano się, iż zawiera ona 2,23% potasu, który zajmuje 7-me miejsce w zespole pierwiastków wchodzących w jej skład. Potas jest więc szeroko i obficie rozpowszechnionym pierwiastkiem w litosferze, gdzie występuje przede wszystkim jako główny składnik chemiczny skaleni i łyszczyków.

W grupie skaleni zawierają potas:

ortoklaz czyli skaień	
potasowy $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	o zawartości 16,9% K_2O
alunit $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$	„ 11,4% „
-anidyn	„ 17,9% „

w grupie zaś łyszczyków:

leucyt $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	o zawartości 21,0% K_2O
muskowit $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	„ 11,8% „
serycyt	16,7% „
biotyt	
glaukonit	

Ortoklaz jest bardzo trudno rozpuszczalny, dlatego też zawarty w nim potas nie jest łatwo przyswajalny przez rośliny. Mimo to jednak w stanie drobno rozkruszonym stanowi w glebie wartościową rezerwę potasu, który przez rozkład pod wpływem wietrzenia staje się dostępny dla roślin.

Drugie miejsce po ortoklazu zajmuje **leucyt**, który posiada nie tylko większą zawartość potasu, ale również łatwiej ulega rozkładowi pod wpływem wietrzenia. W stanie sproszkowanym stanowi też skuteczniejsze źródło potasu aniżeli ortoklaz.

Najłatwiejszy jednak do przeróbki jest **alunit**, który już przez samo wypalenie rozkłada się na rozpuszczalne siarczany potasu i glinu. Obecnie prof. Lityński stwierdza, na podstawie badań teoretycznych, że prażenie glinokrzemianu z wapnem i chorkiem wapnia niemal ilościowo przeprowadza zawarte w nich nierozpuszczalne związki potasowe w stan rozpuszczalny, tak że mogą bezpośrednio być użyte jako nawozy potasowe. Minerale te stanowią części składowe niektórych skał wylewnych, a ortoklaz jest jednym z głównych składników granitów, sienitów, pegmatytów itd., w których zawartość potasu wynosi 5-8% K_2O .

Granit jest jedną z najbardziej powszechnych skał wylewnych w litosferze i występuje we wszystkich częściach świata. Można by zatem wnioskować, że sole potasowe winny być łatwe do otrzymania, obfite i tanie. W rzeczywistości jednak sole potasowe rzadko występują w takiej formie, w jakiej nadają się do użycia w rolnictwie jako nawozy potasowe. Rolnictwo potrzebuje bowiem soli potasowych łatwo rozpuszczalnych, podczas gdy te, które zawarte są w skałach i łyszczykach, występują w formie nierozpuszczalnej. Bez wątpienia jednak skały te posiadają pewną wartość, jako nawozy potasowe, gdyż w odpowiednim rozdrobnieniu z samej natury zaopatrują rośliny w potas. Jednak, z uwagi na stosunkowo minimalne wykorzystanie ich przez rośliny, w porównaniu do łatwo rozpusz-

czalnych soli potasowych kopalnych, nie mogą stanowić dla nich poważniejszej konkurencji.

D r u g i e więc źródło możliwości uzyskania soli potasowych stanowią skały zawierające potas.

Podczas pierwszej wojny światowej, wobec odcięcia od dowozu nawozów potasowych z Niemiec, skały te były w niektórych krajach, jedynym surowcem, z którego starano się z większym lub mniejszym sukcesem gospodarczym otrzymać sole potasowe.

Wskutek procesów wietrzenia skały rozpadają się stopniowo na mial, który przenoszony i osadzany przez rzeki, tworzy bogatą w potas ziemię. Na glebie takiej wzrasta bujna roślinność, absorbując potas zawarty w ziemi i gromadząc go w liściach i łodygach, skąd też popiół roślinny i drzewny stanowi źródło potasu.

Poza swym działaniem mechanicznym, woda rozpuszcza i wypłukuje ze skorupy ziemi różne sole, między nimi również sole potasowe i unosi je do mórz.

T r z e c i m źródłem potasu jest więc woda mórz i oceanów, która zawiera przeciętnie około 3,5%, t.j. 35 gramów w litrze różnych soli, z których najważniejszą pod względem ilościowym jest NaCl, następnie zaś sole magnezu, wapnia i potasu. Ilość tych ostatnich wnosi około 0,5-0,7 kg na 1m³ wody morskiej.

Przeciętny skład wody morskiej, podany przez Usiglio, jest następujący:

	Ciężarowo %	Części stałe %
W o d a	96,23 „	0,00 „
NaCl	2,94 „	77,75 „
MgCl ₂	0,32 „	10,88 „
MgSO ₄	0,25 „	4,74 „
CaSO ₄	0,13 „	3,60 „
NaBr	0,05 „	
KCl	0,05 „	
K ₂ SO ₄		2,46 „
CaCO ₃	0,11 „	0,34 „
Fe ₂ O ₃	0,0003 „	
MgBr ₂	ślady	0,22 „
NaJ	„	
MgJ ₂	„	

Ciężar właściwy : 1,024 do 1,029 kg/dm³

Jednakże zawartość soli nie jest we wszystkich morzach jednakowa.

I tak:

morze	Bałtyckie	zawiera ciężarowo	0,7%	różnych soli
„	Północne	„	3,5 „	„
„	Śródziemne	„	3,8 „	„
„	Adriatyckie	„	4,0 „	„
„	Martwe	„	21,7 „	„
„	Czarne	„	1,7 „	„
ocean	Atlantycki	„	3,7 „	„
„	Indyjski	„	3,5 „	„
kanal	La Manche	„	3,2 „	„

Ogólna ilość wszystkich soli, które rozpuszczone są we wszystkich morzach świata, wynosi według obliczeń 45.000 bilionów ton w stanie suchym, co obrazowo możemy sobie uzmysłować jako warstwę o grubości 56, m, otaczającą kulę ziemską, w której sole potasowe zajęłyby grubość 0,74 m.

Pomimo tej olbrzymiej zawartości soli potasowych w wodach mórz, otrzymywanie ich stamtąd nie wchodzi prawie w rachubę, z powodu silnego rozcieńczenia, dużych kosztów odparowywania oraz znacznej ilości soli ubocznych. Najbardziej słonym morzem jest Morze Martwe, zawierające około 12,5 kg KCl w 1 m³ wody, to też przystąpiono tutaj w 1928 r. do eksploatacji soli potasowych. Poza tym, tylko w korzystnych warunkach klimatycznych, rozwinęły się saliny morskie, dla uzyskania soli kuchennej oraz pewnej ilości KCl. W roku 1900 wyprodukowano w salinach morskich południowej Francji 2.000 ton KCl. Szersze wykorzystanie znalazły słone jeziora jak: Jesse, Searles-Lake i Great Basin w USA, dalej jezioro Sebkha el Malah w Tunisie oraz Morze Martwe.

Stany Zjednoczone A. P., które mają wielkie zapotrzebowanie na sole potasowe, a nie posiadają ich złóż w kraju, czyniły usilne starania, celem uniezależnienia się od importu z Niemiec. Pilnie przebadano liczne źródła solankowe i jeziora na zawartość potasu, nie osiągając jednak istotnych rezultatów. Poznane dotychczas źródła soli potasowych są liczne, wydajność ich jest jednak naogół mała. Popiół z drzew i roślin nie wystarcza dla pokrycia olbrzymiego zapotrzebowania światowego na potas, skały zaś, zawierające potas są trudne do przerobu, mało wydajne i nie rentowne. Początek właściwego przemysłu potasowego stanowi dopiero odkrycie w 1857 r. w okolicy Stassfurtu w Niemczech, złóż soli potasowych (karnalitów), które początkowo odrzucono jako nieużyteczne, tzw. Abrausalze. W pięć lat później powstaje tu jednak pierwsza fa-

bryka chemiczna do przeróbki tych soli odpadkowych.

Teoria wyprowadzona na zasadzie badań J. Liebiga streszcza się: Każda roślina zawiera w pewnym stopniu trzy składniki główne: fosfor, azot i potas. Ponieważ popiół każdej z roślin zawiera trzy składniki mineralne w stosunku, charakterystycznym dla danej rośliny, przeto różne gatunki roślin potrzebują do swej budowy różnych ilości tych składników. Stąd wniosek, że o wzroście rośliny decyduje ten składnik, który występuje w danej glebie w najmniejszej ilości, gdyż tkanka roślinna wzrasta w zależności od pewnej proporcji składników. Jeżeli zatem mamy roślinie za mało potasu, to można nawozić glebę nawet znacznymi ilościami fosforu i azotu bez uzyskania należytych rezultatów. Dlatego mówi się, że **najslabiej w roli reprezentowany składnik decyduje o plonach, a te, które występują w nadmiarze stają się nieużyteczne**. Ponieważ więc wszystkie te trzy składniki wzajemnie się uzależniają, nie stosując należytej ilości potasu, nie można skutecznie zwiększyć zawartości fosforu i azotu. Jako normalny uważa się stosunek: **3 części fosforu + 3 części azotu + 2 części potasu**.

II. Znaczenie potasu dla rozwoju roślin

Nawozy sztuczne spełniają wielorakie funkcje. Dostarczają one roślinom substancji odżywczych, uzupełniają składniki gleby, ułatwiają przemianę nierozpuszczalnych substancji mineralnych w formy łatwiej rozpuszczalne, oraz neutralizują szkodliwą kwasotę czy alkaliczność gleby. Najistotniejszymi dla rozwoju wszystkich roślin są: fosfor, azot, potas, wapno i niekiedy siarka. Wymienione substancje powinny być stale uzupełniane, aby gleba nie stała się nieurodzajna. Dlatego też gleby europejskie wymagają silnego nawożenia sztucznego.

Głównym naturalnym źródłem potasu w glebach są krzemiany i glinokrzemiany. Pod wpływem wietrzenia potas w nich ulega stopniowemu uruchomieniu, przechodząc z form trudno rozpuszczalnych w formy łatwiej przyswajalne dla roślin, jak węglany, azotany, fosforany, siarczany oraz rozpuszczalne sole różnych kwasów organicznych. Rośliny pobierają potas z gleby w pierwszym okresie wzrostu, tj. w okresie pędzenia, pod postacią jonów potasowych, które

dyfundują przez korzenie i występują w nich pod postacią szczawianów, cytrynianów, winianów, azotanów itp. gromadząc się przede wszystkim w łodygach, liściach i korzeniach. Potas jest niezbędny do budowy i czynności życiowych komórek roślinnych, białka i protoplazmy. Szczególnie wpływa on na tworzenie się węglowodanów, tj. skrobi i cukru oraz drzewnika, wzmacniając tym samym łodygę rośliny. To też rośliny, które mają tworzyć dużo węglowodanów, jak okopowe (ziemniaki), jęczmień, drzewa owocowe itp. potrzebują szczególnie dużo potasu.

Potas podwyższa odporność gleb na choroby i mrozy. Wpływa on dodatnio na dojrzewanie roślin, jakość i ilość plonów oraz wielkość i wagę ziarn. Rośliny zbożowe zasilane potasem mają sztywniejszą słomę i są odporniejsze na wyleganie.

Sole potasowe ułatwiają roślinom pobieranie wody i kompensują działanie opadów atmosferycznych. Brak potasu przyspiesza w roślinach proces oddychania, co wpływa na zmniejszenie w nich substancji organicznych, a tym samym na zmniejszenie plonów, nie pozwala również na normalne wykształcenie się ziarn i odbija się ujemnie na ilości skrobi w ziemniakach oraz cukru w burakach.

O ile brak azotu i fosforu powoduje tylko odpowiednie zmniejszenie się plonów i nie wpływa na stan zdrowotny rośliny, o tyle brak potasu po przekroczeniu pewnej granicznej normy, wywołuje powstanie chorych osobników roślinnych.

III. Źłóża soli potasowych

Najważniejszym źródłem uzyskiwania potasu są złoża soli potasowych, które podobnie jak i złoża soli kamiennej są osadami dawnych mórz. Stwierdzono, iż skutkiem powstania korzystnych warunków geologicznych nastąpiło wyparowanie mórz i wydzielenie się z wody morskiej najpierw pokładów soli jadalnej, a następnie, w wyjątkowo szczęśliwych okolicznościach, soli potasowych.

Sole potasowe występują w złożach w postaci chlorków i siarcanów potasu i to przeważnie w połączeniach chemicznych z chlorkiem i siarcanem magnezu oraz wapnia, są one zanie-

czyszczone iłami oraz posiadają dużą domieszkę soli kamiennnej.

Złoża soli potasowych przeważnie nie dostarczają surowców w postaci czystych związków potasu, lecz stanowią mieszaniny różnych minerałów, zawierających sole potasowe obok innych.

Z minerałów potasowych, które mają praktyczne znaczenie, wymienić należy:

sylwin	KCl	o zawartości 63,1% K ₂ O c. gat.	1,95
karnalit	KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O	„ 16,9 „ „	1,61
kainit	KCl · MgSO ₄ · 3H ₂ O	„ 18,9 „ „	2,14
langbainit	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄	„ 22,7 „ „	2,86
polihalit	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 2CaSO ₄ · 2H ₂ O	15,6 „ „	2,72

Do najważniejszych minerałów, spotykanych w złożach potasowych, a nie zawierających potasu należą:

sól kamienna	NaCl	c. własc. : 2,1 + 2,2	tward. 2
anhydryt	CaSO ₄	„ 2,8 + 3 „	3 do 3,5
gips	CaSO ₄ · 2H ₂ O	„ 2,2 + 2,4 „	1,5 „ 2
kizeryt	MgSO ₄ · H ₂ O	„ 2,5	

Spośród minerałów zawierających potas nie wszystkie nadają się do produkcji nawozów potasowych. Wpływa na to procentowa zawartość potasu, właściwości samych minerałów oraz ich zanieczyszczenia.

Głównymi surowcami potasowymi, które wykorzystuje się do produkcji nawozów potasowych są:

- surowiec sylwinotowy**, mieszanina czystego sylwinu z solą kamienną, ılem oraz małymi ilościami innych minerałów solnych,
- surowiec kainitowy**
- surowiec karnalitowy**
- surowiec langbainitowy**
- sól twarda**

Surowce te są eksploatowane w kopalniach, następnie przerabiane w zakładach przeróbki mechanicznej oraz chemicznej na nawozy potasowe. Górnictwo soli potasowych, analogicznie jak każde inne, posiada cechy charakterystyczne, leżące już w samej naturze złóż solnych, a które wywierają znaczny wpływ na technikę górnictwa. W kopalniach węgla kamiennego mamy do czynienia z niebezpieczeństwem wybuchu metanu, pyłu węglowego oraz oblatywaniem węgla i skał ze stropu i ścian wyrobisk, w

kopalniach węgla brunatnego musimy liczyć się z niebezpieczeństwem wdarcia się kurzawki (luźny piasek z wodą) z nadkładu i możliwością zaszlamowania wyrobisk, w kopalniach zaś soli głównym wrogiem techniki górnictwa jest woda słodka, której pod żadnym warunkiem nie można dopuścić do kopalni. Surowiec potasowy wydobywa się w kopalni na powierzchnię, a w zakładach przeróbki mechanicznej podlega on wzbogaceniu ręcznemu i następnie rozkruszeniu na ziarna do 5 mm. Tak rozkruszony surowiec potasowy zawiera 9—30% K₂O.

Surowce wyżej procentowe (20—30% K₂O) stanowią gotowy już produkt sprzedażny, surowce zaś niżej procentowe (9—20% K₂O) podlegają dalszemu wzbogaceniu chemicznemu, opartemu na rozpuszczaniu i krystalizacji frakcjonowanej w zakładach chemicznych, gdzie otrzymujemy wysoko procentowe sole chlorowe (96—99% KCl), rzadziej siarczanowe K₂SO₄. W Niemczech stosuje się wyłącznie metody wzbogacenia chemicznego, w USA zaś metody flotacji.

IV. Zakończenie

Złoża soli potasowych znane są dotychczas tylko w nielicznych punktach kuli ziemskiej i mało jest krajów, które obdarzone zostały przez naturę tym bogactwem.

Specjalnie uprzywilejowane przez przyrodę są pod tym względem Niemcy.

Światowe zasoby górnictwa soli potasowych ocenia się na ca 25 miliardów ton K₂O.

Posiadanie przez Niemcy olbrzymich zasobów soli potasowych oraz silnie rozbudowany przemysł potasowy są uważane powszechnie za jeden z czynników ekonomicznej potęgi Niemiec przed pierwszą wojną światową.

Najważniejszym zastosowaniem soli potasowych (około 90%) jest użytkowanie ich w charakterze sztucznych nawozów potasowych.

Jednak obok tego zastosowania w rolnictwie około 5—10% soli potasowych zużywamy w przemyśle chemicznym opartym o potas i towarzyszące mu inne sole jak: NaCl, MgCl₂, MgSO₄, Br. Sole te stanowią podstawowy surowiec do produkcji chlorku i siarczanu potasu — KCl, K₂SO₄, oraz takich produktów jak: ług potasowy KOH, używany w fabrykach mydła, farbiar-

stwie, pralniach, do dezynfekcji, do wyrobu środków leczniczych i odczynników laboratoryjnych.

Węglan potasu K_2CO_3 — potaż kalcynowany stosowany do wyrobu szkła i w fabrykach chemicznych,

azotan potasu KNO_3 — saletra indyjska, używana do wyrobu czarnego prochu, peklowania mięsa, w pirotechnice, ceramice

chlorek magnezu $MgCl_2$ — używany w przemyśle włókienniczym przy impregnacji drewna i podkładów kolejowych,

tlenek magnezu MgO — stosowany przy wyrobie ksyrolitu,

sól gorzka $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — mająca zastosowanie w przemyśle włókienniczym i medycynie,

sól glauberska $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — używana przy apreturze i w farbiarstwie,

brom i sole bromowe — używane w medycynie i przy fabrykacji farb,

chlorany i nadchlorany potasu — stosowane jako materiały wybuchowe, środki lecznicze i w farbiarstwie,

metaliczny magnez — metal przyszłości, którego stopy z dodatkami 6—10% glinu oraz małymi ilościami cynku i manganu odznaczają się małym ciężarem właściwym. wynoszącym około 1,74, oraz większą wytrzymałością (25—27 kg/mm²) i sztywnością aniżeli większość stopów glinu. Stopów tych używa się przede wszystkim w przemyśle samolotowym, samochodowym, do wyrobu mikroskopów, lornetek, aparatów fotograficznych itd.

Summary

Forms in which potassium occurs in nature are presented and evaluated from the industrial point of view.

Potassium is of great importance as a fertilizer in agriculture.

Konferencja racjonalizatorów w Mościcach

Dnia 30 czerwca 1950 r. odbyła się w Państwowych Zakładach Przemysłu Azotowego w Mościcach pierwsza w kraju Konferencja Racjonalizatorów Przemysłu Nieorganicznego, i Przemysłu Nawozów Sztucznych.

Konferencja ta została zorganizowana przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, redakcję „Przemysłu Chemicznego” oraz redakcję „Problemów”.

Na tę pierwszą naradę racjonalizatorów przybyli liczni przedstawiciele świata naukowego, świata technicznego i spory zastęp robotników-racjonalizatorów.

Obrady wykazały, że mamy wiele ukrytych talentów racjonalizatorskich, o których się dotychczas nie słyszało. Te drżące siły racjonalizatorskie szarych, nikomu nie znanych ludzi dopiero teraz w dobie nowej rzeczywistości mogą wykazać swoje umiejętności i niewykorzystane uzdolnienia. Będzie to podstawą wykonania doniosłych planów, jakie mamy przed sobą.

Na konferencji zostały wygłoszone następujące referaty: prof. dr Wojciech Świątosławski — „Nauka a Przemysł”, gen. dyr. mgr. Karol

Ackerman — „Akcja racjonalizatorów w przemyśle chemicznym”, nacz. dyr. inż. Stanisław Bartoszewicz — „Rola chemika i mechanika w wytwórni chemicznej”.

Prof. Świątosławski omawia w swym referacie odmienny stosunek naukowców do wynalazczości przemysłowej w krajach kapitalistycznych i socjalistycznych.

Uczni i geniusze pracowali dawniej w zupełnym odosobnieniu od otoczenia i tła społecznego, w którym żyli. Uczni, zwłaszcza w pierwszej połowie ubiegłego stulecia, stronili od wszelkiej pracy, która miałaby na celu praktyczne wyzyskanie ich odkryć i wynalazków.

Niemcy pierwsi zrozumieli doniosłe znaczenie praktycznego zastosowania swych odkryć i stąd w Niemczech rozwinęły się liczne gałęzie technologii chemicznej zwłaszcza organicznej. To samo zjawisko daje się zaobserwować w Ameryce po pierwszej wojnie światowej.

Celem jednak naukowych badań przemysłowych w krajach kapitalistycznych jest li tylko zadanie ciosu konkurentowi lub korzystna sprzedaż licencji, a nie potaniecie i polepszenie wytwórczości dla dobra ogółu.

Dopiero planowa gospodarka zaprowadzona po rewolucji październikowej przez Związek Radziecki, najdalej posunięta organizacja nauki i łożenie olbrzymich sum na naukowe prace badawcze wytworzyły warunki, w których naukowiec stał się społecznikiem.

Nie można zaplanować dokonywanych odkryć, natomiast zastosowanie odkrycia w przemyśle wymaga ogromnej organizacji i ścisłej współpracy wielu czynników, jak pracy technologa, ekonomisty i specjaliści od ogólnego planowania gospodarczego.

Po zainstalowaniu nowej aparatury zaczyna się współpraca racjonalizatora, który sprawdza, czy aparatura działa sprawnie. Racjonalizator pokonywuje tzw. dziecięce choroby, przez które każda nowa metoda postępowania musi przejść.

Tak więc w ogólnym schemacie metod wytwórczych powinna istnieć ścisła współpraca między pierwszym etapem pracy odkrywco - laboratoryjnej, a dalszymi stadiami do pracy racjonalizatorów włącznie.

W porównaniu do stosunków, panujących w Związku Radzieckim, mamy za mało naukowców. Musielibyśmy ich mieć pięciokrotnie więcej, by sprostać wszystkim zadaniom.

Pokładamy jednak nadzieję, że wspólny, szarmonizowany wysiłek wszystkich biorących udział w prowadzeniu nowych metod wytwórczych będzie dawał najlepsze wyniki nawet przy wielkim braku specjalistów i pracowników nauki.

Należy nawiązać bliższy kontakt racjonalizatorów z pracownikami nauki, należy zapraszać ich do uczelni akademickich, aby mogli opisać studentom i personelowi uczelni, jakimi drogami dochodzili do swych ulepszeń. Wspólnymi siłami zdołamy opanować trudności i zamienić Polskę w kraj uprzemysłowiony i stosujący nowoczesne metody produkcji.

Dyr. Ackerman w swym referacie zaznacza różnicę znaczenia postępu technicznego i racjonalizatorstwa w krajach kapitalistycznych i socjalistycznych. Kapitalizm hamuje i niszczy postęp techniczny. W krajach kapitalistycznych racjonalizacja i postęp techniczny prowadzą do kryzysu. W krajach, w których środki produkcji są uspołecznione dzieje się inaczej — tam naukowcy i racjonalizatorzy znajdują pole dla swej twórczej pracy i tu postęp techniczny

przyśpieszy osiągnięcie dobrobytu dla wszystkich ludzi pracy.

Musi zniknąć przegroda między pracownikiem naukowym i racjonalizatorem, należy wyrównać start życiowy i techniczny i różnice wykształcenia naukowca i robotnika.

Częstokroć pracownicy Instytutów Badawczych zupełnie nie mają „poczucia fabryki” i jest to jedno z największych niedomagań, naszego przemysłu. Gdyby ci naukowcy nawiązali ściślejszy kontakt z robotnikami, byłoby lepiej wiedzieli, który z pomysłów naukowych jest ładnie opracowany, lecz nie jest do zrealizowania. Bylibyśmy w ten sposób uniknęli wielu błędów.

Bardzo słuszne jest więc żądanie prof. Świętosławskiego nawiązania ścisłego kontaktu między projektodawcą a realizatorem naukowego odkrycia w przemyśle.

W ciągu planu 6-letniego przemysł chemiczny w Polsce ma być powiększony 2,5 razy. Załogi fabryczne winny się dobrze orientować w całokształcie założeń planu.

Dyr. Ackerman przytacza w swym przemówieniu takie osiągnięcia racjonalizatorów, jak np. uruchomienie fabryki kwasu siarkowego przez ob. Dudka dzięki wykorzystaniu do dmuchaw przekładni znajdujących się pod Kielcami czołgów i uruchomienie fabryki w Mościcach w ciągu ośmiu miesięcy dzięki sprowadzeniu z ogromnym trudem i bez żadnej dokumentacji potrzebnej aparatury z Ziem Zachodnich i Niemiec. Osiągnięcia te wskazują, że plan 6-letni będzie wykonany tylko w tym wypadku, gdy dobrze zorganizujemy postęp techniczny i akcję racjonalizatorską.

Na wstępie swego referatu zaznacza inż. Bartoszewicz, iż opiera się w swym przemówieniu na usprawnieniach racjonalizatorskich w przemysłach cementowym, wapienniczym i surowców mineralnych — a więc pokrewnych przemysłowi chemicznemu.

Dla racjonalizatora praca jest sprawą ambicji i honoru, nie zaś wypełnienia obowiązku i tylko w tym wypadku może dać piękne wyniki.

Referent przytacza parę przykładów, które doskonale ilustrują osiągnięcia racjonalizatorskie.

a) W cementowni Grodzisk robotnicy opracowali metodę dostarczenia szlamów wapien-

nych do pieca i zmian obrotów pieca. Usprawnienia te znacznie powiększyły wydajność produkcji i inżynierowie próbują dziś dobudować teorię do faktu ustalonego przez robotników.

b) Palacz Kuśmidar zauważył w jednej z cementowni, że otrzymywany wypał zależny jest od wieku geologicznego surowca. Inżynierowie również dobudowują teorię opierając się na tym fakcie.

c) W innej fabryce robotnicy przyczynili się do wzmożenia produkcji od 8 do kilkuset procent. Dzięki pomysłom racjonalizatorskim zostały w 14 na 16 fabryk usunięte tak zw. wąskie gardła.

Kapitałnym zagadnieniem przemysłowym jest gospodarka odpadkami. W dobrze zorganizowanej fabryce, jak powiedział uczony radziecki Budnikow, materiałem odpadkowym jest tylko dźwięk. Od tej sytuacji jesteśmy jeszcze dalecy. Przy pomocy racjonalizatorów należy jednak znaleźć zastosowanie dla odpadków z wielkich zakładów przemysłowych. Jednym z takich pomysłów jest przepuszczanie żużla wielkiego pieca przez granulator. Żużel staje się dzięki temu doskonałym surowcem dla betonów lekkich.

Paźdździe odpadkowe rozszarł inny racjonalizator stosuje do budowy płyt z gipsu odpadkowego, które są cennym materiałem budowlanym.

Poza tym racjonalizatorzy wykorzystali energię promienistą pieca do suszenia żużla odkotłowego.

Dzięki takim usprawnieniom przemysł chemiczny będzie mógł się stać drugim w kraju po przemyśle węglowym.

Najciekawsze pomysły racjonalizatorskie podane zostały przez następujących referentów branżowych.

Ob. Malarczyk z fabryki superfosfatu opowiada, jak na każdym odcinku technicznym krok za krokiem pokonywane były trudności zupełnie w teorii nieprzewidziane i w przedwojennym okresie nie dopomyślenia. Ob. Malarczyk mówi o usprawnieniach w jego fabryce w dziedzinie komór, bagiera, transportera i młynów, np. o skonstruowaniu ślimaka do transportu szkodliwej dla zdrowia pracujących mączki kostnej - odklejowej.

Mówca daje zestawienie dokonanych oszczędności. Wysokość wypłaconych premii racjonalizatorskich wyniosła 487.000 zł.

Ob. Dębski z Mościc referuje dokonane usprawnienia w dziedzinie produkcji saletry wapniowej, które przyniosły poważne oszczędności.

Dotąd dokonano 161 usprawnień zarejestrowanych, które w lwiej części dotyczyły ruchu, transportu wewnętrznego i wykorzystania aparatury krajowej w miejsce importowanej.

Ob. Kołodziej z Chorzowa mówi nie o samych usprawnieniach lecz o akcji planowania tychże w roku 1949. Planowane są zmiany parametrów produkcji, zmniejszenie kosztów utrzymania aparatury, zapobieganie powstawaniu awarii.

Ob. Lemański opowiedział zebranym o pracy miejscowego klubu racjonalizatorskiego. Jednym z większych dokonanych usprawnień był pomysł przetaczania kilkutonowego filtru bez rozbiegania.

Ob. Kowalski (Chorzów) opowiedział o ulepszeniu montażu okien, które zostało odrzucone jako niechemiczne. Usprawnienie to byłoby bardzo pożyteczne dla przemysłu budowlanego i należałoby je skierować do kompetentnego klubu. Byłaby więc bardzo pożądana zarówno zorganizowana współpraca między klubami, jak między klubami i światem nauki.

Ob. Muzyka z Mościc podkreśla udział racjonalizatorów w wykonaniu planu 6-letniego przez fabrykę.

Przy produkcji amoniaku osiąga się obecnie o 20 — 25% wyższą produkcję niż przed wojną. Dokonano usprawnień przy przedmuchu gazów oraz na syntezie tlenku węgla. Katalizatory, które pracowały 5 — 6 miesięcy, obecnie dzięki zastosowaniu przez robotników odoliwienia pracują 18 miesięcy.

Referent podkreśla, iż dawniej majstrowie śmieli się z usprawnień robotników — teraz pomysły racjonalizatorów wprowadza się w czyn. Należałoby zorganizować wykłady i odczyty i uaktywnić działalność klubów racjonalizatorskich.

Ob. Piekarczyk z Jeleniej Góry zreferował szereg ciekawych dokonanych przez siebie usprawnień. Ob. Piekarczyk wykonał reparację pieca pirytowego, który już był nie do użycia

i zmontował w latach 45 — 47 siedem pomp, których wykonania państwowe przedsiębiorstwa się nie podjęły (należy zaznaczyć, że pompy te do dnia dzisiejszego dobrze działają). Ob. Piekarczyk dokonał poza tym remontu motoru Diesla w ciągu 14 dni. Wszystkie te usprawnienia mogły być zrobione dzięki lekturze książek fachowych i ciągłemu doksztalcaniu się.

Dyskusję zakończył inż. Bartoszewicz, który stwierdził, że Konferencja wykazała, jak ogromne rezultaty dał ruch racjonalizatorski.

Grozi jednak niebezpieczeństwo „małej platformy” — małej ilości wciągniętych do ruchu racjonalizatorów. Należy spopularyzować ruch racjonalizatorski, gdyż racjonalizacja jest jedną z form przodownictwa pracy. Należy zorganizować współpracę naukowców i techników ze wszystkimi racjonalizatorami i przodownikami pracy.

Znajdujemy się w bardzo ciężkiej sytuacji kadrowej. Nowych potrzebnych ludzi należy poszukać wśród racjonalizatorów, którzy utworzą kadry, budujące w Polsce Socjalizm.

Zasadnicze przyczyny obniżające jakość wyrobów gumowych

Z. Otwinowski

Komitet Ekonomiczny Rady Ministrów powziął ostatnio uchwałę w sprawie podniesienia jakości produkcji.

W związku z tym wypowiedziana została walka o usunięcie usterek i błędów produkcji, a we wszystkich zakładach i wytwórniach państwowych i uspołecznionych zorganizowano komórki kontroli produkcji, które nie tylko sprawdzają jakość gotowych wyrobów gumowych, ale prowadzą kontrolę przez cały cykl produkcji od jej początku aż do końcowego stadium. Aby jednak uzyskać najlepsze, w najwyższym gatunku wyroby gumowe, nie wystarczy rozciągnąć kontroli na sam tylko cykl produkcyjny, należy również bardzo skrupulatnie i sumiennie sprawdzać surowce i półprodukty dostarczane przez inne przemysły. W przemyśle gumowym w skład mieszanek produkcyjnych oprócz podstawowego surowca, którym jest kauczuk, wchodzi cały szereg innych surowców, jak siarka i przyspieszacze, (nieodzownie potrzebne do procesu wulkanizacji), oraz w dużej ilości stosowane, tak zwane napelniacze, do których zaliczamy: sadzę, krede, kaolin, talk, tlenek cynku i inne. Wszystkie te składniki są dodawane w stanie zmielonym i powinny odpowiadać następującym podstawowym warunkom:

1) Składniki te powinny posiadać wysoki stopień rozdrobnienia. Wielkość drobin powinna się wahać w granicach od setnych części mikrona do kilku mikronów. To subtelne sproszkowanie osiąga się przez bardzo dokładne zmielenie na specjalnych młynach, przy czym wielkość

drobin powinna być możliwie jednakowa. Niezależnie od stopnia rozdrobnienia i równomierności drobin, duże znaczenie ma ich kształt i rozwinięcie powierzchni; bardziej rozwinięta powierzchnia daje lepsze wyniki (np. sadza aktywna).

- 2) Wszystkie składniki, wchodzące w skład mieszanek gumowych, muszą być suche, nie zawierać większych ilości wilgoci (dla niektórych składników zawartość wilgoci wahać się może w granicach maksimum do 3%). Składniki te również nie powinny zawierać wody krystalizacyjnej, ani części lotnych, które w czasie wulkanizacji w temperaturze do 150°C mogłyby się wydzielać, powodując w następstwie przy dalszych procesach, a szczególnie podczas wulkanizacji, wyroby nie pełnowartościowe, częściowo porowate (wyjątkiem jest tu produkcja gumy porowatej).
- 3) Stosowane składniki powinny dawać reakcję obojętną; zawartość wolnych kwasów (na przykład w regeneracie otrzymanym metodą kwasową lub w smole drzewnej, zawierającej kwasy) wpływa wybitnie szkodliwie na gumę, powodując znacznie szybszy proces starzenia oraz do pewnego stopnia hamuje proces wulkanizacji. Charakter alkaliczny jest mniej szkodliwy, ale również niepożądany, gdyż zasady posiadają własność przyspieszania procesu wulkanizacji. Wprowadzenie nieokreślonych mniejszych lub większych ilości zasad, czy kwasów utrudnia możliwości

prawidłowego określenia czasu wulkanizacji. W wypadkach, kiedy wraz z wprowadzanymi do mieszanki składnikami, dostaną się do niej stosunkowo znaczne ilości alkaliu, może się okazać, że wyroby gumowe będą przewulkanizowane, natomiast w wypadku obecności kwasów mogą być niedowulkanizowane.

Można stosować bez obawy pogorszenia własności wulkanizatów jako składniki mieszanek gumowych jedynie takie, które odpowiadają wyżej wymienionym warunkom. Kontrolę surowców pod względem własności chemicznych musi przeprowadzać laboratorium chemiczne i tutaj wytwórnice napotykają na pewne trudności, ze względu na chwilowe jeszcze niekompletne wyposażenie laboratoriów. Po przeprowadzeniu kontroli surowców pod względem chemicznym, należy rozpocząć kontrolę poszczególnych operacji produkcyjnych. W fabrykach gumowych, gdzie wszystkie składniki są ściśle odważane według pewnej recepty, trzeba zwrócić baczną uwagę na kontrolę działu odważalni. Jeżeli odważanie takich szczególnie składników, jak siarka i przyspieszacze, od ilości których zależy wulkanizacja, jest wykonane niedbale, to ewentualny błąd ważenia ma decydujący wpływ na produkt gotowy i otrzymany produkt będzie przewulkanizowany lub niedowulkanizowany, niezależnie od tego, że wszystkie pozostałe poszczególne operacje były wykonane prawidłowo. Skutki niedopatrzania tego działu można w dużym stopniu zmniejszyć przez stosowanie przygotowanych uprzednio tak zwanych przedmieszek, kauczuk-siarka, kauczuk-przyspieszcz. Dzięki tym przedmieszkom ważenie jest uproszczone i unika się również zasadniczego błędu rozsypania lub rozpylania w czasie przygotowania mieszanek na walcach, kiedy dodaje się poszczególne składniki.

Na walcowni należy zwrócić uwagę na odpowiednie początkowe podgrzanie walców i następnie utrzymywanie ich w danej temperaturze (która nie powinna przekraczać 60—65°C) przez odpowiednie chłodzenie wodą.

Przy niedostatecznym chłodzeniu walce nagrzewają się zbyt silnie podczas wykonywania mieszanek i mogą powodować podwulkanizowanie mieszanki i utratę jej plastyczności. W tym wypadku nie nadaje się już mieszanka do dalszej przeróbki. Błędy te najczęściej powstają

na walcowni. Podobne zjawiska mogą występować na następnym dziale, to jest na kalandrowni, względnie na wytłaczarkach, ale zdarza się to stosunkowo znacznie rzadziej. Na kalandrowni kontrola powinna polegać na utrzymaniu stale odpowiedniej, żądanej grubości wyciąganych płyt, gdyż jest to podstawowe zadanie tego działu.

Następnym działem jest przekrojnia, na której przygotowuje się poszczególne wykroje według odpowiednich szablonów. Tutaj błędy mogą polegać na niedokładnym przykrojeniu; błędy te niewątpliwie mają wpływ na jakość wyrobu, ale główne trudności mogą one powodować na dziale konfekcji, to też, zanim wykroje przejdą na ten dział, powinny być przejrzane i przesortowane. Na dziale konfekcji, gdzie z poszczególnych wykrojów składa się gotowy fabrykat np. but gumowy, najwięcej błędów może powstać przez niedbale zestawienie wykrojów, nierówne ich przymocowanie, sklejanie, radełkowanie i obcinanie. Przy smarowaniu klejem kauczukowym należy zwracać uwagę, aby rozpuszczalnik kleju — benzyna, została całkowicie odparowana, gdyż pozostawienie choćby śladów benzyny powoduje mniejsze lub większe pęcherze, porowatość wyrobu itp. Wszystkie te błędy w pierwszej linii mają wpływ na estetyczny wygląd i chociaż również wpływają w znacznym stopniu na jakość wyrobu, stosunkowo jednak rzadko dyskwalifikują go całkowicie.

Po skonfekcjonowaniu następuje ostatni cykl technologiczny produkcji — to proces wulkanizacji. Prawidłowość procesu wulkanizacji jest zależna w pierwszej linii od prawidłowo zestawionej i odważonej recepty, a następnie od odpowiedniej temperatury i czasu wulkanizacji. Mogą tutaj zachodzić dwa zasadnicze błędy: wyrób może być niedowulkanizowany i wtedy z reguły następuje zjawisko wykwitania siarki, wyrób pokrywa się szaro-białym nalotem siarki, lub też produkt jest przewulkanizowany i w zależności od stopnia przewulkanizowania, traci w mniejszym lub większym stopniu zalety wytrzymałości. Błędy niedowulkanizowania i przewulkanizowania są do pewnego stopnia błędami ukrytymi, gdyż początkowo wyrób nie różni się od prawidłowo zwulkanizowanego, a wady występują dopiero po pewnym czasie. Z tego też względu błędy te są bardzo niebez-

pieczne, gdyż mogą uścić czujność kierownictwa produkcji; np. wykwitanie siarki może nastąpić po paru lub kilkunastu dniach, a czasem nawet po upływie tygodni; przewulkanizowany wyrób szybciej ulega procesowi starzenia, nie nadaje się do długiego magazynowania (paru lat), ale zjawisko to zaobserwować można nie wcześniej, niż po roku.

Błędy te trudne do zwalczania ze względu na ich późne występowanie, dadzą się jednak uniknąć całkowicie przez zainstalowanie odpowiednich urządzeń, które automatycznie rejestrują na taśmie przebieg procesu, to jest czas i temperaturę wulkanizacji, dając pełny obraz spo-

sobu przeprowadzenia tej operacji. Jeszcze jednak nie we wszystkich fabrykach zostały zainstalowane podobne aparaty. W zależności od rodzaju produktów danej wytwórni może powstać potrzeba znacznego rozszerzenia kontroli, aby objęła ona wszystkie działy. Omawiając kontrolę produkcji brano pod uwagę jedynie działy zasadnicze, które zawsze muszą być w każdej fabryce wyrobów gumowych i uwzględniono najważniejsze i najczęściej spotykane w fabrykach błędy. Błędy te głównie powodują obniżenie jakości i wartości wyrobów gumowych, przy dobrze jednak zorganizowanej kontroli dadzą się całkowicie usunąć.

Do Prenumeratorów i Czytelników „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

Redakcja czasopisma prosi o zwracanie się we wszystkich sprawach administracyjnych, dotyczących prenumeraty pisma, bezpośrednio do Naczelnej Organizacji Technicznej:

Administracja Czasopism Technicznych:
WARSZAWA, CZACKIEGO 3/5

S P R A W O Z D A N I E

ilościowe i finansowe z akcji usprawnień pracowniczych jednostek podległych
Centralnemu Zarządowi Przemysłu Chemicznego za I kwartał 1950 r.

JEDNOSTKA PODLEGA CENTRALNEMU ZARZĄDOWI PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	Usprawnienia zgłoszone w kwartale sprawozdawczym								Kwoty wypłacone w kwartale sprawozdawczym		Przewidywana oszczędność roczna	Racionalizatorzy zgłaszający wnioski — liczba ogólna po raz pierwszy	
	przez zespoły pracowników	robotników indywidualnie	pracowników inż. tech.	innych	Razem	zatwierdzonych do nagrodzenia	odrzuconych	nieszatutowanych	Tytułem nagród łącznie z zaliczkami	Za pomoc techniczną	W wyniku uspra- wień zatwierdzonych w kwartale sprawozdawczym		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Zjednoczenie Przemysłu Nieorganicznego	24	60	52	16	152	47	45	60	754.354	14.500	37.555.937	126	63
Zjednocz. Zakł. Przem. Koksochemicznego	3	7	18	8	36	12	8	16	664.260	16.000	47.786.265	93	71
Zjednoczenie Przemysłu Chemicznego „Erg“	16	23	17	1	57	32	20	5	696.211	85.250	7.567.486	61	41
Zjednocz. Zakł. Przemysł. Farb. i Lakierów	3	1	2	—	6	1	1	4	50.000			9	5
Zakłady Chemiczne w woj. krakowskim	3	5	4		12	3	3	6	57.400			12	8
Zakł. Przem. Azot. Chorzów	5	5	3		13	3	1	9	509.900		22.062.000	30	16
Zakł. Przem. Azot. Mościce	3	4	7		14	7	4	3	313.954		1.066.513	20	11
Zakł. Przem. Azot. Kędzierzyn			9		9	1	8		5.000		458.000	11	9
Zakłady Sodowe Kraków	4	8	7		19	7	8	4	26.376		168.701	19	3
Zakłady Sodowe Mątwy	2	11	2		15	9	2	4	131.580	30.000	651.710	14	11
Zjedn. Zakł. Przem. Barwników „Boruta“	15	9	12		36	24	9	3	235.280		8.000.000	36	12
Nadodrz. Zakł. Przem. Org.	4	9	15		28	8	4	16	488.872	10.000	7.782.553	28	10
Zakł. Przem. Chem. Pabianice	5	7	10	2	24	2		22	379.086		2.419.938	28	13
Zakł. Chem. w woj. rzeszowskim	1	2	2	1	6	1	1	4	20.000			8	7
Dolnośl. Zakł. Chem.	0	0	1		1	1			77.000		813.000	1	
Zjedn. Zakł. Przem. Farmaceutycznego	2	7	4	5	18	7	9	2	196.170		3.026.827	18	18
Zjedn. Zakł. Przem. Gazów Technicznych		4	5		9	3	1	5	72.760		296.640	9	7
Zjedn. Zakł. Montażu Remontów Montochem.	1	3	6	2	12	2	3	7	61.320		316.941	9	8
R a z e m	91	165	176	35	467	170	127	170	4.739.523	155.750	139.972.511	532	313

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

○ azeotropie czteroskładnikowym utworzonym z benzenu, etanolu, wody i n- heptanu

W. Świętosławski i K. Zięborak

Komunikat I

Stwierdzone zostało istnienie heteroazeotro-
pu czteroskładnikowego utworzonego z n-hepta-
nu, benzenu, etanolu i wody.

Temperatura wrzenia azeotro-
pu czteroskładnikowego pod ciśnieniem normalnym wynosi
64,78° C. W tablicy I podano dane liczbowe
obrazujące skład azeotro-
pu czteroskładnikowe-
go (kolumna I), oraz warstwy dolnej (kolu-
mna II) i warstwy górnej (kolumna III).

Tablica I

Składnik	I % wagowe	II % wagowe	III % wagowe
Benzen	62,4	11,8	73,5
n-Heptan	12,1	0,9	14,5
Etanol	18,7	54,4	11,0
Woda	6,8	32,9	1,0
	100,0	100,0	100,0

W tablicy II podano gęstości i współczynniki
refrakcji dla warstwy górnej i dolnej.

Tablica II

Własność	Warstwa dolna	Warstwa górna
Gęstość d_4^{20}	0,8772	0,8385
Współczynnik refrakcji n_D^{20}	1,3739	1,4640

W 20° C objętość dolnej fazy stanowi 17,2%
objętości całkowitej. Odpowiada to 17,85% w
przeliczeniu na procenty wagowe.

Summary

The quaternary azeotrope composed of ethanol-
benzene - water and normal heptane has been obtained.
It has been characterized by boiling temperature
64.78° C and by the following weight percent compo-
sition: benzene 62.4, ethanol 18.7, water 6.8 and normal
heptane 12.1. Composition, densities and the refractive
indexes of both the lower and the upper phases are
given. The volume percent of the lower phase at 20° C
is 17.2 which corresponds to 17.85 percent of the weight
percentage.

○ azeotropie czteroskładnikowym utworzonym z izooktanu, etanolu, wody i benzenu

W. Świętosławski i K. Zięborak

Komunikat II

Stwierdzone zostało istnienie heteroazeotro-
pu czteroskładnikowego utworzonego z izooktanu
(2,2,4-trójmetylopentanu), benzenu, etanolu i
wody.

Temperatura wrzenia azeotro-
pu czteroskładnikowego pod ciśnieniem normalnym wynosi
64,68° C i jest o 0,174-0,178° C niższa od tempe-
ratury wrzenia azeotro-
pu trójskładnikowego
benzen-etanol-woda.

Tablica I zawiera wyniki analizy azeotro-
pu czteroskładnikowego. W kolumnie I podano
procentowy skład azeotro-
pu, w kolumnie II

i III skład w procentach wagowych warstwy
górnej i dolnej w 20°C.

Tablica I

Składnik	I % wagowe	II % wagowe	III % wagowe
Benzen	61,5	1,5	72,2
Izooktan	14,1	1,2	17,0
Etanol	17,7	54,6	9,9
Woda	6,7	32,7	0,9
	100,0	100,0	100,0

Tablica II zawiera wartości na gęstość i na współczynniki załamania światła fazy dolnej i górnej.

T a b l i c a II

W ł a s n o ś ć	Faza dolna	Faza górna
Gęstość d_4^{20}	0,8766	0,8293
Spółczynnik refrakcji n_D^{20}	1,3782	1,4595

Przy 20°C objętość dolnej warstwy stanowi 17,0 procentów całkowitej objętości. Odpowiada to 17,8 procentów w przeliczeniu na procenty wagowe.

Summary

The existence of the quaternary heteroazeotrope composed of benzene-ethanol-water and isooctane (2, 2, 4-trimethyl-pentane) has been proved. The boiling point of the heteroazeotrope at one atmosphere 64.68° C, and the weight percentages composition are as follows: benzene 61.5, ethanol 17.7, water 6.7 and isooctane 14.1. The densities and the refractive indexes of both the liquid phases have been also determined.

○ azeotropie czteroskładnikowym utworzonym z benzenu, etanolu, wody i cykloheksanu

K. Zięborak

Komunikat III

Stwierdzono istnienie heteroazeotropu czteroskładnikowego utworzonego z cykloheksanu, benzenu, etanolu i wody i oznaczono temperaturę wrzenia tego azeotropu pod ciśnieniem normalnym na 62,19°C. Skład azeotropu w procentach wagowych jest następujący:

benzen	21,5%
etanol	17,4%
woda	7,1%
cykloheksan	54,0%

Obniżenie temperatury wrzenia azeotropu czteroskładnikowego benzen - cykloheksan -

etanol - woda w stosunku do temperatury wrzenia azeotropu trójskładnikowego, cykloheksan-etanol - woda wynosi 0,41°C.

Summary

The quaternary azeotrope: benzene-ethanol-water-cyclohexane of the following weight percent composition: benzene 21.5, ethanol 17.4, water 7.1 and cyclohexane 54.0 and boiling temperature 62.19° C has been obtained. The azeotropic depression equal to 0.41° C was found with respect to boiling temperature of the lower boiling ternary azeotrope composed of ethanol - water - cyclohexane.

○ stycznych i prawie stycznych izobarach ograniczających zasięgi tworzenia się azeotropów dwu-, trój- i czteroskładnikowych

W. Świętosławski

Komunikat IV

Jeżeli czynnik azeotropujący A, o temperaturze wrzenia t_A , tworzy azeotropy dwuskładnikowe z przedstawicielami szeregu homologicznego B, B₁, B₂, ..., B_n, względnie z ich izomerami, znaleźć można zazwyczaj takie związki tego szeregu np. B_n, i B, z których pierwszy, wrzający w temperaturze t_{Bn} tworzy izobarę styczną lub prawie styczną do poziomej, przeprowadzonej przez punkt t_A , a drugi izobarę styczną lub prawie styczną do poziomej przeprowadzonej przez punkt T_B . Zaproponowano nazwać różnicę temperatur

$t_{Bn} - t_B = Z_A$ zasięgiem czynnika azeotropującego A.

Jeżeli $t_{Bn} - t_A = t_A - t_B$, zasięg nazywamy symetrycznym, w przeciwnym przypadku nazywamy go asymetrycznym.

Przypuśćmy, że dwie substancje A i C tworzą ze sobą azeotrop dwuskładnikowy (A, C), a każda z nich z osobna azeotropy dwuskładnikowe z wyżej wymienionym szeregiem homolo-

gicznym oraz z izomerami substancji, tworzących ów szereg. Założmy poza tym, że zasięg azeotropowy Z_A substancji A jest mniejszy od zasięgu Z_C substancji C . Możemy wówczas twierdzić, że A i C tworzyć będą trójskładnikowe azeotropy (A, C, B_i), w których B_i jest dowolnym przedstawicielem rozpatrywanej serii związków w granicach zasięgu Z_A , a więc czynnika o mniejszym zasięgu azeotropowym. Nie znaleziono dotychczas wyjątków od tej reguły. Przeciwnie stwierdzono tworzenie się azeotropów trójskładnikowych z przedstawicielami wrzącymi nieco poniżej i powyżej granic określonych zasięgiem Z_A . Uzależnione to jest od tworzenia prawie stycznych izobar mieszanin zeotropowych, lub w ogóle od znacznych odchyśleń od prawa Raoult'a charakteryzujących te mieszaniny zeotropowe.

Prawdopodobieństwo tworzenia się azeotropów czteroskładnikowych uzależnione jest od tego, czy trzy składniki tworzą ze sobą azeotrop trójskładnikowy, oraz jaki jest zasięg azeotropowy składnika o najsłabszej zdolności tworzenia azeotropów z danym szeregiem homologicznym. Homologi i ich izomery, wrzące nieco wyżej i niżej od tych, które tworzą azeotropy styczne lub prawie styczne z czynnikiem o najmniejszym zasięgu, mogą również tworzyć azeotropy czteroskładnikowe z trzema składnikami, o których mowa jest wyżej.

Mieszaniny utworzone z kilku azeotropów trójskładnikowych i czteroskładnikowych są trudne do rozdzielenia za pomocą destylacji frakcjonowanej. Trudności te stają się niemal nie do pokonania, gdy w mieszaninie znajdują się dwa szeregi homologów, mogących tworzyć azeotro-

py dwuskładnikowe, oraz dwa lub więcej czynników azeotropujących, zdolnych do tworzenia azeotropów wieloskładnikowych.

Summary

Tangent and nearly tangent binary azeotropes formed by an azeotropic agent and a series of homologs and their isomers have been examined. The term azeotropic range or capacity of an agent has been suggested for designation of the extreme limits of boiling temperatures of the corresponding homologs which form tangent or nearly tangent isobars. Agents forming symmetric and asymmetric sections of the upper and lower branch of the mentioned extreme limits characterizing the azeotropic range of an agent have been examined.

The probability of the formation of ternary azeotropes by two agents A and C with a series of homologs $B, B_1, B_2 \dots B_n$ and their isomers depends exclusively upon the agent characterized by the lowest azeotropic range.

No exceptions have been found so far from this rule. On the contrary, ternary azeotropes have been found which were characterized by somewhat lower and higher boiling temperatures than those associated with the azeotropic capacity of the least effective azeotropic agent. In these cases the corresponding homologs form tangent or nearly tangent isobars with the agent characterized by the lowest azeotropic range.

The probability of the formation of quaternary azeotropes is associated with the azeotropic range of the least effective agent. The three azeotropic agents A, C and D which are able to form quaternary azeotropes with homologs of the series $B, B_1, B_2 \dots B_n$ should form ternary azeotropes with one another.

Difficulties in separation by distillation of mixtures containing two series of homologs forming azeotropes with one another have been stressed out. The difficulties increase if the mixture undergoing fractional distillation contains, in addition, one or two components which are able to form ternary or quaternary azeotropes with the representatives of the two series of homologs.

○ zeotropach prawie stycznych i ich wpływie na tworzenie się azeotropów trój- i czteroskładnikowych

W. Świątosławski

Komunikat V

Wykazano istnienie ścisłej analogii tworzenia się prawie stycznych dwuskładnikowych i czteroskładnikowych względnie trójskładnikowych zeotropowych mieszanin o izobarach prawie stycznych w odniesieniu do poziomych

przeprowadzonych przez punkt wrzenia odpowiedniego czynnika azeotropującego. Został podany przykład mieszaniny utworzonej z benzenem oraz frakcji benzyny zebranej w granicach temperatur od 93° do 109°C , obrazujący zjawiska w układach dwuskładnikowych zeotropów prawie stycznych. Ta sama mieszanina, z do-

datkiem nadmiaru etanolu i wody w mieszaninie poddanej rektyfikacji, jest typowym przykładem prawie stycznych azeotropów czteroskładnikowych i zeotropów trójskładnikowych. Stwierdzone zostało występowanie ciągłości przy przejściu od prawie stycznych azeotropów do prawie stycznych zeotropów.

Stwierdzono występowanie poważnych trudności związanych z rozdzielaniem poliazeotropów i polizeotropów za pomocą destylacji frakcjonowanej, wykonywanej na wielopółkowej kolumnie destylacyjnej.

Summary

A close analogy has been found between the formation of tangent or nearly tangent azeotropes and nearly tangent zeotropes in case when one azeotropic agent A forms binary azeotropes and zeotropes with a series of homologs B, B₁, B₂...B_n or if two or

three azeotropic agents A, C and D are forming ternary or quaternary nearly tangent azeotropes or binary and ternary nearly tangent zeotropes. An example is given for illustrating these phenomena. Namely, a mixture of benzene and of 93—109° C fraction of gasoline represents the case in which the formation of nearly tangent azeotropic and zeotropic mixtures takes place. On the addition to this mixture an excess of ethanol and water, filling a distilling flask, the formation of a series of nearly tangent quaternary azeotropes with respect to the ternary azeotrope benzene-ethanol-water can easily be observed. When carrying out the distillation the formation of nearly tangent zeotropic mixture of ternary azeotropes formed by water and ethanol with benzene on one hand, and with the representatives of the homologous series on the other, takes place.

Considerable difficulties in separation of these poliazeotropic and polizeotropic mixtures by distillation are encountered even when a very effective multiplate distilling column is used.

Zestaw laboratoryjny do odmineralizowania wody

Z. Błaszowska i H. Tatur

Streszczenie

Opracowano zestaw aparatury laboratoryjnej do odmineralizowania wody, przystosowany do stałego użytku w laboratorium. Aparatura składa się ze zwartego zestawu dwóch kolumn jonitowych, kationitowej i anionitowej, z domontowanym aparatem pomiarowym konduktometrycznym do automatycznej sygnalizacji zmian przewodnictwa elektrolitycznego wody odmineralizowanej. Jako kationit zastosowano węgiel sulfonowany, produkcji krajowej, „Escarbo“.

Wstęp

W związku ze specjalnymi pracami badawczymi wymagającymi wielkich ilości wody destylowanej, okazała się konieczność pokrycia zwiększonego jej zapotrzebowania w laboratorium. W tym celu równolegle ze zwykłą destylarką postanowiono zmontować kolumnę jonowymienną do odmineralizowania wody. Zadanie było tym łatwiejsze do wykonania, iż pewne cechy fizykochemiczne jonitów, znajdujących się w posiadaniu naszej pracowni, były nam już dość dobrze znane.

Zagadnienie całkowitego odmineralizowania wody, znane zasadniczo od dość dawna,¹⁾ w naszych warunkach pracy powojennej było ra-

czej nowością w sensie wyzyskania go na terenie laboratorium do stałego użytkowania.

Rozwiązanie zagadnienia polegało na przystosowaniu odpowiedniego zespołu kolumn jonitowych, jako stałej podręcznej aparatury laboratoryjnej do całkowitego odmineralizowania warszawskiej wody wodociągowej, ze specjalnym uwzględnieniem zastosowania kationitu Escarbo produkcji krajowej. Anionit musiał być siłą rzeczy pochodzenia zagranicznego.

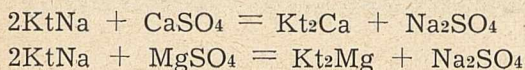
Zasada odmineralizowania wody

Samo zagadnienie wymiany jonów nie jest nowością ani w założeniu swym, ani w zastosowaniach. Jako zjawisko znane było od dawna, a w zastosowaniu przemysłowym do zmękczenia wody skutecznie stosowane od lat kilkadziesiąt.²⁾ Dopiero jednak w ostatnim kilkunastoleciu problem ten wzbudził szczególne zainteresowanie i początkowy jego zakres uległ znacznemu rozszerzeniu dzięki rozwojowi metod otrzymywania syntetycznych żywic organicznych³⁾ oraz węgla sulfonowanych,⁴⁾ posia-

dających własności wymiany jonów. Wraz z szybkim rozwojem produkcji tych nowych materiałów jonowymiennych zaczęto zarzucać powszechnie stosowane dotychczas w przemyśle zeolity krzemowe, zastępując je prawie wyłącznie organicznymi wymiennicami syntetycznymi, bądź półsyntetycznymi. Celowość tego była jasna: zeolity krzemowe dają tylko wymianę kationów i to kationów wyłącznie metalicznych; wymiany jonu wodorowego nie można na nich przeprowadzać, ponieważ kwasy działają na nie destrukcyjnie. W zastosowaniu do oczyszczania wody zeolity krzemowe nadają się zatem jedynie do zmiękczenia wody, nie nadają się zaś do jej demineralizacji. W celu osiągnięcia całkowitego odmineralizowania wody należy rozporządzać z jednej strony kationitami, zdolnymi do wymiany kationów wodorowych na kationy metaliczne, z drugiej strony anionitami, zdolnymi do wymiany anionów.³⁾ Warunki te spełniają różne rodzaje żywic syntetycznych.¹⁾ Poza tym jako kationity zdolne do wymiany jonu wodorowego używane bywają powszechnie również i węgle sulfonowane.¹⁾

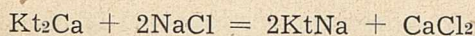
Zwykle zmiękczenie wody przeprowadza się na kationitach pracujących w tzw. cyklu sodowym. Zasada procesu polega na wymianie jonów Ca^{++} i Mg^{++} zawartych w wodzie twardej na jony sodowe obecne w kationicie, który z kolei regenerowany jest roztworem chlorku sodowego. Reagują przy tym równoważne ilości kationów sodowych z wapniowymi i magnezowymi.

Proces wymiany kationów przy zmiękczeniu wody przedstawić można schematycznie:



gdzie Kt — złożona grupa wymiennicza kationowego.

Analogicznie, proces regeneracji kationitu będzie się przedstawiał schematycznie:



Regenerację prowadzi się zwykle za pomocą 5—10%-go roztworu NaCl.

Proces zmiękczenia i regeneracji w prakty-

ce ogranicza się do prostych czynności filtrowania surowej wody przez kolumnę z kationitem. Przedział, w którym przesuwają się reakcje wymiany w kolumnie nazywany bywa „strefą zmiękczenia“, lub też „obszarem wymiany“. Gdy strefa zmiękczenia przesunie się do dolnego krańca kolumny, wówczas proces wymiany uważać należy za praktycznie ukończony, a kolumnę za wyczerpaną. Należy wówczas wymiennicę zregenerować.

Całkowity proces wymiany i regeneracji w przypadku zmiękczenia wody obejmuje zasadniczo 3 stadia pracy na kolumnie kationowej:

- 1) Reakcja wymiany między jonitem a roztworem, zawierającym jony, które mają ulec wymianie
- 2) Regeneracja jonitu
- 3) Przemycanie wodą (usuwanie czynnika regenerującego).

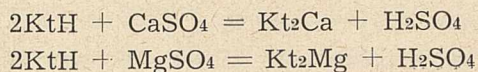
W innych procesach wymiany jonów — zwykle stosuje się cykl pracy w 4 stadiach, tj. po reakcji wymiany jonów stosuje się przemycanie wodą.

Odmineralizowanie wody⁵⁾ prowadzi się zasadniczo w dwóch etapach; w pierwszym — na kationitach w „cyklu wodorowym“, tj. na kationitach obsadzonych jonami wodorowymi i regenerowanych roztworami kwasów, w drugim zaś etapie — na anionitach regenerowanych roztworami zasad. Proces odmineralizowania wody polega więc początkowo na wymianie jonów Ca^{++} i Mg^{++} obecnych w wodzie surowej na kationy wodorowe, tworzące z odpowiednimi anionami kwasy, a następnie na wychwytyaniu tych kwasów przez anionit (wymiana anionów).

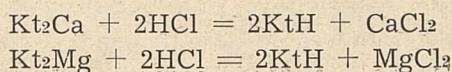
Reakcje wymiany i regeneracji na kationitach i anionitach przedstawiają następujące schematy:

Reakcje na kationicie:

Wymiana:

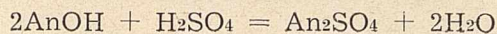


Regeneracja:

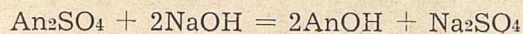


Reakcje na anionicie:

Wymiana:



Regeneracja:

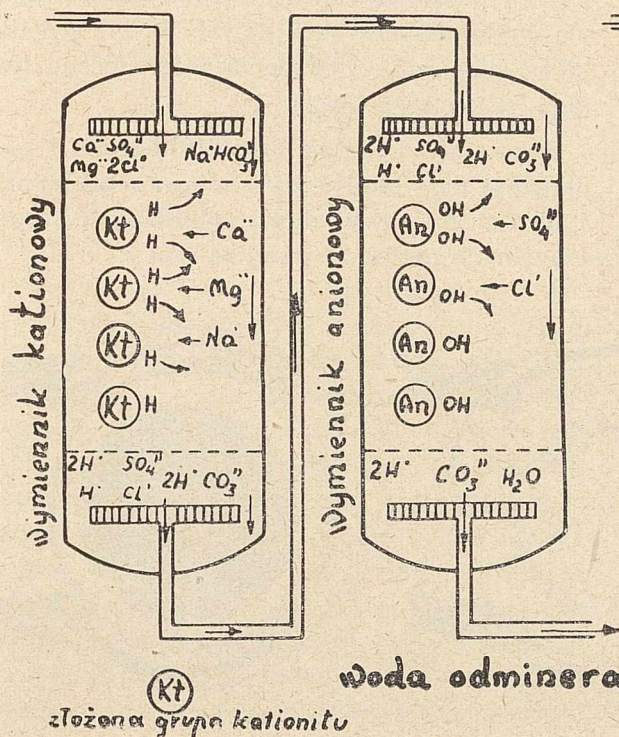


Kolumny wymienne stosowane w skali technicznej przy odmineralizowaniu wody muszą być wyłożone materiałem odpornym na działanie kwasów i zasad.

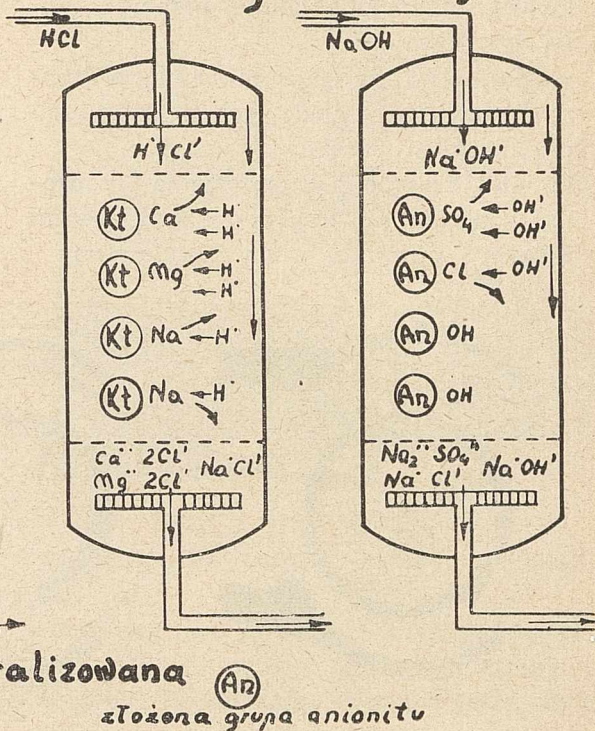
na usunięcie z wody gazów w niej rozpuszczonych, bakterii oraz krzemionki, która jest zbyt słabym kwasem, aby zwykły anionit mógł ją zatrzymać.

Gazy i bakterie można usunąć przez dodatkowe wygotowanie wody, krzemionka natomiast wymaga specjalnego postępowania. Z pośród kilku metod usuwania krzemionki z wody surowej¹⁾ należy wspomnieć o dwóch nowych metodach, opartych na zastosowaniu jonitów. Jedną z nich⁶⁾ polega na zastosowaniu fluorków ja-

Odmineralizowanie



Regeneracja



Rys. 1.

Schemat działania jonitów w wymiennikach jonowych

Rys. 1 podaje schematycznie działanie aparatury do odmineralizowania wody. Kwas węglowy, wydzielony tu na kationicie z węglanów obecnych w wodzie o twardości przemijającej, jako kwas zbyt słaby, nie jest wychwytywany przez anionit. Do celów przemysłowych zatem, gdzie należy unikać rozpuszczonego CO_2 z powodu jego własności korodujących, stosowany bywa dodatkowo odgazowywacz. Do celów laboratoryjnych wystarcza najczęściej stosowanie tylko obu kolumn — kationitowej i anionitowej, przy czym proces można prowadzić najprościej w kolumnach szklanych.

Taki normalny zestaw aparatury nie pozwala

ko środka pomocniczego do wytworzenia ze słabego kwasu krzemowego silnego kwasu fluorokrzemowego, który łatwo jest pochłaniany przez zwykłe anionity; druga⁷⁾ posługuje się nowym typem anionitów o silnie zasadowych właściwościach, dzięki którym anionity takie zdolne są zatrzymywać nawet słaby kwas krzemowy.

Jedną z tych metod jest obecnie opracowywana doświadczalnie w naszym laboratorium z zastosowaniem kationitu produkcji krajowej.

W pracy niniejszej nad odmineralizowaniem warszawskiej wody wodociągowej do celów laboratoryjnych pominęliśmy odkrzemianie, jako sprawę dla nas nieistotną.

Część doświadczalna.

Odmineralizowanie wody w naszej pracowni zostało wykonane na wymienniaczu kationowym Escarbo, węgla sulfonowanym produkcji polskiej, zawierającym grupy czynne SO_3H , oraz na wymienniaczu anionowym produkcji amerykańskiej, oznaczonym literą „A” o strukturze nam nieznanej.

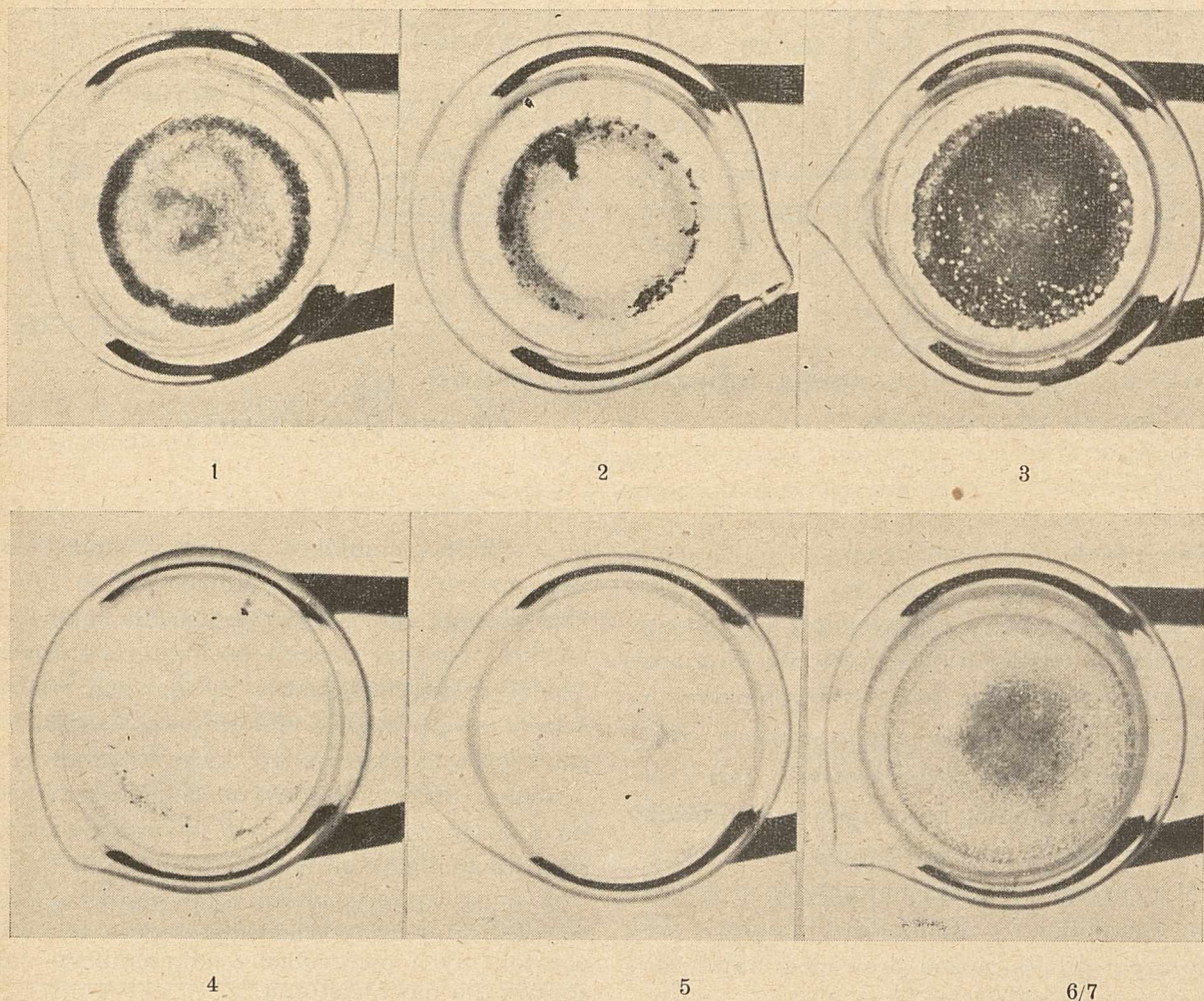
Pierwsze próby demineralizacji wody wykonane były na zestawie następującym:

1. filtr mechaniczny z glinki porowatej, nałożony wprost na kran wodny
2. piasek grubo - ziarnisty (wygotowany w kwasie solnym i dokładnie przemyty wodą destylowaną)
3. węgiel aktywny — w celu usunięcia drobnych zawiesin koloidowych i substancji organicznych
4. kationit Escarbo z grupą czynną obsadzoną wodorem, tj. zregenerowany kwasem solnym i przemyty wodą destylowaną

5. anionit „A” — z czynną grupą aminową; gotowy produkt amerykański, zregenerowany ługiem sodowym i przemyty wodą destylowaną
6. węgiel aktywny — w celu usunięcia koloidów, wypłukiwanych ewentualnie z kolumn jonitowych
7. piasek — przemyty jak w pkt. 2
8. filtr z waty.

Już w pierwszych doświadczeniach okazało się jednak, że zestaw powyższy jest nieodpowiedni. Zarówno filtry z węgla aktywnego, jak i filtry piaskowe okazały się nie tylko zbędne, ale wręcz niekorzystne, dawały bowiem dodatkowe silne zanieczyszczenia mechaniczne (węgiel) i chemiczne (SiO_2).

Załączone zdjęcia na rys. 2 (fotografie 1 — 6) obrazują nam osady, uzyskane po odparowaniu 1 litra wody z wycieków, odbieranych z poszczególnych miejsc złożonej kolumny:



Rys. 2. Sucha pozostałość po odparowaniu 1 litra wody z kolejnych wycieków po różnych filtrach w kolumnie próbnej: 1 — filtr mechaniczny (glinka porowata), 2 — filtr piaskowy, 3 — węgiel aktywny, 4 — kationit Escarbo, 5 — anionit „A”, 6/7 — węgiel aktywny i piasek.

Ze zdjęć powyższych wynika, że zastosowany przez nas węgiel aktywny wzbogacał wodę w osad pyłu węglowego, a piasek w krzemionkę koloidową.

Poniższa tabela 1 podaje stosunki ilościowe:

T a b e l a 1

Ilość części stałych w wodzie po kolejnym przeprowadzeniu wody przez różne filtry kolumny składanej

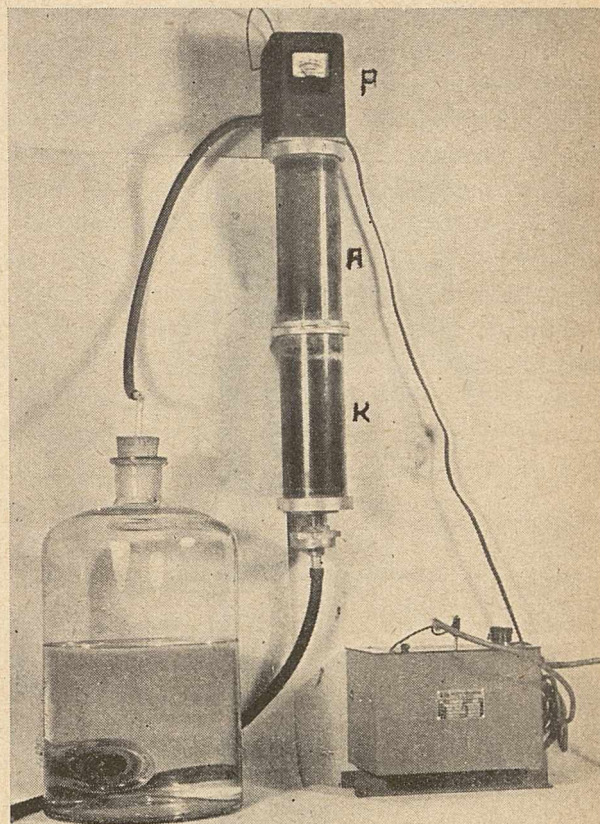
Nr kolejny filtru	filtr	Ilość osadu z 1 litra wody g	Rodzaj osadu
1	Mechaniczny (glinka porowata)	0,1610	Kryształy soli
2	Piaskowy	0,2297	Kryształy soli i krzemionka
3	Węgiel aktywny	0,2421	Osad b. ciemny
4	Kationit Escarbo	0,0792	„ ciemny
5	Anionit „A”	0,0074	„ żółtawy
6,7	Węgiel aktywny	0,0245	„ ciemny

Z powodu braku innego (lepszego) węgla aktywnego oraz odpowiedniego żwirku filtracyjnego, możliwie nierozpuszczalnego w wodzie, postanowiono przede wszystkim wyeliminować prawie wszystkie dodatkowe filtry, pozostawiając oprócz obu jonitów tylko pierwszy filtr mechaniczny z glinki porowatej, nałożony bezpośrednio na kran wodny. Prócz tego postanowiono doprowadzić oba jonity do stanu praktycznej czystości chemicznej. Wymieniacze jonowe bowiem, użyte przez nas w pierwszych próbach, były produktami technicznymi raz tylko zregenerowanymi i woda, przepływająca przez nie, wymywała z nich pewne substancje; poza tym, jak nam było wiadomo z innych doświadczeń, węgiel sulfonowany Escarbo, jako produkt techniczny, zawierał duże ilości żelaza. Postanowiono zatem poddać oba jonity gruntownemu oczyszczeniu. W tym celu usunięto z kationitu żelazo kwasem solnym o dość znacznym stężeniu (około 10% HCl), zaś anionit oczyszczono ługiem sodowym (2nNaOH) przez wielokrotną regenerację z użyciem dużego nadmiaru ługu. Wreszcie oba jonity dokładnie przemyto wodą destylowaną w temp. 60°C.

W ten sposób przygotowane wymieniacze jonowe posłużyły nam do sporządzenia ostatecznego zestawu aparatury kolumn wymiennych, przedstawionych na fotografii (rys. 3).

Aparat składa się z dwóch części zasadniczych: z kolumny dolnej **K** wypełnionej katio-

nitem Escarbo, pracującym w cyklu wodorowym, oraz z kolumny górnej **A**, wypełnionej



Rys. 3.

Laboratoryjna kolumna składana do odmineralizowania wody.

anionitem „A” (produkcji amerykańskiej). Oba człony tej kolumny składanej są rurami szklanymi (ϕ 7,5 cm, dług. 45 cm) w oprawie aluminiowej i z perforowanymi dnami aluminiowymi pokrytymi cienką warstwą waty. Masa kationitu w kolumnie dolnej wynosi 500 g, anionitu w kolumnie górnej — 400 g. Wodę wprowadza się od dołu ku górze. Bezpośrednio nad górną kolumną umieszczony jest aparacik konduktometryczny **P**, służący do mierzenia przewodnictwa elektrolitycznego wody, po przejściu jej przez obie kolumny jonitowe. Aparat ten domontowany został później — z chwilą otrzymania przez nas całego amerykańskiego zestawu podręcznego do odmineralizowania wody do użytku domowego (rys. 4).

Aparat konduktometryczny z zestawu amerykańskiego przemontowaliśmy na naszą kolumnę. Działanie jego polega na automatycz-

Część doświadczalna.

Odmineralizowanie wody w naszej pracowni zostało wykonane na wymienniaczu kationowym Escarbo, węgla sulfonowanym produkcji polskiej, zawierającym grupy czynne SO_3H , oraz na wymienniaczu anionowym produkcji amerykańskiej, oznaczonym literą „A” o strukturze nam nieznanej.

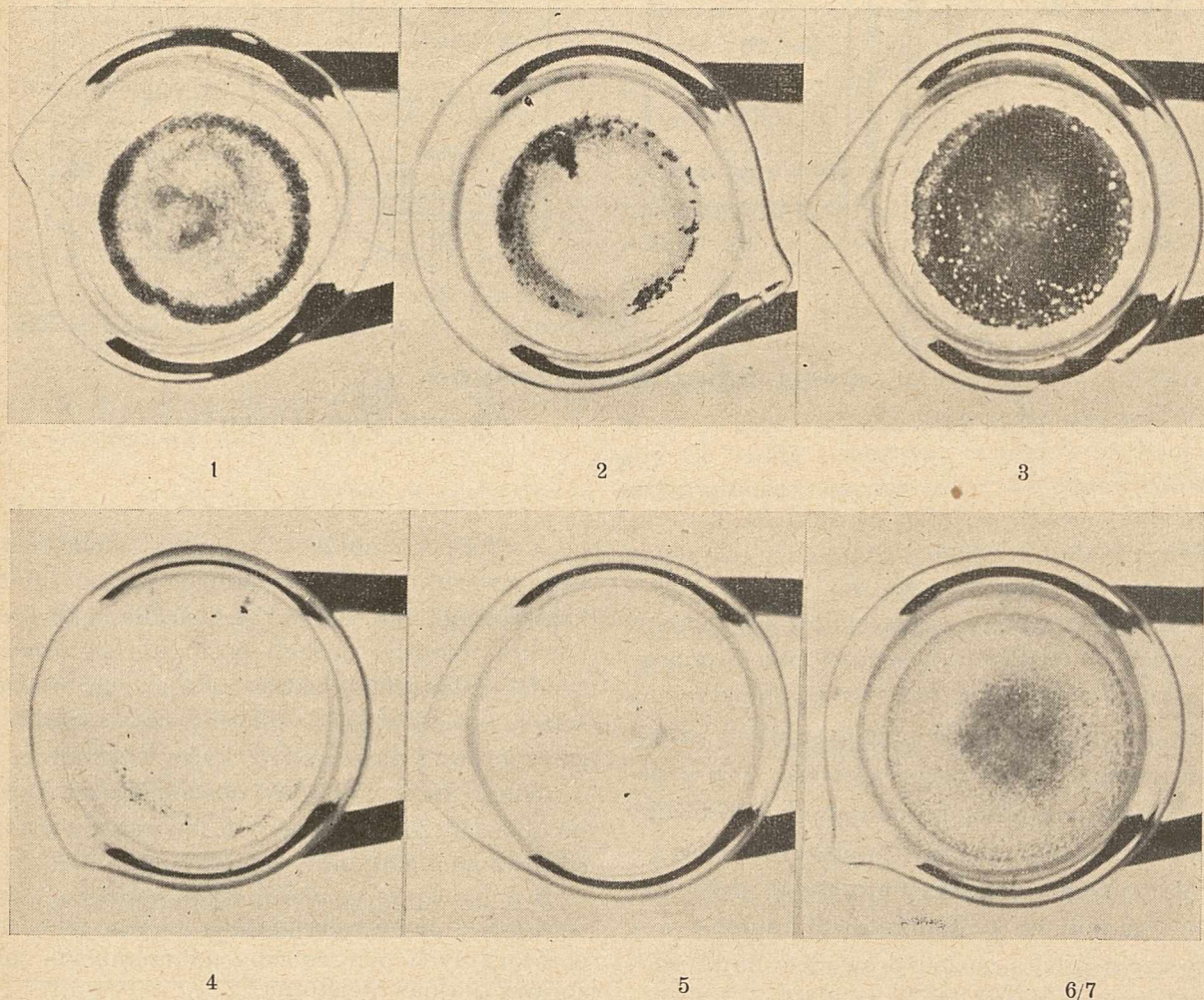
Pierwsze próby demineralizacji wody wykonane były na zestawie następującym:

1. filtr mechaniczny z glinki porowatej, nałożony wprost na kran wodny
2. piasek grubo - ziarnisty (wygotowany w kwasie solnym i dokładnie przemyty wodą destylowaną)
3. węgiel aktywny — w celu usunięcia drobnych zawiesin koloidowych i substancji organicznych
4. kationit Escarbo z grupą czynną obsadzoną wodorem, tj. zregenerowany kwasem solnym i przemyty wodą destylowaną

5. anionit „A” — z czynną grupą aminową; gotowy produkt amerykański, zregenerowany ługiem sodowym i przemyty wodą destylowaną
6. węgiel aktywny — w celu usunięcia koloidów, wypłukiwanych ewentualnie z kolumn jonitowych
7. piasek — przemyty jak w pkt. 2
8. filtr z waty.

Już w pierwszych doświadczeniach okazało się jednak, że zestaw powyższy jest nieodpowiedni. Zarówno filtry z węgla aktywnego, jak i filtry piaskowe okazały się nie tylko zbędne, ale wręcz niekorzystne, dawały bowiem dodatkowe silne zanieczyszczenia mechaniczne (węgiel) i chemiczne (SiO_2).

Załączone zdjęcia na rys. 2 (fotografie 1 — 6) obrazują nam osady, uzyskane po odparowaniu 1 litra wody z wycieków, odbieranych z poszczególnych miejsc złożonej kolumny:



Rys. 2. Sucha pozostałość po odparowaniu 1 litra wody z kolejnych wycieków po różnych filtrach w kolumnie próbnej: 1 — filtr mechaniczny (glinka porowata), 2 — filtr piaskowy, 3 — węgiel aktywny, 4 — kationit Escarbo, 5 — anionit „A”, 6/7 — węgiel aktywny i piasek.

Ze zdjęć powyższych wynika, że zastosowany przez nas węgiel aktywny wzbogacał wodę w osad pyłu węglowego, a piasek w krzemionkę koloidową.

Poniższa tabela 1 podaje stosunki ilościowe:

T a b e l a 1

Ilość części stałych w wodzie po kolejnym przeprowadzeniu wody przez różne filtry kolumny składanej

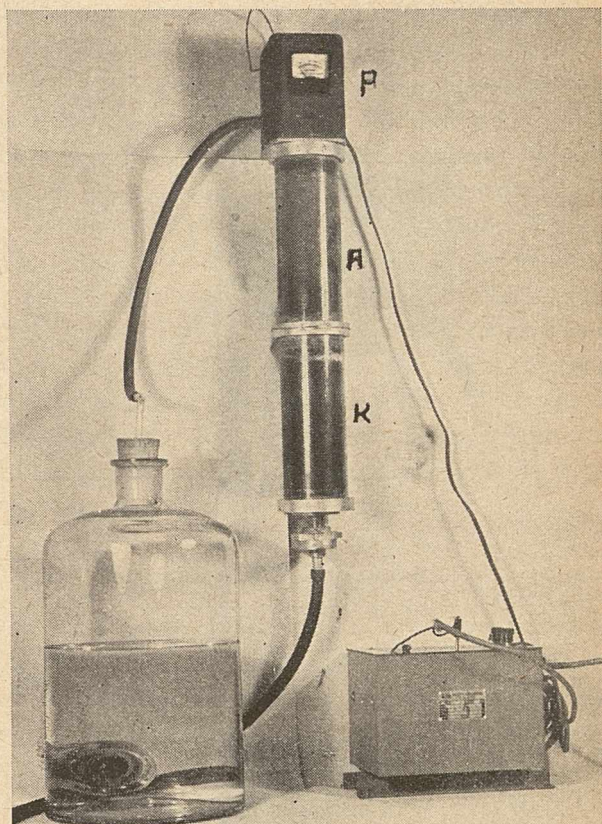
Nr kolejny filtru	filtr	Ilość osadu z 1 litra wody g	Rodzaj osadu
1	Mechaniczny (glinka porowata)	0,1610	Kryształy soli
2	Piaskowy	0,2297	Kryształy soli i krzemionka
3	Węgiel aktywny	0,2421	Osad b. ciemny
4	Kationit Escarbo	0,0792	„ ciemny
5	Anionit „A”	0,0074	„ żółtawy
6/7	Węgiel aktywny	0,0245	„ ciemny

Z powodu braku innego (lepszego) węgla aktywnego oraz odpowiedniego żwirku filtracyjnego, możliwie nierozpuszczalnego w wodzie, postanowiono przede wszystkim wyeliminować prawie wszystkie dodatkowe filtry, pozostawiając oprócz obu jonitów tylko pierwszy filtr mechaniczny z glinki porowatej, nałożony bezpośrednio na kran wodny. Prócz tego postanowiono doprowadzić oba jonity do stanu praktycznej czystości chemicznej. Wymieniacze jonowe bowiem, użyte przez nas w pierwszych próbach, były produktami technicznymi raz tylko zregenerowanymi i woda, przepływająca przez nie, wymywała z nich pewne substancje; poza tym, jak nam było wiadomo z innych doświadczeń, węgiel sulfonowany Escarbo, jako produkt techniczny, zawierał duże ilości żelaza. Postanowiono zatem poddać oba jonity gruntownemu oczyszczeniu. W tym celu usunięto z kationitu żelazo kwasem solnym o dość znacznym stężeniu (około 10% HCl), zaś anionit oczyszczono ługiem sodowym (2nNaOH) przez wielokrotną regenerację z użyciem dużego nadmiaru ługu. Wreszcie oba jonity dokładnie przemyto wodą destylowaną w temp. 60°C.

W ten sposób przygotowane wymieniacze jonowe posłużyły nam do sporządzenia ostatecznego zestawu aparatury kolumn wymiennych, przedstawionych na fotografii (rys. 3).

Aparat składa się z dwóch części zasadniczych: z kolumny dolnej **K** wypełnionej katio-

nitem Escarbo, pracującym w cyklu wodorowym, oraz z kolumny górnej **A**, wypełnionej



Rys. 3.

Laboratoryjna kolumna składana do odmineralizowania wody.

anionitem „A” (produkcji amerykańskiej). Oba człony tej kolumny składanej są rurami szklanymi (ϕ 7,5 cm, dług. 45 cm) w oprawie aluminiowej i z perforowanymi dnami aluminiowymi pokrytymi cienką warstwą waty. Masa kationitu w kolumnie dolnej wynosi 500 g, anionitu w kolumnie górnej — 400 g. Wodę wprowadza się od dołu ku górze. Bezpośrednio nad górną kolumną umieszczony jest aparacik konduktometryczny **P**, służący do mierzenia przewodnictwa elektrolitycznego wody, po przejściu jej przez obie kolumny jonitowe. Aparat ten domontowany został później — z chwilą otrzymania przez nas całego amerykańskiego zestawu podręcznego do odmineralizowania wody do użytku domowego (rys. 4).

Aparat konduktometryczny z zestawu amerykańskiego przemontowaliśmy na naszą kolumnę. Działanie jego polega na automatycz-

nym sygnalizowaniu przekroczenia pewnej wartości przewodnictwa elektrolitycznego odbieranej wody demineralizowanej, w momencie tzw. przebiecia kolumny, tj. początku przedosta-

ujemną stroną kolumny amerykańskiej jest możliwość tylko jednorazowego jej użycia, ponieważ brak w niej przepony, rozgraniczającej złoża obu jonitów. Zmieszanie kationitu z anionitem na granicy ich zetknięcia uniemożliwia ich regenerację. Aparaty tego typu mogłyby być używane tylko jako aparaty z całkowitym ładunkiem wymiennym.

Nasza aparatura dwuczłonowa (rozkładana) pomyślana jest jako demineralizator do użytku w sensie praktycznie ciągłym — z uwzględnieniem możliwości regeneracji obu jonitów, po rozczłonowaniu zestawu.

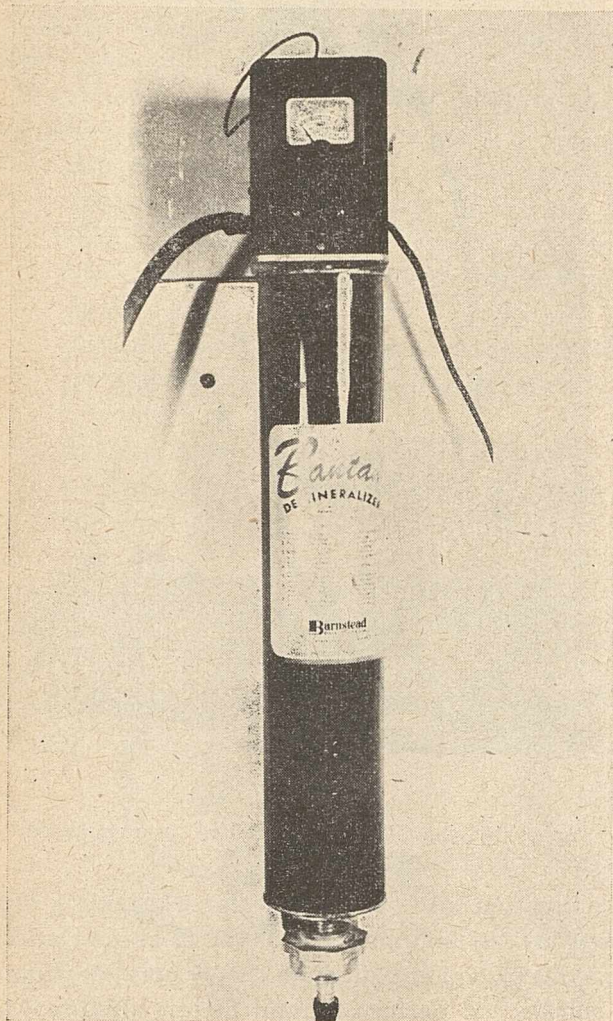
Wyniki

Kolumna demineralizacyjna, opisana powyżej, pozbawiając wodę surową elektrolitów, nie usuwa z niej gazów rozpuszczonych, bakterii i krzemionki. Jak już zaznaczono, do specjalnych celów można usunąć gazy i bakterie przez odpowiednie podgrzanie i wygotowanie odmineralizowanej wody. W celu usunięcia krzemionki natomiast, należałoby zastosować dodatkowo jedną z metod odkrzemiania^{6,7)}, omówionych we wstępie. Wychodząc jednak z założenia, że ślady krzemionki, zawartej w wodzie, nie wprowadzają zazwyczaj komplikacji w badaniach laboratoryjnych, postanowiliśmy pracować na uproszczonej aparaturze według wyżej opisanego zestawu laboratoryjnego.

Szczegółowe badania czystości wody potwierdziły w zupełności nasz pogląd w tej sprawie. Wyniki były całkowicie zadowalające, jak to widać z danych doświadczalnych na tabeli 2, która daje wyniki porównawcze dla osadów uzyskanych po odparowaniu jednego litra różnych wód badanych. Rys. 5 przedstawia fotografię tych osadów.

Tabela 2

Nr pomiaru	Rodzaj wody	Ilość osadu z 1 litra wody w gramach
1	wodociągowa (warszawska)	0,1610
2	destylowana (zakupiona w mieście)	0,0045
3	destylowana z destylarki laborat.	0,0018
4	odmineralizowana z kolumny jonitowej (z aparatury wg rysunku 3)	0,0008



Rys. 4.

Kolumna demineralizacyjna zagraniczna (Bantam)

wania się przez kolumnę elektrolitów, co jest oczywiście miarą początku „wyczerpywania” się jonitów w kolumnie. Sposób sygnalizacji może być różnorodny, bądź to świetlny (zapalenie się lampki sygnalizacyjnej), bądź też, jak w danym przypadku, operujący strzałką, przesuwającą się z pola zielonego na czerwone, które sygnalizuje „przebiecie”. Należy wówczas przerwać proces odmineralizowania, a jonity poddać procesowi regeneracji (kationit $1-2n$ HCl, anionit $2n$ NaOH).

Porównując nasz zestaw z kolumną amerykańską, którą otrzymaliśmy pod koniec naszych prac doświadczalnych, należy stwierdzić, iż

Jak widać z danych powyższej tabelki, odmineralizowanie wody przez kolumnę jonitową daje lepsze wyniki czystości nawet niż destylacja wody w destylarkach laboratoryjnych.

Ilość wody, która może być odmineralizowana przez taką kolumnę (500 g kationitu i 400 g anionitu), zależy oczywiście zarówno od twardości wody, jak i od zdolności wymiennej (pojemności) obu jonitów, będących w danym przy-

wynosić około 100 — 130 litrów, a nawet i więcej. Po przerzuceniu takiej ilości wody następuje „przeskok“ jonów (sygnalizowany przez aparat konduktometryczny), co powoduje konieczność zregenerowania jonitów.

Regenerację kationitu i anionitu przeprowadza się po rozmontowaniu składanej kolumny. Oba jonity po regeneracji przepłukuje się wodą, w celu usunięcia resztek regenerantów.

Demontowanie i składanie powtórne kolumny nie jest kłopotliwe. Można wszakże uniknąć i tej czynności, budując szeregowo oba człony kolumny jonowymiennej z dodatkowymi kranami dla dopływu i odpływu cieczy regenerującej w każdym członie oddzielnie. Ułatwia to bezsprzecznie ciągłość pracy, jednak kolumna taka jest mniej zwarta. Aparatury tego typu są w użyciu u nas do innych celów.

Wynowody końcowe

W przypadku, gdy ma się do rozporządzenia kationit nieznanego pochodzenia, tj. o nieznannej zdolności wymiennej, można obliczyć „pojemność roboczą“ danego złoża jonitu z ilości przerzuconej wody przez daną masę wymienniczą aż do momentu „przeskoku“, to jest do pojawienia się w wycieku pierwszych jonów Ca^{++} i Mg^{++} , warunkujących początek wyczerpania się kolumny.

Oznaczamy:

H_n — twardość wody w stopniach niemieckich

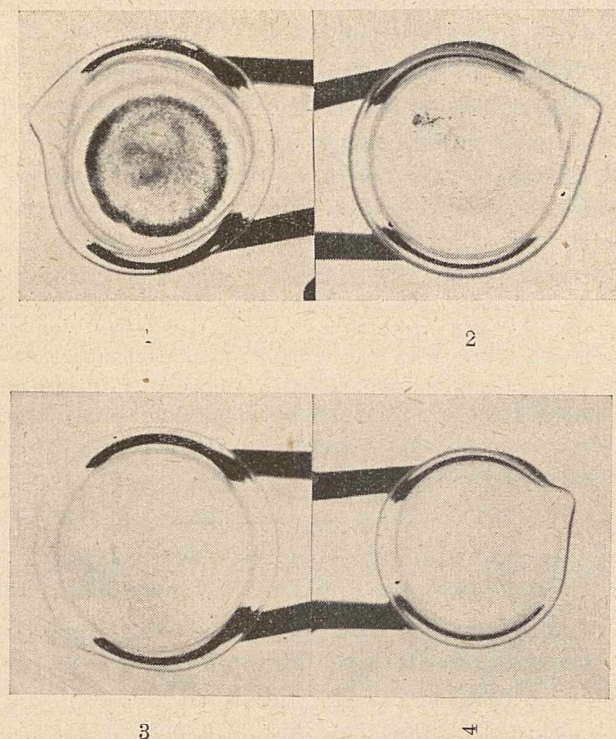
V — objętość wody surowej przerzuconej przez kolumnę do momentu „przeskoku“,

wówczas pojemność roboczą całej kolumny P_r możemy obliczyć ze wzoru:

$$P_r = \frac{10 H_n V}{28,04}$$

(w milivalach, tj. milirównoważnikach wymienionych kationów)

We wzorze tym liczba 10 wypływa z przyjęcia wartości niemieckiego stopnia twardości wody, zaś 28,04 oznacza ciężar równoważnikowy CaO .



Rys. 5

Sucha pozostałość po odparowaniu 1 litra wody

- 1 — woda wodociągowa (warszawska)
- 2 — „destylowana zakupiona w mieście
- 3 — „ „ z destylarki laboratoryjnej
- 4 — „odmineralizowana z kolumny jonitowej (z aparatury wg rys. 2)

padku do rozporządzenia. W naszych warunkach rozporządzaliśmy kationitem Escarbo o zdolności wymiennej około 1 mval/g, (tzn. 1 milirównoważnika wymienionego kationu na gram wymienniczą) oraz anionitem „A“ o zdolności wymiennej około 1,8 mval/g. Ponieważ twardość warszawskiej wody wodociągowej waha się w granicach 11 — 13° twardości niem. *) (1° twardości (niemiecki) = 10 mg CaO /litr wody), przeto ilość wody, która może być jednocześnie odmineralizowana przez tego typu kolumnę aż do początku jej wyczerpania, może

*) czyli około 17 stopni polskich (według propozycji prof. Kirkora ⁸⁾ wprowadzenia „stopni polskich“).

W przypadku obliczania twardości wody w stopniach polskich (H_p) (zgodnie z propozycją prof. Kirkora⁸⁾) wzór ten zmieniliby się na

$$P_r = \frac{5 H_p V}{40,08}$$

W przypadku odwrotnym, znając zdolność wymienną kationitu możemy w przybliżeniu obliczyć ilość wody zmiękczonej, możliwej do wyprodukowania z danej masy kationitu:

Oznaczmy przez Z — zdolność wymienną, czyli „pojemność właściwą“ danego kationitu w milivalach wymienianych kationów na gram kationitu,

P_c — pojemność całkowitą danego złoża (w milivalach),

G — masę złoża kationitu w gramach,

wówczas:

$$P_c = Z \cdot G$$

a ilość wody V (w litrach), którą może zmieścić dana masa G kationitu, będzie się wyrażała wzorem:

$$V = \frac{28,04 Z G}{10 H_n}$$

(V i H_n — oznaczają wartości, jak we wzorze poprzednim).

Przyjawszy stopnie polskie twardości wody (H_p)

$$V = \frac{40,08 Z G}{5 H_p}$$

Wartość liczbowa V , obliczana z powyższego wzoru, będzie oczywiście wartością teoretyczną, maksymalną, tj. osiągalną w zasadzie tylko przy nieskończeniu powolnym przepływie wody

w kolumnie. Praktycznie — wartość V będzie niższa od obliczonej na zasadzie tego wzoru.

Masę złoża anionitu należy przystosować do masy złoża kationitu, użytego do zestawu danej kolumny jonitowej. Zazwyczaj zdolność wymienna anionitów bywa raczej wyższa, niż kationitów. Wobec tego najczęściej wystarcza zastosowanie równoważnej ilości obu jonitów w celu dokładnego całkowitego odmineralizowania wody.

Do regeneracji jonitów stosujemy zazwyczaj 2 normalne roztwory:

HCl — dla kationitu, NaOH — dla anionitu — w ilości 200 — 300% teoretycznej, obliczonej dla danej pojemności złoża.

Szybkość liniowa przepływu stosuje się ca. 8 cm/min.

Summary

A laboratory set up for water demineralization is proposed. An apparatus consists of two „ionite“ columns filled with cation and anion exchangers and a conductometric signalization apparatus recording changes in electric conductivity of demineralized water. „Escarbo“ sulphonated carbon of Polish production is used as a cation.

Literatura

1. Nachod, F. C., Ion Exchange, Theory and Application, Academic Press Inc. Publishers, New York, 1949;
2. Mantell, C. L., Adsorption, Mc Grave — Hill Book Comp., New York and London, 1945.
3. Gans, R., Pat. Niem., 174, 097 (1906).
4. Adams, B. A. i Holmes, E. L., J. Soc. Chem. Ind., 54, 1-6T (1935); Pat. Bryt., 450, 308 (1936).
5. Broderick, S. J. i Bogard, D., Ind. Eng. Chem., 33, 1291 (1941); United Water Softeners Ltd., Pat. Bryt., 450, 574 (1936);
6. Smith, P., Pat. Am., 2,171,408 (1939).
7. Tiger, H. i Sussman, S., Ind. Eng. Chem., 35, 186 (1943).
8. Bauman, W. C., Eichhorn, J. i Wirth, L. F., Ind. Eng. Chem., 39, 1453 (1947).
9. Calise, V. J. i Lane, M., Ind. Eng. Chem., 41, 2554 (1949).
10. Kirkor, T., Wiadomości PKN, 17, 570 (1949); Roczniki Chem., w druku.

Garbowanie kombinowane chromowo-syntanowe

W. Lasek

Streszczenie

Badania w skali laboratoryjnej nad garbowaniem kombinowanym syntano-chromowym przy zastosowaniu Rotaniny W i brzeczek zasadowego mrówczanu chromowego miały na celu wyszukanie optymalnych warunków wyprawy.

Przebadano wpływ sposobu wprowadzania obydwu komponentów garbujących, stopnia wypiklowania golca, zasadowości brzeczek chromowych oraz dodatku tiosiarczanu sodu na własności fizyczne wygarbowanych skór.

Garbarstwo wykazuje stale rosnące zainteresowanie garbnikami syntetycznymi. Powszechne

użycie tych środków umożliwiła ograniczanie importu garbników naturalnych, należyte wyzyskanie źródeł krajowych, a równocześnie zapewnienia zbyt stale rosnącej ilości produktów ubocznych przemysłu chemicznego.

Obok garbowania roślinnego również i przy wyprawie chromowej, znajdują szerokie zastosowanie garbniki syntetyczne. Prowadząc bowiem garbowanie kombinowane chromowo - syntanowe mamy możliwość nadania skórze cech, jakie są charakterystyczne dla różnych sposobów garbowania. Dalsza, bardzo ważna cecha tego rodzaju wyprawy, polega na możliwości uzyskania skór białych, których otrzymanie napotyka na stosunkowo znaczne trudności.

Badania nad garbowaniem kombinowanym chromowo - syntanowym miały na celu wyszukanie optymalnych warunków przy wyprawie kombinowanej Rotaniną W i mrówczanami chromowymi. Próbné garbowania przeprowadzono w obecności zmiennych ilości tiosiarczanu sodu. Chodziło tutaj o przebadanie jego wpływu na barwę i cechy wytrzymałości skóry.

Przy przeprowadzaniu próbnych garbowań wydzielono, ze względu na sposób wprowadzania obydwu komponentów garbujących, trzy grupy prób a mianowicie:

1. Garbowanie Rotaniną W i brzeczką chromową we wspólnej kąpieli — „garbowanie jednokąpielowe kombinowane“;
2. Zagarbowanie golca brzeczką chromową i następne dogarbowanie Rotaniną W — „garbowanie I Cr — II R.W.“ — ;
3. Zagarbowanie golca Rotaniną W i następne jego dogarbowanie brzeczką chromową — „garbowanie I R.W. — II Cr“ —.

Wyżej wymienione próby przeprowadzono w kąpielach garbujących zawierających zmienne ilości tiosiarczanu sodu w odniesieniu do tlenku chromowego wprowadzonego do garbowania. Dla uchwycenia warunków jego optymalnego wpływu na proces garbowania kombinowanego zastosowano kąpiele o stosunkach wyrażonych w molach:

$\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1:2, 1:1 \text{ i } 1:0$ co odpowiada 326,5%, 163,3% i 0,0% tiosiarczanu sodu na wagę Cr_2O_3 wprowadzonego do garbowania.

Produktami wyjściowymi przy wyżej wymienionych próbach były:

a) Rotanina W o następujących danych analitycznych:

ciężar właściwy przy 15° C	1,1748 g/cm ³	
suchej substancji	47,12%	
substancji garbującej	37,95%	(przy
niegarbników	9,17%	naważce
solii amonowych jako $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	12,57%	4,4820 g
octanów jako CH_3COOH	3,07%	produktu
popiołu	0,7%	handlowe-
liczba proporcji	80,54%	go na 1
pH roztworu analitycznego	4,00%	litru)
liczba dyferencji	0,45%	

b) Mrówczan chromowy — $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HCOO})_3$ zawierający 25,68% Cr_2O_3 . Sposób otrzymywania mrówczanu chromowego oparto na przepisie podanym przez E. Stiasnyego i G. Walthera (Coll. 1928,389). Ta metoda otrzymywania polega na działaniu nasyczonego roztworu mrówczanu sodowego na chłodzony lodem roztwór azotanu chromowego o stężeniu 80g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/100\text{g H}_2\text{O}$. Zasadowe brzeczki chromowe — 33%, 40% i 50% (zasadowość wg Schorlemmera), otrzymano z mrówczanu chromowego działaniem wyliczonej ilości chemicznie czystego ługu sodowego.

c) Golec bydlęcy ze skór argentyńskiego pochodzenia gatunku Frigorifico Municipal Extremes.

Dla uzyskania golca o możliwie jednakowych własnościach wybrano skóry bydlęce mokrosolone o przeciętnej grubości w grzbiecie 5 mm, o sierści czerwonej i wadze solonej pojedynczej skóry około 16,5 kg. Procesy obróbki na tak wybranych skórkach do dwojenia włącznie prowadzone były w jednej z garbarń warszawskich razem z bieżącymi, dziennymi partiami przerobowymi skór. Po rozdwojeniu na grubość 2,5 — 3,8 mm i ręcznym wygnieceniu z nich „brudu“, wycięto z części tylnej kruponu próbkę o wymiarach około 40x80 cm. Dalsze procesy na tak wyciętej próbce golca, po uprzednim odcięciu od strony ogona paska skóry o szerokości około 8 cm i następnym pocięciu reszty w kierunku „kark — ogon“ na kawałki o wymiarach 7x20 cm, prowadzono w laboratorium w słoju szklanym wstrząsanym na mechanicznej wstrząsarce.

Ilość chemikalii, jak również sposób prowadzenia procesu obróbki, zastosowano takie jak przy normalnej obróbce skór bydlęcych przeznaczonych do produkcji wierzchów chromowych. Wzajemny stosunek Rotaniny W do mrówczanu chromowego przy garbowaniu kom-

binowanym oparto na dwóch wartościach granicznych. Jedną z nich, to garbowanie czysto chromowe, prowadzone przy 2,0% Cr_2O_3 na wagę golca. Drugą wartość stanowi garbowanie czysto syntanowe, które w przypadku Rotaniny W zużywa 50% Rotaniny (około 19% substancji garbującej) na wagę golca. Konieczną ilość Rotaniny W do wygarbowania wypiklowanego golca wyznaczono eksperymentalnie. Przy tego rodzaju założeniach wyliczenie stosunku Cr_2O_3 do Rotaniny W przeprowadzono w ten sposób, by sumaryczna zawartość obydwu komponentów przy garbowaniu nie przekraczała wyżej wymienionych wartości granicznych.

W obrębie trzech grup próbnych garbowań przeprowadzono garbowania kąpielami o następującym składzie:

2,0% Cr_2O_3	+	0,0% Rotaniny W	
1,5% „	+	12,5% „	„
1,0% „	+	25,0% „	„
0,5% „	+	37,5% „	„
0,0% „	+	50,0% „	„

Procenty podane są na wagę golca próbek skóry.

Garbowanie czysto chromowe oraz czysto syntanowe wykonano w tym celu, aby mieć możliwość porównania własności skór garbowania kombinowanego ze skórami garbowania czysto chromowego i syntanowego. Wszystkie próbne garbowania przeprowadzono w specjalnie do tego celu przystosowanych wałeczkach szklanych firmy A. Meissner, Freiberg.

Możliwość prowadzenia garbowania Rotaniną W we wspólnej kąpieli z zasadowymi solami chromu opiera się na stwierdzeniu, że Rotanina W nie daje osadu z zasadowymi mrówczanami chromowymi. Roztwór Rotaniny W i zasadowej soli mrówczanu chromowego jest klarowny i dopiero po podgrzaniu do temperatury 50 — 60° C następuje wydzielenie osadu zabarwionego, w zależności od ilości wprowadzonego mrówczanu, na kolor niebiesko-szary do brązowo-szarego. Roztwór Rotaniny W i mrówczanu chromowego nie wydzieli również żadnego osadu przy dłuższym, czterotygodniowym staniu na świetle. Jest to szczególny przypadek, gdyż ta sama Rotanina w obecności innych soli chromowych jak: alun, chlorek, siarczan oraz ich zasa-

dowych soli daje bezpostaciowe, kłaczkowate, o mazistym wyglądzie osady.

W obrębie garbowania jednokąpielowego kombinowanego przeprowadzono próbne garbowania, mające na celu ustalenie wpływu następujących parametrów:

1. Stosunku Cr_2O_3 do Rotaniny W w kąpieli garbującej;
2. Zasadowości brzeczek chromowych. Przy próbach zastosowano brzeczki o zasadowości 33%, 40% i 50%;
3. Dodatku tiosiarczuanu do kąpieli garbujących. Zastosowano kąpiele zawierające stosunek w molach $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1:2, 1:1$ i $1:0$;
4. Stopnia wypiklowania golca. Przeprowadzono próby garbowań na golcu piklowanym: 1,5%, 1,0% i 0,5% HCOOH -84% (na wagę golca).

Wszystkie brzeczki garbowania jednokąpielowego kombinowanego sporządzono w jeden i ten sam sposób a mianowicie: do odważonej ilości Rotaniny W wprowadzono odpowiednio wyliczoną ilość tiosiarczuanu sodu uprzednio rozpuszczonego w wodzie. Po wymieszaniu roztworu, dodano na zimno konieczną ilość cm^3 brzeczki zasadowego mrówczanu chromowego. Otrzymaną brzeczkę rozcieńczono tak, by otrzymać kąpiel 1 : 150. Garbowanie tak sporządzoną kąpielą prowadzono w ten sposób, że rozdzielono ją na dwie równe części i po 1½ godz. ruchu wypiklowanych próbek golca z połową objętości brzeczki garbującej, wprowadzono pozostałą jej ilość. Po dodaniu drugiej porcji brzeczki, próbki skóry obracano dodatkowo przez 1½ godz. a następnie pozostawiono w kąpieli garbującej przez noc. Następnego dnia dodatkowo obracano próbki przez 1 godz. a następnie zbadano pozostałą brzeczkę na obecność garbnika syntetycznego przy pomocy roztworu żelatyny, (1 g żelatyny + 10 g KCl /100 cm^3 H_2O ; roztwór nastawiono na pH około 4,7). W razie negatywnego wyniku próby, garbowanie uważano za ukończone. W przypadku gdy brzeczka strącała jeszcze roztwór żelatyny, próbki pozostawiano w kąpieli garbującej, obracając je co 8 godz. przez ½ godz. dół, aż próba na żelatynę wypadła ujemnie.

Bezpośrednio po ukończeniu garbowania przeprowadzono oznaczenie temperatury skurczu skóry na aparacie podanym przez C. R i e s s a

(Berl-Lunge; Chem. techn. Untersuchungsmeth. V, 1533). Równocześnie z tym przeprowadzono oznaczenie chromu w zużytej kąpeli metodą podaną przez K u b e l k ę i W a g n e r a (Coll. 1926, 265), oraz oznaczono liczbę pH przy pomocy elektrody szklanej.

Wygarmowane próbki skóry po 24 godz. odleżeniu poddano płukaniu wodą wodociągową ogrzaną do temp. 35°C. Płukanie prowadzono przez 90 min., zmieniając siedmiokrotnie wodę co 15 min. Wyplukane próbki wygładzono przy pomocy gładzika szklanego a następnie pozostawiono do wysuszenia w temperaturze pokojowej. Przedstawiony sposób traktowania skór po ich wygarbowaniu wg F. Stathera (Beihefte zu der Zeitschrift des Vereins Deutsch. Chem. Nr. 53, str. 4, 1945) jest jedynie słuszny, gdyż przez tłuszczenie oraz mechaniczne działania wygarbowana skóra zmienia znacznie swe własności i charakter. Własności, które skóra przybiera przez dodatkowe tłuszczenie i mechaniczną obróbkę, nie są spowodowane ani sposobem prowadzenia garbowania, ani rodzajem zastosowanego garbnika.

Wygarmowane wyżej opisanym sposobem próbki skóry po wysuszeniu są pełne, jednakże gładkie liczko wykazują jedynie te, które były garbowane w kąpielach zawierających 12,5% Rotaniny W i 1,5% Cr₂O₃. Barwa liczka uzależniona jest w wysokim stopniu stosunkiem Rotaniny W do Cr₂O₃, oraz ilości tiosiarczanu w kąpeli garbującej. Próbki garbowane przy 1,5% Cr₂O₃ i 12,5% Rotaniny W posiadają liczko białe z odcieniem niebieskawym. Próbki garbowane wobec tiosiarczanu sodu posiadają bielsze liczko, niż skóry garbowane w kąpielach nie zawierających go. Pozostałe próbki posiadają barwę szarą z odcieniem brązowym. Znaczne różnice w charakterze skóry zaznaczają się u próbek piklowanych większymi niż 0,5% HCOOH — 84% ilościami kwasu mrówkowego. Są one bardzo pełne, zbliżone raczej do skór garbowania roślinnego, poza tym posiadają nadzwyczaj pościągane liczko.

W obrębie próbných garbowań „I Cr — II R.W.” oraz „I R.W. — II Cr” pracowano przy stałym wypiklowaniu golca — 0,5% HCOOH — 84% — i przy zasadowości brzeczek chromowych 40%. Zmiennymi parametrami przy wyprawie były: stosunek Cr₂O₃ do Rotaniny W oraz ilość tiosiarczanu sodu dodana do kąpeli garbujących. Przy prowadzeniu zagarmowania chromem (Rotaniną W) i następnym dogarbo-

waniu Rotaniną W (chromem) zastosowano osobne kąpiele, stosując w obu przypadkach brzeczek o rozcieńczeniu 1 : 100. Zagarmowanie wypiklowanego golca oraz dogarmowanie brzeczką chromową przeprowadzono w sposób, który jest stosowany przy normalnym garbowaniu chromowym. Przy zagarmowaniu chromem zastosowano dodatek 100% NaCl (wartość odniesiona do ilości użytego Cr₂O₃). Sposób postępowania przy zagarmowaniu lub dogarmowaniu Rotaniną W, jak również i dalsze czynności — płukanie, wygładzenie i suszenie — przeprowadzono, podobnie jak przy garbowaniu, jednokąpielowym kombinowaniem.

Wygarmowane próbki skóry wyprawy „I R.W. — II Cr” są zewnętrznie podobne do próbek skór garbowania jednokąpielowego kombinowanego. Zasadniczą różnicą jest fakt, że zagarmowanie wypiklowanego golca Rotaniną W — nawet małymi ilościami — powoduje znaczne pościąganie liczka. Natomiast najbardziej charakterystyczną cechą garbowania „I Cr — II R.W.” jest to, że tego rodzaju prowadzenie garbowania daje skóry, niezależnie od ilości Cr₂O₃ użytej do zagarmowania, o ścisłym i zupełnie gładkim liczku. Pozostałe cechy jak barwa, charakter skóry i inne są zbliżone do skór garbowania jednokąpielowego kombinowanego.

I. Wpływ sposobu prowadzenia garbowania kombinowanego na czas garbowania.

Przy rozpatrywaniu wyżej wymienionego zagadnienia umownie założono, że czas garbowania jest czasem liczonym od chwili wprowadzenia wypiklowanego golca do brzeczek garbujących do momentu, w którym zużyta kąpiel garbująca nie daje, względnie daje bardzo słaby osad z roztworem żelatyny. Najważniejszym parametrem decydującym o szybkości procesu garbowania kombinowanego, niezależnie od sposobu jego prowadzenia, jest stosunek ilości Rotaniny W do ilości Cr₂O₃ w brzeczek garbujących. Podczas gdy czas garbowania czysto chromowego wynosi jeden dzień, czysto syntanowego 18 dni, czas garbowań dla wypraw kombinowanych stanowi wartość pośrednią między tymi dwiema liczbami. O czasie trwania procesu przy garbowaniu kombinowanym decyduje głównie ilość tlenu chromowego zawarta w brzeczek garbu-

jące. Tak np. dodatek do kąpieli 0,2% Cr_2O_3 skraca czas trwania garbowania z 18 do 10 dni. Na czas trwania procesu ma również wpływ sposób wprowadzania Rotaniny W i brzezki zasadowego mrówczanu chromowego. Najkorzystniejszym pod tym względem jest garbowanie jednokąpielowe kombinowane. Szczególnie duże różnice w czasie garbowań zaznaczają się przy większych ilościach Rotaniny W użytych do garbowania.

Czas trwania procesu przy garbowaniu jednokąpielowym kombinowanym zależy również od stopnia wypiklowania golca. Im bardziej kwaśno nastawiony jest golec, tym dłużej trzeba prowadzić proces garbowania. Pozostałe czynniki, jak zasadowość brzeczek chromowych, dodatek tiosiarczanu sodu nie wpływają w widoczny sposób na czas garbowania.

II. Wpływ sposobu prowadzenia garbowania kombinowanego na temperaturę skurczu wygarbowanych skór.

Odporność skóry na próbę gotowania jest zwykle uważana jako miara dobrego i pełnego wygarbowania, poza tym brana jest jako kryterium dobroci i wytrzymałości skóry chromowej. Nie wykazano jednak, że tylko skóry odporne na gotowanie spełniają wszystkie wymagania, które są stawiane dla skór chromowych. Jest znanym faktem, że duża ilość pierwszorzędných skór chromowych występujących w handlu posiada temperatury skurczu poniżej 100°C . Odnosi się to zwłaszcza dla skór garbowania dwukąpielowego. Charakterystyczne również jest, że wiele skór, które bezpośrednio po ukończeniu garbowania nie wytrzymują próby gotowania, po wielodniowym zestarzeniu, względnie po płukaniu i zobojętnieniu, w stanie gotowym są odporne na gotowanie z wodą. Zdarza się również, że wykończone skóry wykazujące odporność na próbę gotowania, po wielomiesięcznym magazynowaniu tracą tę cechę. Z wyżej opisanych względów próba gotowania przy skórach garbowania chromowego pozwala nam wnosić, że garbowanie jest tak daleko posunięte, że w tkance włóknistej skóry nie występują żadne niewygarbowane włókna.

Najważniejszym czynnikiem, który decyduje o temperaturze skurczu skóry garbowania syn-

tano-chromowego jest ilość tlenku chromowego wprowadzona do garbowania. Wprowadzenie do kąpieli garbującej przy garbowaniu jednokąpielowym kombinowanym 0,2% Cr_2O_3 podwyższa temperaturę skurczu skóry garbowania syntanowego z 62°C do 71°C . Pozostałe parametry jak zasadowość, dodatek tiosiarczanu, sposób wprowadzania obydwu garbników w nieznaczny sposób wpływają na zmianę temperatury skurczu skóry.

Dodatek Rotaniny W do kąpieli garbującej, jak również zastosowanie jej przy zagarbowaniu, lub dogarbowaniu powoduje obniżenie temperatury skurczu. W szczególnie charakterystyczny sposób zaznacza się to przy zastosowaniu Rotaniny W do dogarbowania skór chromowych. Tak np. skóry garbowania czysto chromowego — 1,5% Cr_2O_3 na wagę golca — wytrzymujące dwuminutowe ogrzewanie w temperaturze wrzenia wody, po dogarbowaniu Rotaniną W tracą tę własność i wykazują temperaturę skurczu 97°C . To obniżenie temperatury skurczu skór chromowych zagarbowanych lub dogarbowanych Rotaniną W spowodowane jest z jednej strony obniżeniem ilości tlenku chromowego związanego z substancją skórną, oraz przede wszystkim wzrostem zawartości kwasu związanego z substancją białkową skóry. Znajduje to uzasadnienie w pracach przeprowadzonych przez McLaughlina (J.A.L.C.A., Fol. XL, Nr 7, 1945), wg których temperatura skurczu skóry chromowej jest funkcją ilości chromu i kwasu związanych z substancją białkową skóry.

III. Wpływ sposobu prowadzenia garbowań kombinowanych na stopień niewykorzystanego tlenku chromowego wprowadzonego do garbowania.

Ilościowe oznaczenie tlenku chromowego w brzeczkach bezpośrednio po ukończeniu garbowania, posłużyły do wyznaczenia stopnia niewykorzystanego tlenku chromowego. Jako miarę niewykorzystanego tlenku chromowego przyjęto stosunek ilości Cr_2O_3 zawartej w zużytej brzeczce do ilości Cr_2O_3 zawartej w brzeczce świeżej. Wartości stopnia niewykorzystanego tlenku chromowego dla niektórych próbnych garbowań zestawione są w tabeli 1.

Charakterystyczną cechą garbowania jednokąpielowego kombinowanego jest gorsze wyko-

rzystanie tlenku chromowego wprowadzonego do garbowania. Wyjątek stanowią jedynie garbowania w kąpielach zawierających 0,5% Cr_2O_3 i 37,5% Rotaniny W, których wykorzystanie Cr_2O_3 przewyższa dwukrotnie wyniki dla garbowania czysto chromowego. Przy zastosowaniu 1,5% Cr_2O_3 i brzeczek chromowych o wysokiej zasadowości wykorzystanie chromu w garbowaniu chromowo-syntanowym nie nasuwa specjalnych zastrzeżeń.

Na ilość tlenku chromowego zawartego w zużytej brzeczce ma również duży wpływ stopień wypiklowania golca. Również dodatek tiosiarczanu, niezależnie od stopnia wypiklowania i zasadowości użytych brzeczek chromowych, obniża w widoczny sposób ilość Cr_2O_3 związanego przez skórę. Ze względu na najlepsze wykorzystanie tlenku chromowego najodpowiedniejszym sposobem prowadzenia garbowania kombinowanego syntano-chromowego jest garbowanie „I Cr — II R.W.“.

IV. Wpływ sposobu prowadzenia garbowań kombinowanych na nasiąkliwość na wodę wygarbowanych skór.

Do oznaczenia nasiąkliwości na wodę skór posłużono się metodą podaną przez M. B e r g m a n n a i A. M i e k e l e y a (Coll. 1934, 117) polegającą na mierzeniu ilości wody pobranej przez jedną stronę powierzchni skóry. W metodzie tej wyznacza się ilość wody pobrane przez jednostkę powierzchni skóry jako funkcję czasu. O zachowaniu się danej skóry względem wody decyduje przebieg krzywej nasiąkliwości w układzie ilość mg H_2O pobrana przez 1 m^2 powierzchni skóry/min. Najbardziej charakterystycznymi są wartości znalezione na początku pomiaru dotąd, dopóki woda nie wzniesie się w skórze na zbyt dużą wysokość — gdy jeszcze jej własny ciężar nie zaczyna działać na dalszą nasiąkliwość.

Przy porównaniu poszczególnych krzywych nasiąkliwości ze sobą zauważyć się daje, niezależnie od sposobu prowadzenia garbowania, że nasiąkliwość na wodę skór garbowań kombinowanych zawiera się pomiędzy dwoma wartościami granicznymi. Wykres niektórych krzywych nasiąkliwości na wodę podany jest na rys. 1. Jedną z nich stanowi krzywa nasiąkliwości dla skóry garbowania syntanowego Rotaniną W. Krzywa ta charakteryzuje się nad-

zwyczaj stromym przebiegiem, co wskazuje na bardzo silną nasiąkliwość na wodę. Skóra garbowana wyłącznie Rotaniną W całkowicie przemaka już po upływie około 40 sekund. Drugą wartością graniczną jest krzywa nasiąkliwości na wodę dla skór garbowania czysto chromowego. Krzywa ta stromy przebieg wykazuje jedynie w pierwszych minutach pomiaru, w dalszych natomiast nieznacznie odchyła się od położenia równoległego do osi x.

Najważniejszym czynnikiem, który decyduje o nasiąkliwości na wodę skór garbowań kombinowanych, jest stosunek Cr_2O_3 do Rotaniny W w kąpeli garbującej. Skóry garbowane w kąpielach zawierających większe ilości chromu posiadają nasiąkliwość zbliżoną do nasiąkliwości skóry chromowej. Przy porównywaniu nasiąkliwości na wodę skór wyprawianych jednakowymi ilościami Cr_2O_3 i Rotaniny W zauważyć się daje znaczny wpływ sposobu prowadzenia garbowania kombinowanego na nasiąkliwość. Najlepszą odporność na działanie wody wykazują skóry garbowania jednokąpielowego kombinowanego. Natomiast największą nasiąkliwością na wodę cechują się skóry garbowania „I Cr — II R.W.“. Tak np. krzywa nasiąkliwości na wodę dla skóry wygarbowanej 1,5% Cr_2O_3 a następnie dogarbowanej 12,5% Rotaniny W jest bardziej stromą niż krzywa skóry garbowanej tylko 1,0% Cr_2O_3 i 25,0% Rotaniny W ale we wspólnej kąpeli.

Na nasiąkliwość na wodę ma również wpływ stopień wypiklowania golca. Zwiększenie ilości kwasu mrówkowego przy piklu prowadzi do zwiększenia nasiąkliwości na wodę. Pozostałe czynniki jak dodatek tiosiarczanu, zasadowość brzeczek chromowych nie wpływają w widoczny sposób na zmianę odporności skóry wobec wody.

V. Wpływ sposobu prowadzenia garbowania kombinowanego na wytrzymałość na rozerwanie i ciągliwość skóry.

Przy ustalaniu optymalnych warunków wyprawy kombinowanej syntano-chromowej przyjęto wytrzymałość na rozerwanie jako jeden z najważniejszych parametrów, który decyduje o dobroci wyprawionej skóry. Oznaczenie wytrzymałości na rozerwanie, jak również i na wydłu-

zenie przeprowadzono na aparacie Scott L6 firmy Scott Testers.

Do badania użyto próbek wyciętych ze skóry w kierunku równoległym do linii „kark-ogon”. Zestawienie niektórych wyników podane jest w tabeli 2.

Przy rozpatrywaniu wpływu poszczególnych parametrów na wytrzymałość na rozerwanie skór, zauważyć się daje wpływ sposobu prowadzenia garbowania kombinowanego na cechy wytrzymałościowe skór. Najlepszą wytrzymałością na rozerwanie, w porównaniu do skór garbowania czysto chromowego, cechują się skóry garbowania jednokapielowego kombinowanego oraz „I R.W. — II Cr”. Najniższe wartości natomiast wykazują skóry garbowania „I Cr — II R.W.”. Również duży wpływ na wytrzymałość przy skórach garbowania kombinowanego zauważyć się daje przy stosowaniu brzeczek, zawierających małe ilości jednego z garbujących składników.

Wzrost zasadowości brzeczek chromowych przy garbowaniu jednokapielowym kombinowanym, jak również dodatek tiosiarczanu wywołują podwyższenie wytrzymałości na rozerwanie.

Ciągliwość skóry garbowania kombinowanego syntano-chromowego, niezależnie od sposobu prowadzenia procesu, jest tym mniejszą — graniczną wartość stanowi wydłużenie skóry garbowanej wyłącznie Rotaniną W — im więcej zastosowano do wyprawy Rotaniny W.

VI. Wpływ sposobu prowadzenia garbowań kombinowanych na przewiewność skóry.

Do oznaczania przepuszczalności skór na powietrze posługiwano się aparatem podanym przez Bergmanna (A. Kuentzel, Gerbereichem. Taschen. str. 287). Wyznaczone wartości przewiewności wykazują jednak tak znaczne różnice spowodowane miejscem pobrania próbki, że nie daje się wcale uchwycić ewentualnej zmiany wywołanej sposobem prowadzenia garbowania.

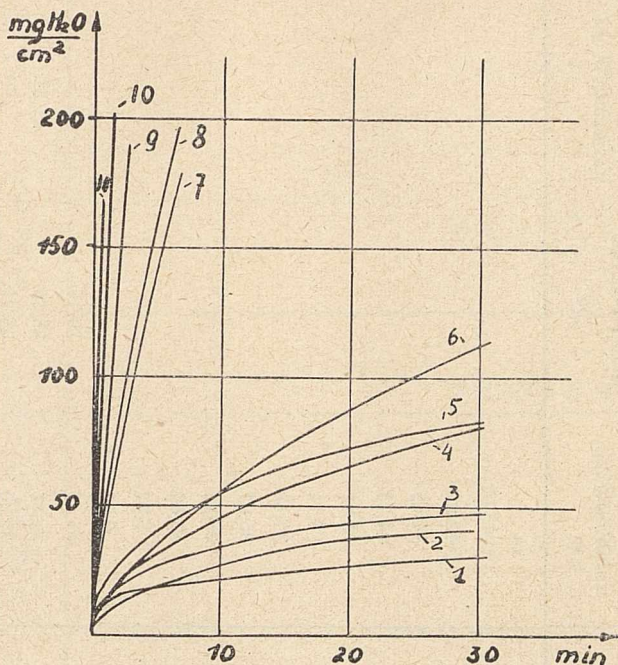
VII. Badanie na trwałość skóry przy jej magazynowaniu.

Od wielu odmian skór, jak np. stosowanych do oprawy książek, lub przeznaczonych dla wojska, odpowiednio do ich zastosowania, wymagana jest szczególnie duża odporność na magazynowanie.

Zmniejszenie odporności skóry na magazynowanie spowodowane jest przeważnie hydrolizą kwasową, działaniem tlenu powietrza, lub procesów katalitycznych zachodzących przy działaniu tlenu. Uszkodzenia te normalnie przebiegają bardzo powoli i zwykle zauważyć je można dopiero po wielu latach. Z tego też względu zostały opracowane metody przyspieszone dla określenia tej cechy skóry. Zasadą tego rodzaju metod jest poddawanie skór szczególnie niekorzystnym warunkom magazynowania, a następnie po oznaczonym, stosunkowo krótkim czasie, określa się u nich zmianę własności fizycznych.

Trwałość skóry na magazynowanie w bardzo wysokim stopniu uzależniona jest od sposobu garbowania. Szczególnie wysoką zdolnością na magazynowanie cechują się skóry chromowe, podczas gdy skóry garbowania roślinnego są na ogół mniej odporne. Zmiana własności fizycznych skór poddanych przyspieszonym metodom starzenia wg F. Stathera i Herfelda (Gesammelte Abhandl. des Deutsch. Lederinstituts, Freiberg Sa., Nr 2, str. 50, 1949) tylko w pewnym przybliżeniu pozwala wnosić o zachowaniu się badanych skór przy magazynowaniu w normalnych warunkach. Szczególnie niekorzystne warunki podczas prowadzenia procesu przyspieszonego starzenia są bowiem znacznie silniejsze w działaniu niż warunki panujące przy normalnym, nawet długoletnim magazynowaniu.

Badania na trwałość skóry przy jej magazynowaniu przeprowadzono w aparacie „Wather-Ometer” firmy Atlas Electric Devices Co., Chicago. Zasada działania i warunki pracy zbliżone są nieco do warunków przy próbie hydrotermicznej podanej przez V. Kubelkę i Z. Schnellera (Coll. 1937, 270). Czynniki decydującymi o starzeniu są: światło bogate w promienie pozafioletkowe, temp. dochodząca do 65° C, natrysk wodny oraz wysoka wilgotność względna powietrza przedmuchiwanego przez aparat. Działanie aparatu starzeniowego jest następujące: wstawione do przyrządu próbki są bezustannie naświetlane dwoma lampami łukowymi, z których każda pobiera 15 — 17 amperów przy 120 — 125 woltów. Elektrody węglowe służące do wytwarzania łuku elektrycznego otoczone są kloszem wykonanym ze specjalnego szkła, który eliminuje



Wykreślnie przedstawienie nasiąkliwości na wodę dla skór próbnych garbowań.

1.	Dla skóry chromowej garbowanej 2% Cr_2O_3	brzeczka chromowa	5/12				
2.	Dla skóry garb. „Rot. W przed-chrom po“	1,5% Cr_2O_3 , 12,5% Rot. W	brzecz. o zas. 5/12				
6.	„ „ „	1,0% „ 25,0% „ „					
9.	„ „ „	0,5% „ 37,5% „ „					
3.	„ „ „	1,5% „ 12,5% „ „					
4.	„ „ „	1,0% „ 25,0% „ „					
8.	„ „ „	0,5% „ 37,5% „ „					
5.	„ „ „	1,5% „ 12,5% „ „					
7.	„ „ „	1,0% „ 25,0% „ „					
10.	„ „ „	0,5% „ 37,5% „ „					
11.	„ „ „	Rotaniną W					

działanie chemiczne na próbki ubocznych produktów spalania, poza tym zatrzymuje promienie pozafioletkowe krótkie, nie występujące w widmie słonecznym. Przez cały czas trwania badania, próbki opłukiwane są strumieniem ciepłego, a zarazem wilgotnego powietrza. Co 17 min. zostaje włączony automatycznie, na okres 3 min., prysznic zimnej wody zraszający dokładnie badane próbki.

Badanie na starzenie przeprowadzono na tych próbkach skóry, które pod względem swych własności fizycznych okazały się najlepszymi. Oprócz tego dla porównania wstawiono próbki skóry chromowej oraz próbkę wygarbowaną Rotaniną W. Proces starzenia tak wybranych próbek trwał 50 godz. Po ukończonej próbie przeprowadzono ponowne badanie wytrzyma-

łości na rozerwanie. Otrzymane wyniki zestawione są w tabeli 3.

Porównując wygląd zewnętrzny i cechy wytrzymałościowe skór przed i po starzeniu można powiedzieć że:

1. Garbowanie kombinowane Rotaniną W i zasadowymi solami chromu nie może służyć do otrzymywania skór białych. Użytkowana bowiem biała wyprawa nie wykazuje odporności na światło;
2. Skóry garbowania kombinowanego syntano-chromowego, w przeciwieństwie do skór chromowych, nie zawsze wykazują zupełną odporność na przyspieszone starzenie.

Tabela 1

Stopień niewykorzystanego tlenku chromowego.

%HCOOH—84% zastosowany przy piklu	Zasadowość brzeczek chromowych:	Garbowanie w kąpeli o składzie:			Stopień niewykorzystanego tlenku chromowego (x) $X = \frac{\text{gCr}_2\text{O}_3 \text{ w zużytej brzeczce}}{\text{gCr}_2\text{O}_3 \text{ w świeżej brzeczce}} \cdot 100$		
		% Cr ₂ O ₃	% Rot. W	% ¹⁾ Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	jednokąpielowe kombinowane	„Rotanina W przed — chrom po”	„chrom przed— Rotanina W po”
1,5	34,34	1,5	12,5	326,5	45,07		
”	”	”	”	0,0	42,95		
”	”	1,0	25,0	326,5	46,29		
”	”	”	”	0,0	44,75		
”	”	0,5	37,5	326,5	6,84		
”	”	”	”	0,0	6,14		
0,5	”	1,5	12,5	326,5	37,46		
”	”	”	”	0,0	35,97		
”	”	1,0	25,0	326,5	33,48		
”	”	”	”	0,0	30,52		
”	”	0,5	37,5	326,5	6,42		
”	”	”	”	0,0	6,02		
”	40,20	1,5	12,5	326,5	34,32	30,79	
”	”	”	”	0,0	31,52	28,66	21,31
”	”	1,0	25,0	326,5	32,00	25,11	”
”	”	”	”	0,0	29,55	25,45	17,56
”	”	0,5	37,5	326,5	6,01	8,26	”
”	”	”	”	0,0	5,72	8,33	14,98
”	50,56	1,5	12,5	0,0	28,00		
”	”	1,0	25,0	”	28,50		
”	”	0,5	37,5	”	5,72		

¹⁾ % Na₂S₂O₃·5H₂O podany jest ze względu na ilość Cr₂O₃ wprowadzoną do garbowania. Pozostałe %% odnoszą się do wagi golca próbek skór.

T a b e l a 2

Wytrzymałość na rozerwanie oraz ciągliwość skór próbných garbowań.

% HCOOH— 84% zastoso- wany przy piklu:	Zasadowość brzeczek chromo- wych:	Garbowanie w kąpieli o składzie:			R o d z a j g a r b o w a n i a:					
		%	%	^{g/1} Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	jednokąpielowe kombi- nowane		„chrom przed—Rotanina W po”		„Rotanina W przed — chrom po”	
					wytrzym. na rozerw. w Kg/cm ²	wydłużenie w %	wytrzym. na rozerw. w Kg/cm ²	wydłużenie w %	wytrzym. na rozerw. w Kg/cm ²	wydłużenie w %
1,5	34,34	1,5	12,5	326,5	1,6—2, 53	56				
”	”	”	”	0,0	2,39	59				
”	”	1,0	25,0	326,5	2,45	54				
”	”	”	”	0,0	1,46	49				
”	”	0,5	37,5	326,5	2,66	49				
”	”	”	”	0,0	2,12	43				
0,5	”	1,5	12,5	326,5	2,08	61				
”	”	”	”	0,0	1,99	59				
”	”	1,0	25,0	326,5	1,92	56				
”	”	”	”	0,0	1,58	54				
”	”	0,5	37,5	326,5	1,47	48				
”	”	”	”	0,0	1,86	43				
”	40,20	1,5	12,5	326,5	2,07	61	1,94	46	2,38	48
”	”	”	”	0,0	1,67	59	1,48	48	1,97	48
”	”	1,0	25,0	326,5	1,70	52	1,49	43	2,33	44
”	”	”	”	0,0	1,07	48	1,63	40	2,12	46
”	”	0,5	37,5	326,5	1,13	42	1,69	46	1,79	44
”	”	”	”	0,0	2,21	54	1,31	40	1,92	44
”	50,56	1,5	12,5	326,5	2,62	53				
”	”	”	”	0,0	1,95	53				
”	”	1,0	25,0	326,5	2,49	54				
”	”	”	”	0,0	1,91	46				
”	”	0,5	37,5	326,5	2,14	46				
”	”	”	”	0,0	2,15	40				
”	34,34	2,0	—	—	2,01	67	Garbowanie czysto chromowe			
”	40,20	”	—	—	2,11	61				
”	50,56	”	—	—	2,15	60				
”	—	—	50,0	—	1,40	33	Garbowanie wyłącznie Rotaniną W			

1) % Na₂S₂O₃·5H₂O podany jest w stosunku do ilości Cr₂O₃ wyprowadzonej do garbowania. Pozostałe %% odnoszą się do wagi golca próbek skór.

T a b e l a 3

Wytrzymałość na rozerwanie i wydłużenie przy rozerwaniu skór próbných do garbowań po uprzednim ich zestarzeniu.

%HCOOH- 84% zastoso- wany przy piklu:	Garbowanie w kąpieli o składzie:			Rodzaj garbowania	Wytrzymałość na rozerwanie:			Wydłużenie przy rozerwaniu			Barwa próbek skóry:	
	% Cr ₂ O ₃	% Rot. W	% Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O		przed starzeniem Kg/cm ²	po zestarz.		przed starzeniem	po zestarz.		przed	po
						Kg/cm ²	% pierw. wytr.		% pierw. wydł.	zestarczeniu:		
0,5	—	50,0	—	syntanowe	1,40	1,20	85,7	35	30	91	j.-brązowa	brązowa
„	2,0	—	—	chromowe zas: 50, 56%	2,15	2,20	102	60	71	118	niebieska	bez zmiany
„	2,0	—	—	chromowe zas: 34, 34%	2,01	2,14	107	67	81	121	„	„
„	1,5	12,5	326,5	jednokąpiel. — kombin.	2,62	2,51	96	53	51	96	biała	brązowa
„	1,0	25,0	326,5	„	2,49	2,43	98	54	53	98	„	„
„	0,2	45,0	0,0	„	2,57	2,34	99	36	41	114	j. brązowa	„
„	1,5	12,5	326,5	„Rot. W. przed—chrom po”	2,38	2,18	92	48	45	94	„	„
„	1,0	25,0	326,5	„	2,33	2,10	90	44	46	105	„	„
„	1,0	25,0	0,0	„	2,12	2,00	94	46	45	98	„	„
„	1,5	12,5	163,3	„Chrom przed — Rot. W. po”	2,08	1,96	94	57	48	84	„	„
1,5	0,5	37,5	0,0	jednokąpielowe kom- binowane	2,66	2,18	82	49	57	116	„	„

VIII. Zestawienie wyników.

1. Rotanina W daje bezpostaciowe osady z roztworami soli chromowych, w których chrom związany jest z resztą kwasową nieorganicznego kwasu. Nie daje natomiast osadu z roztworem mrówczanu chromowego i jego zasadowymi solami w temperaturach do 50° — 60°C .
 2. Czas trwania wyprawy kombinowanej jest przede wszystkim funkcją ilości Cr_2O_3 użytej do garbowania. Na skrócenie czasu trwania procesu ma również wpływ sposób wprowadzania obydwu komponentów garbujących.
 3. Garbowanie kombinowane prowadzi na ogół do gorszego wykorzystania tlenu chromowego wprowadzonego do garbowania. Jednak przy zastosowaniu brzeczek o wysokiej zasadowości w garbowaniu jednokąpielowym kombinowaniem uzyskuje się wykorzystanie zbliżone do wyników uzyskanych przy wyprawie czysto chromowej.
- Na ilość niezwiązanego ze skórą Cr_2O_3 ma również duży wpływ stopień wypiklowania golca.
4. Temperatury skurczu skór garbowania kombinowanego są niższe, lub co najmniej równe, odpowiednim temperaturom skurczu skór garbowania chromowego.
 5. Podwyższenie wytrzymałości na rozerwanie — w porównaniu do skór garbowania czysto chromowego — zachodzi przy skórach garbowania kombinowanego wyprawianych w kąpielach zawierających małe ilości jednego z garbujących komponentów.
 6. Wydłużenie przy rozerwaniu skóry jest wyłącznie funkcją zawartości Rotaniny W w kąpielach garbujących. Ciągłość skór garbowania kombinowanego jest tym mniejsza — graniczną wartością stanowi wydłużenie skóry garbowanej wyłącznie Rotaniną W — im więcej Rotaniny W znajduje się w wyjściowej kąpielach garbujących.
 7. Cechy zewnętrzne skór jak: barwa, wygląd, liczka, charakter samej skóry i inne uzależnione są przede wszystkim składem kąpielach garbujących, poza tym sposobem

przewodzenia garbowania i stopniem wypiklowania golca. Przy garbowaniach kombinowanych, prowadzonych w kąpielach zawierających więcej niż 25% Rotaniny W, wpływ zastosowanych soli chromowych na proces garbowania jest nieznaczny. O własnościach wyprawionych skór decyduje wyłącznie garbowanie syntanowe wywołane Rotaniną W. Otrzymane skóry zbliżają się w swym charakterze bardziej do skór garbowania roślinnego aniżeli chromowego.

Garbowanie kombinowane prowadzone przy niezbyt dużym dodatku Rotaniny W daje skóry o kolorze białym z odcieniem niebieskawym. Uzyskana jednak biała wyprawa nie wykazuje odporności na sztuczne promienie słoneczne dawane przez aparat przyspieszonego starzenia „Weather — O meter”.

8. Skóry garbowań kombinowanych, w przeciwieństwie do skór chromowych, nie zawsze wykazują zupełną odporność na przyspieszone starzenie przeprowadzone w aparacie „Weather — O meter”.
9. Nasiąkliwość na wodę uzależniona jest przede wszystkim składem kąpielach garbujących, poza tym sposobem prowadzenia garbowania i stopniem wypiklowania golca. Zwiększenie ilości Rotaniny W przy garbowaniu kombinowanym powoduje znaczny wzrost nasiąkliwości na wodę. Najbardziej odpornymi na namakanie są skóry garbowania jednokąpielowego kombinowanego. Natomiast najwyższą nasiąkliwość — przy tym samym składzie kąpielach — posiadają skóry garbowania „I Cr — II R. W.”. Zwiększenie stopnia wypiklowania golca prowadzi również do silnego wzrostu nasiąkliwości na wodę.
10. Optymalne warunki garbowania kombinowanego ze względu na cechy fizyczne skór występują przy prowadzeniu garbowania jednokąpielowego kombinowanego o stosunku Cr_2O_3 : substancji garbującej zawartej w Rotaninie W = 1,5: około 4,8 (w gramach) i Cr_2O_3 : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 1:1 (w molach).

Jeżeli natomiast o optymalnych warunkach decydować będzie wygląd zewnętrzny

ny skóry, to najlepszym sposobem prowadzenia procesu zdaje się być garbowanie „I Cr — II R. W.” o tym samym stosunku co poprzednio, jak również przy stosunku Cr_2O_3 : substancji garbującej zawartej w Rotaninie W = 1:około 9,6. We wszystkich wyszczególnionych przypadkach musi być stosowane słabe piklowanie golca, oraz brzezki chromowe o wysokiej zasadowości (około 50%).

11. Garbowanie kombinowane syntano-chromowe umożliwia obniżenie ilości tlenku chromowego przy wyprawie o 25 — 50%. Garbowanie jednokąpielowe kombinowane prowadzone przy 1,5% Cr_2O_3 umożliwia nie tylko obniżenie ilości Cr_2O_3 o 25% lecz również prowadzi do podwyższenia cech wytrzymałości skóry.

Otrzymane wyniki pokrywają się z rezultatami prób, wykonanych w skali technicznej przez inż. Edwarda Krzywickiego w Radomiu, który zainicjował przeprowadzenie powyższej pracy.

Badania nad garbowaniem kombinowanym syntano-chromowym zostały przeprowadzone w Głównym Instytucie Che-

mii Przemysłowej w Warszawie, pod kierownictwem inż. Edwarda Raabe, jako praca dyplomowa zaaprobowana przez prof. dr W. Leśniańskiego, na wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Summary

Laboratory experiments on combination chromium syntanum tanning, using rotanin W and basic chromium formate have been undertaken to find the best conditions for hide treatment. Three different tests have been performed:

1. Tanning in the bath composed of rotanin W and basic chromium formate. At 50 — 60° both reagents give no precipitate.
2. Tanning with rotanin W and next treatment with chromium solution.
3. Tanning with chromium and next treatment with rotanin W.

Addition of sodium thiosulfate and basicity of chromium solutions on the effect of tining have been also examined. Treatment with the mixed solution of chromium and tanning substance of rotanin W in 15/48 ratio (in grams) and chromium sodium thiosulfate in 1:1 ratio (in moles) proved the best method: the amount of chromium used is smaller (75%) and the resistance properties of leather higher, water capacity remains normal.

PRASA TECHNICZNA

to potężny czynnik

w walce o pokój

i w realizacji

planu 6-letniego

PRZEGLĄD PRASY ZAGRANICZNEJ

Odkrycie nowych pierwiastków. Zostały odkryte dwa pierwiastki układu periodycznego: 97 i 98, dla których odkrywcy (Uniwersytet Kalifornijski w Berkeley) proponują nazwy: *berkelium* (Bk) i *californium* (Cf).

Przegląd prasy: Poniżej podajemy przegląd tematyczny ciekawszych zagadnień, poruszanych w następujących czasopismach:

I. Jurnał Prikladnoj

Chimii	Nr 1, 2, 3, 4, 5	1950
II. Chemické Zvesti	„ 2 i 3/4	1950
III. Chemické Listy pro vědu i průmysl	„ 3 i 5	1950
VI. Chimie & Industrie	„ 2, 3, 4, 5	1950
V. Oesterreichische Chem. Zeitung	„ 2, 3, 4, 5,	1950
VI. Chimia	„ 2, 3, 4, 5, 6	1950
VII. Chemical Products	„ 1, 2, 3, 4, 5, 6	1950
VIII. Manufacturing Chemist	„ 1, 2, i 5	1950
IX. Industrial & Eng. Chemistry	„ 2, 3, 4, 5	1950

Kataliza

Katalityczne utlenianie SO_2 w obecności tlenku wanadu. IV, 3

Badanie katalizatorów, tworzących jony zespolone z amoniakiem (Cu^{++} , Ni^{++} , Co^{++}), oraz katalizatorów, które takich jonów nie tworzą (molibden, wolfram, wanad). I, 1.

Wpływ siarczanu żelaza na katalizator wanadowy przy produkcji kwasu siarkowego. I, 4.

Zatrutowanie wanadowych katalizatorów arszenikiem przy produkcji kwasu siarkowego. I, 5.

Katalityczne metody uwodorniania węgla, wypracowane dla różnych rodzajów węgli. IX, 2.

Zastosowanie chlorku glinu w rozpuszczalnikach organicznych jako katalizatora w reakcjach Friedel-Crafts'a. IX, 2.

Utlenianie CO w powietrzu przez nadmanganian srebra w obecności katalizatorów. IX, 2.

Montmorylonit jako katalizator w procesie krakowania. IX, 5.

Aparatura

Mikroskop elektronowy i jego zastosowanie. II, 3/4.

Mikroskop elektronowy w służbie badań chemicznych. VI, 2.

Fotokolorometr o prostej konstrukcji dla określania koncentracji roztworów bezpośrednio w probówce. I, 2.

Zestaw laboratoryjny dla otrzymywania etanu. I, 2.

Opis przyrządu do pomiaru kierunku przepływu, szybkości i ciśnienia statycznego i zastosowanie tegoż przy przepływie laminarnym i turbulentnym. IX, 2.

Rozwiązanie problemu mieszania (projektowanie różnego rodzaju mieszadeł do poszczególnych aparatów, w zależności od stawianych im wymagań). VII, 1.

Technika hypersorpcji — nowy aparat do otrzymywania czystego metanu. VII, 5.

Szybki pomiar pojemności zbiorników cylindrycznych o dnach wypukłych. IV, 2.

Analiza chemiczna

Zastosowanie jonów zespolonych (kompleksowych) w analizie chemicznej. III, 5.

Oznaczanie molibdenu przy pomocy 8-hydroksychinoliny. III, 5.

Kolorymetryczne oznaczanie manganu. III, 5.

Kolorymetryczne oznaczanie miedzi w obecności dużych ilości niklu, kobaltu, manganu i żelaza (metoda odpowiednia przy analizie stopów). III, 5.

Nowa metoda ilościowego oddzielania magnezu od metali alkalicznych. II, 2.

Automatyczne potencjometryczne mianowanie. III, 3.

Mianowanie nadmanganianem małych ilości toru. III, 3.

Chemia fizyczna, ogólna, inżynieria chemiczna

Studia polarograficzne nad roztworami. III, 5.

Przekształcenia chemiczne pod wpływem neutronów. Wskaźniki promieniotwórcze. V, 2.

Rozkład nadtlenu benzolu przez węgiel aktywowany. V, 4.

Kinetyka przekształcania wzajemnego wodorotlenków CuSO_4 w obecności kwasu fosforowego. I, 1.

Metoda badania pola elektrycznego w roztworach (eksperymentalna metoda ilościowego wywoływania tego pola). I, 1.

Kinetyka reakcji powstawania estrów z bezwodnika ftalowego i gliceryny. I, 1.

Kinetyka uwodorniania tłuszczów. I, 1.

Równowaga układu $H_2O - N_2O_3$. I, 2.

Absorpcja przez etyloaminy siarkowodoru, oraz jego mieszanin z CO_2 . I, 2.

O zależności lepkości od temperatury w szeregach homologicznych. I, 2.

O własnościach odbudowy wykazywanych przez pewne cukry w stosunku do chromu sześciowartościowego w roztworze alkalicznym. I, 2.

O szybkości absorpcji CO_2 w roztworach węglanów. I, 3.

Optymalne warunki pracy nasadzanych kolumn rektyfikacyjnych. I, 3.

O reakcjach SO_2 z $CuSO_4$. I, 3.

O lepkości metamerów. I, 3.

Układy podwójne tiofenu z benzołem, toluolem, metaksylolem, etylobenzołem, cykloheksanem, pirydyną i dioksanem. I, 3.

Utlenianie węgla kamiennego w warunkach nieizotermicznych. I, 3.

O trwałości czterochlorku ołowiu. I, 4.

Proces utleniania $CuSO_3 \cdot Cu_2SO_3 \cdot 2H_2O$ do siarczanu miedzi. I, 4.

O określaniu ilości ciepła, wydzielanego przez prąd w warunkach elektrolitycznych. I, 4.

O kinetyce absorpcji bromu w ciekłych pochłaniaczach. I, 4.

O rozkładzie podwójnego związku glukozy z $NaCl$. I, 4.

Wykres obliczania ciśnień cząstkowych tlenków azotu nad nitrozami. I, 5.

Kinetyka utleniania i postać miedzi, wydzielonej na katodzie. I, 5.

Metody statyczne w badaniach chemicznych, rzucające nowe światło na zagadnienia, z którymi styka się chemik. IX, 2.

Entalpia układu glikol (etandiol 1, 2) — woda. IX, 2.

Wpływ soli na stan równowagi para-ciecz. IX, 2.

Studia nad promieniowaniami pozaczzerwonymi. IX, 2.

Współczynniki dyfuzji w wieloskładnikowych mieszaninach gazów. IX, 3.

Fizykochemia układu propan — benzen. IX, 3.

Reakcje żelaza ze związkami, zawierającymi siarkę. IX, 3.

Badanie aktywności glinki attapulgos w wyższych temperaturach ($220^\circ - 1400^\circ$). IX, 3.

Równowaga faz w układzie metan-propan. IX, 3.

Fizykochemiczne badania mieszanin dwuskładnikowych związków organicznych dla określania wydajności kolumn rektyfikacyjnych, pracujących pod zmniejszonym ciśnieniem. IX, 4.

Kinetyka reakcji między metanem a parą siarki (S_2). IX, 4.

Termodynamiczne własności siarki. IX, 4.

Równowaga układu propen—1, buten. IX, 4.

Wyprowadzenie równań dla zespołu reaktorów, przez które odbywa się ciągły przepływ roztworów, przy stałym mieszanin. IX, 5.

Równowaga zespołowa przy dowolnej liczbie osobników chemicznych, występujących w jednej fazie (gazowej) przy, lub bez obecności jednej czystej fazy stałej. IX, 5.

Poszukiwanie azeotropów węglowodorów z acetonitrylami. IX, 5.

Metody radiochemiczne w chemii fizycznej. Wskaźniki promieniotwórcze. VIII, 1.

Elektronowa metoda pomiaru pH. VII, 5.

Pomiar wilgotności i suszenie przy zastosowaniu stałych absorbentów (aktywowany tlenek glinu i żelkrzemionkowy). VII, 6.

Chemia organiczna

Struktura trójhdrobenzenów (łańcuchy Chelat). II 3/4.

Rozróżnienie wody krystalizacyjnej od chemicznie związanej w niektórych związkach organicznych. II, 3/4.

Budowa cząsteczki glicyny, (d,l) — alaniny, a także kwasu asparaginowego i glutaminowego. II, 2.

Badanie preparatów monokarboksycelulozy. I, 4.

Reakcje alkoksylanów z niektórymi związkami chemicznymi. I, 5.

Nitrowanie p-ksylenu i dalsze nitrowanie nitro-p-ksylenu. IX, 2.

Otrzymywanie butadienu z alkoholu etylowego. IX, 2.

Reakcje waniliny z alkalkami. IX, 2.

Tiofen z węglowodorów i SO_2 . IX, 3.

Powstawanie cyklopentadienu z 1,3 — pentaadienu. IX, 3.

Chlorki trójmetrylobenzylu i ich pochodne. IX, 5.

Stabilność karotenu; możliwości stosowania antyutleniaczy. IX, 5.

Syntezy kwasów arylołuszczowych, jak kw. fenyllooctowy, p-tolyllooctowy, mezytylooctowy i naftylooctowy. V, 5.

Wymienniki jonów

Ekstrakcja soku z buraków cukrowych w niskich temperaturach przy zastosowaniu wymienników jonowych. IV, 4.

Regeneracja roztworów kwasu chromowego drogą wymiany jonów. IX, 2.

Działanie chloru na żywice, jako wymienniki kationów. IX, 2.

Stosowanie wymienników jonowych w cukrownictwie do oczyszczania roztworów. IX, 4.

Nowa technika przenośnych wymienników jonów. VIII, 2.

Żywice syntetyczne, jako wymienniki jonów. VIII, 5.

Korozja

Fizyko-chemiczne studia nad korozją betonów i innych materiałów budowlanych. IV, 5.

Badania odporności na korozję tantalu, niobu, cyrkonu. IX, 4.

Korozja niklowych powłok galwanicznych (zachowanie się wobec wody, zawierającej rozpuszczone powietrze i CO_2). IX, 4.

Wytrzymałość na korozję stopów molibdenu i tantalu. IX, 5.

Tantal — metal prawie kompletnie nie podlegający korozji. VII, 5.

Guma i tworzywa sztuczne

Woski syntetyczne — próba wprowadzenia klasyfikacji do wosków naturalnych i sztucznych. IV, 3.

Kopolimeryzacja octanu winylu z monometylomaleinianem. I, 5.

Zastosowanie równania kopolimeryzacji dla wyliczenia składu i budowy kopolimerów. I, 5.

Badania żywic winylowych i allylowych. IX, 2.

Plastyfikatory. Polimery krystaliczne. IX, 2.
Poliaminy przyspieszające polimeryzację. IX, 3.

Stabilizacja włókien. IX, 3.

Wytrzymałość cieplna mas plastycznych, określanie temperatur krytycznych dla tej wytrzymałości dla poszczególnych plastyków. IX, 3.

Nowy proces wulkanizacyjny pozwalający na zastąpienie w drugim stadium procesu siarki przez łagodnie działające środki utleniające. IX, 4.

Fenole alkylowane jako przeciwutleniacze dla gumy syntetycznej. IX, 4.

Wulkanizacja neoprenu (polimeru, otrzymanego z chloroprenu). IX, 4.

Regulacja procesu krystalizacji neoprenu. IX, 4.

Kopolimery styrenu z gliptalami (alkyd resins). IX, 4.

Technologia syntetycznej gumy (zatrzymywanie procesu polimeryzacji w optymalnym punkcie konwersji). IX, 5.

Studia nad żywicami polietylenowymi o różnych ciężarach cząsteczkowych. Napełniacze nieorganiczne do żywic polietylenowych. IX, 5.

Wytrzymałość wulkanizatów neoprenu, na wpływy atmosferyczne. IX, 5.

Stabilizacja żywic poliwinylowych. IX, 5.

Twardnienie wulkanizatów w niskich temperaturach. IX, 3.

Chemia rolnicza, nawozy sztuczne

Badanie zmian składu korzenia buraka cukrowego i jego soku w różnych stadiach rozwoju. II, 3/4.

Otrzymywanie nawozów sztucznych z fosfatów zachodnio-amerykańskich. IX, 2.

Nawozy sztuczne i pożywki roślinne. VIII, 1.

Zaprawy, materiały budowlane

Własności wiążące (jako zaprawy) MgSO_4 . I, 2.

Badania nad wyprodukowaniem cementu portlandzkiego o niskiej alkaliczności. IX, 2.

Sprawozdanie z konferencji w sprawie materiałów budowlanych w przemyśle chemicznym. VIII, 5.

Insektycydy, baktericydy

Nowy selektywny insektycyd Pestex₃. VIII, 2.

Metody oszczędnego stosowania fungicydów i insektycydów. VIII, 2.

Antyseptyki i środki dezynfekcyjne (w medycynie, mleczarstwie, sterylizacja wody). VIII, 2.

Badania nad sześciochlorocykloheksanem (nowoczesny insektycyd). V, 5.

Baktericydy i inhibitory wzrostu bakterii. VII, 3.

Przegląd rozwoju chemii fungicydów. VII, 4.

Paliwa

Nowe drogi produkcji paliw do silników (z produktów krakowania ropy). II, 3/4.

Otrzymywanie paliw z ropy naftowej. II, 2.

Barwniki, farby drukarskie

Przyczynek do analizy czystych oraz pigmentowanych pokostów drukarskich. V, 3.

Schematy powstawania 9-chloroakrydyny z kwasów dwufenylo-2-karbonowych i tlenochloru fosforu. I, 2.

Reakcje bezwodnika ftalowego i czterochloroftalowego z pentaerytrytem. I, 3.

O odporności na działanie światła barwników (laków), wytwarzanych z alizaryny i niektórych jej pochodnych. I, 3.

Badanie sprawy szybkości schnięcia farb drukarskich bezpośrednio po wyprodukowaniu i po dłuższym przechowaniu. IX, 3.

Metody rozpylania pigmentów. IX, 5.

Biochemia, witaminy, antybiotyki

Biogenetyczne badanie alkaloidów i wyprowadzenie wniosków o zależnościach między nimi (strychnina i emetyna). V, 2.

Związek między chemią a teorią dziedziczności. V, 3.

Przegląd najpospolitszych metod oznaczania witamin: metody biologiczne, chemiczne, mikrobiologiczne. VI, 6.

O hormonach nadnercza. VI, 2—3.

Chemia witaminy A. Przegląd historyczny. Budowa i własności. VI, 5.

Studia nad witaminą A. Stabilność i absorpcja w środowiskach wodnych i oleistych. IX, 4.

Sulfamidy w medycynie weterynaryjnej. VIII, 1.

Nowe idee w dziedzinie antybiotyków. Sprawozdanie z konferencji. VIII, 1.

Witamina B₁₂ (najczynniejsza ze znanych). VIII, 5.

Otrzymywanie witamin z rybich wątrób. VII, 2.

Przegląd nowoczesnych antybiotyków. VII, 2.

Produkcja antybiotyków w W. Brytanii. VII, 4.

Rodzina witaminy A i jej homologów. Systematyka karotenoidów. Budowa i aktywność biologiczna. VII, 6.

Fabryczna produkcja penicyliny i innych antybiotyków. VII, 6.

Biokatalityczne działanie koloidalnych rozтворów metali. V, 5.

Technologia

Badania i próby w kierunku produkowania wysokogatunkowego papieru ze słomy. IV, 3.

Produkcja i zastosowania H₂O₂. IV, 2.

Produkcja amoniaku z gazu naturalnego, złożonego prawie wyłącznie z metanu. IV, 5.

Lignina w przemyśle — hydroliza drzewa, poszukiwanie zastosowań produktu. IV, 5.

Keratyna z rogu — hydroliza w środowisku alkalicznym — wpływ wilgoci na prasowanie. III, 3—5.

Przyczyny trudności przy filtrowaniu technicznych wiskoz na prasach filtracyjnych i sposoby przezwyciężenia tych trudności. V, 2.

Granice stosowalności stałych chemicznie gatunków stali. — Metodyka prowadząca do rozszerzenia tego zakresu. V, 3.

Szybka metoda analizy ogólnej szlaki w hutach żelaznych. V, 4.

Obserwacje nad elektrolitycznym polerowaniem metali. VI, 3.

Źródła energii w przemyśle chemicznym. Elektrolityczna produkcja wodoru. Powstawanie i zastosowanie prądów galwanicznych. Elektrochemiczne przyczyny korozji. VI, 4.

Chlorowanie Sb₂S₃. III, 3.

Optymalna koncentracja tlenu przy utlenianiu tlenku azotu (NO). I, 1.

Przyspieszenie rozkładu roztworów glinianów przez dodatek niewielkich ilości soli glinu (tlenku glinu w proszku). I, 1.

Procesy zachodzące przy termicznej obróbce cementu dentystycznego (układ ZnO-MgO-CaO-SiO₂). I, 2.

Ciśnienia cząstkowe tlenków azotu nad techniczną nitrozą. I, 2.

O wpływie kompleksowych związków chromu kationowych i anionowych na własności białek (garbarstwo). I, 2.

Optymalne warunki doprowadzania cieczy do kolumn destylacyjnych. I, 2.

Wiązanie przez celulozę metali z ich wodorotlenków w roztworze amoniakalnym lub w NaOH. I, 2.

Mosiądzowanie elektrolityczne wyrobów stalowych, stosowanych w przemyśle gumowym. I, 4.

Utlanie i dehydratacja oleju rycynusowego. I, 2.

Otrzymywanie chlorku metylenu z metanu. I, 2.

Zawartość manganu i fosforu w płynnym żelazie i w zasadniczych szlakach. I, 3.

O procesie anodowym przy elektrolitycznym polerowaniu miedzi w roztworze kwasu ortofosforowego. I, 3.

Temperatura topnienia mieszanin mrówczanu sodu i NaOH, (HCOONa.NaOH). I, 3.

Otrzymywanie kwasu nikotynowego z ciężkich frakcji smoły pogazowej. I, 3.

Elektrolityczne otrzymywanie kwasu siarkowego. I, 4.

Otrzymywanie CuSO_4 z tlenku miedzi i gazów zawierających SO_2 i O_2 . I, 5.

Przegląd technologiczny chemii tłuszczów i kwasów tłuszczowych. IX, 2.

Obszerna monografia tytanu. Metalografia optyczna. Stopy tytanu, ich przygotowanie i własności. TiJ_4 i organiczne związki tytanu, zastosowanie tych ostatnich w przemyśle. Fotochemia tytanu i jego zastosowanie w dziedzinie ultradźwięków. IX, 2.

Otrzymywanie kwasu askorbinowego z zielonych łupin orzecha włoskiego lub z niedojrzałych orzechów. IX, 2.

Produkcja fluoroglucyny. IX, 3.

Metody uodparniania włókien celulozowych na zapalanie. IX, 3.

Otrzymywanie krystalicznego bezwodnego siarczanu sodu. IX, 3.

Badanie rud manganowych. IX, 3.

Badanie lepkości roztworów sody kaustycznej. IX, 3.

Fenole w olejach, otrzymywanych przez uwodornianie węgla. IX, 3.

Sole metali alkalicznych jako katalizatory spalania (reakcje między węglem drzewnym a NH_4NO_3). IX, 3.

Kolumny fabryczne do frakcjonowania metodą ciągłą. IX, 3.

Termodynamika w przemyśle naftowym. IX, 4.

Wpływ dodatku niektórych soli na wzrost wiskozy roztworów octanu celulozy. IX, 4.

Sorpcja celulozy przez Na_2SiO_3 i SiO_2 . IX, 4.

Opracowania metod przedstawione na zjeździe Am. Tow. Chemicznego: 1) metakrylan

metylu z alkoholu metylowego, 2) produkcja fenolu przez bezpośrednie utlenianie benzolu, 3) n-metyloanilina z chlorobenzenu i metylaminy, 4) przygotowanie dwumetyloaminy, 5) produkcja nitrylów aromatycznych, 6) kinetyka reakcji metanol-kwas mlekowy, 7) wpływ alkaliów na rozpad soli sodowej kwasu 6-metylo-2-sulfononaftalowego. IV, 5.

Detergenty syntetyczne i ich własności. IX, 5.

Ulepszenia wprowadzone do procesu uwodorniania węgla. IX, 5.

Gazyfikacja węgla (odgazowanie zawiesiny sproszkowanego węgla w procesie ciągłym przy pomocy tlenu i pary przegrzanej). IX, 5.

Otrzymywanie tiozwiązków z produktów naftowych. IX, 5.

Produkty naftowe. Desulfuryzacja organicznych związków siarkowych w temperaturze normalnej. IX, 5.

Otrzymywanie czystych kwasów tłuszczowych na skalę fabryczną. VIII, 2.

Zastosowanie chromatografii w przemyśle farmaceutycznym. VIII, 5.

Badanie wosków z ropy naftowej. VII, 1.

Próby otrzymywania galu i germanu z pyłu węglowego. VII, 3.

Produkcja suchego proszku z cieczy metodą rozpylania („atomizacji“) w prądzie gorącego powietrza. VII, 4.

Przegląd syntetycznych detergentów. VII, 4.

Produkty krakowania ropy naftowej. VII, 5.

Higiena powietrza, oczyszczanie wody, odpadki z produkcji

Poszukiwanie metody szybkiego pomiaru procentu zanieczyszczenia powietrza przez kurz. IX, 4.

Oczyszczanie powietrza. II, 3/4.

Badanie warunków osadzania związków trudnorozpuszczalnych, powstających przy zmieszaniu i odżelazowywaniu wody. I, 1.

Koagulacja wody przy pomocy siarczanu żelaza bez stosowania chloru. I, 4.

Zagadnienie unieszkodliwiania, ewentualnie zużytkowania odpadków i odcieków przemysłowych: sprawa neutralizacji kwasów, odprowadzania wody odpadkowej, biologiczna stabilizacja odpadków organicznych, odcieki z farbiarni i wykończalni, woda odpływowa przy segregacji węgla i antracytów. IX, 4.

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

Nr inw.	A u t o r	T y t u ł	Miejsce wydania	Rok wydania
1402	Zikkejew-Korolewicz	Analiz energetycznosci topliwa	Moskwa	1948
1403			Leningrad	1949
1404	J. H. Yoe-L. A. Sarver	Ustawodawstwo gospodarcze	Warszawa	1945
1405	P. D. Ritchie	Organic Analytical Reagents	New York	1949
1406	P. M. Żukowski	A chemistry of Plastics and high Polymers	London	1949
1407	J. E. Bielekopytow	Botanika	Moskwa	1949
1408	D. B. Ginsberg—S. N. Delikiszkin	Technicznosci kaczestwa torfianawo topliwa i ich opriedielenie	Moskwa	1949
1409	E. W. Szpolskij	Pieczki i suszyla sylikatnoj promyslnennosti	Moskwa	1949
1410	D. I. Mendelejew	Atomnaja fizyka Cz. I	Moskwa	1949
1411	A. W. Steward—H. Graham	Osnowy chemii	Moskwa	1948
1412	L. B. Harkins	Recent Advances in organic Chemistry	London	1947
1413	H. R. Simonds	Magnesium Fabrication	New York	1947
1414	T. A. Dickinson	Industrial Plastics	London	1948
1415	—	Plastics Dictionary	London	1948
1416	H. I. Cooper	British Catalogue of Plastics	London	1948
1417	H. Addison	Scientific Instruments Vol. I and II	New York	1949
1418	Chamber's	Hydraulic Measurements	London	1948
1419		Technical Dictionary	London	1949
1420	M. Gordon—C. E. Kendall	Surface Chemistry	London	1948
1421	B. N. Dolgow	Chemical Ciphering	London	1949
1422	E. W. Taylor	Kataliz w organicznosci chemii	Moskwa	1949
1423	W. C. Penn	The Examination of Waters and Water Supplies	London	1949
1424	—	High Polymeric Chemistry	London	1949
1425	A. Philippovich	Medizin und Chemie B. I, II, III	Leverkusen	1936
1426	Hardy Cross	Die Betriebsstoffe für Verbrennungskraftmaschinen	Wien	1949
1427	A. M. Dymow	Numerical Methods of Analysis in Engineering	New York	1949
1428	—	Technicznosci Analiz Rud i metalow	Moskwa	1949
1429	—	Electrode Processes	London	1947
1430	K. A. Selezniev	Interaction of Water and Porous Materials	London	1948
1431	A. Jagielski	Kolicznosciennyj analiz	Moskwa	1949
1432	Mc Crea	Temperatury i termometry	Mikołów	1948
1433	A. Plattner-Macierewicz	Fizyka relatywistyczna	Wrocław	1949
1434	O. Schlömilch	Analityczne metody chemii org.	Warszawa	1948
1435	—	Fünfstellige Tafeln	Braunschweig	1912
1436	S. K. Sekowanow	Stuprocentowy bezw. SO ₂	Lipiny	
1437	D. N. Ogłoblin	Pamiatka raboczemu otdieleniu karbonizacji proizw. kalcinirowannoj sody	Moskwa	1947
1438	—	Piatnacznyje tablicy trygon. funkcji	Moskwa	1949
1439	S. S. Kryworuczko	Awtomatycznosci swarka pod flisosom	Moskwa	1948
1440	—	Maszynist koksowych pieczy	Moskwa	1949
1441	A. Z. Gomielskij	Sprawocznik instrumentalszczyka	Moskwa	1949
1442	W. S. Rakowskij — J. J. Kriokow	Apparatczyki koksowniczych proizwodztw	Moskwa	1949
1443	W. N. Kałacznikow	Naplawocnyje twerdyje spławy	Moskwa	1948
1444	E. N. Masłow	Kontrol w mechanicznosci cechach	Moskwa	1948
1445	H. I. v. Seebach	Zubereznosci dzieło	Moskwa	1947
1446	A. Bruner	Fachwörterbuch für Bergbautechnik	Essen	1947
1447	T. Klehe	Deutsch-English u. Engl.-Deutsch	Berlin	1929
1448	L. Gattermann—H. Wieland	Analyse der Azofarbstoffe	Berlin	1927
1449	M. Serwiński	Das Kalkwerk	Kraków	1949
1450	D. N. Prienysznikow	Preparatyka chem. organiczna		
1451	W. A. Brylliant	Tablice do rozwiazywania zadań z inżynierii chem. i aparatury chem.	Łódź	1948
1452	N. N. Suszkina	Azot w żywni rastenij i w ziemledielij SSSR	Moskwa	1945
1453	P. Iwanow	Fotosyntez kalk process żywniedieljatielnosti rastenia	Moskwa	1949
		Ekologo-geograficznosci rasprostranienie azotobaktera w poczwach SSSR	Moskwa	1949
		Srednieprogresiwnnyje normy w planirowanii promyslnennosti	Moskwa	1949

L. p.	A u t o r	T y t u ł	Miejsce wydania	Rok wydania
1454	S. Gurewicz—S. Partyguł	Nowy padiom narodnawo chozjajstwa SSSR w poslewojennoj piatiletkie	Moskwa	1949
1455	—	Słownik sprawoznacznik po socjalno-ekonomicznej statistice	Moskwa	1948
1456	I. S. Masłowa	Proizwoditel'nost' truda w promysle SSSR	Moskwa	1949
1457	M. E. Pozin	Technologia mineralnych solej	Moskwa	1949
1458	M. W. Fiedorow	Biologiczeskaja fiksacja azota atmosfery	Moskwa	1948
1459	W. Watson	Textile Design and Colour	London	1949
1460	R. Hinzmann	Nichteisenmetalle	Berlin	1942
1461	R. Lohse	Formandaufbereitung u. Gussputzerei	Berlin	1938
1462	P. Schimpke	Die neueren Schweissverfahren	Berlin	1943
1463	C. T. Nar	Grundlagen der Gasschmelzschweissung	Berlin	1944
1464	G. M. Dyson	A new Notation and Enumeration System for organic Compounds	London	1949
1465	—	Paint Performance	Cambridge	1948
1466	R. H. Parsons	The Steam Turbine	London	1946
1467	A. A. Gomme	Patents of Invention	London	1946
1468	A. V. Blom	Organic Coatings	New York	1949
1469	A. Piekara	Elektryczność i budowa materii	Kraków	1948
1470	A. Schlomann	Hoyer-Kreuter Technologisches Wörterbuch	Berlin	1932
1471	A. Schlomann	Hoyer-Kreuter Dictionnaire technologique	Berlin	1932
1472	W. J. Lisycyn—R. G. Liebowa	Analiz margancewych rud	Moskwa	1945
1473	M. Frank	Odpisy na stałe aktywa przedsiębiorstwa produkcyjnego	Katowice	1947
1474	I. M. Klimont	Der technisch-synthetische Campher	Leipzig	1921
1475	H. Huppmann—G. Zeller	Der Kesselwärter	München	1944
1476	A. Berge	Die Fabrikation der Tonerde	Halle	1926
1477	L. Schumann	Kokereiter und Rohbenzol	Stuttgart	1940
1478	O. Kausch	Handbuch der Azetylzellulosen	München	1938
1479	I. Celarek	Zasady produkcji surowiec leczniczych	Warszawa	1948
1480	L. D. Belkind	Francusko-ruskij politechničeskij słowar	Moskwa	1949
1481	O. S. Achmanow	Rusko-anglijskij słowar	Moskwa	1947
1482	F. F. Bolkensztejn	Elektroprowodnost' poluprowodnikow	Moskwa	1949
1483	—	Klasyfikacja branżowa	Warszawa	1949
1484	K. Majkowski	Akumulatory	Warszawa	1949
1485	B. Egiejman	Termodynamika Techniczna	Warszawa	1949
1486	R. Molisz	Budowa i utrzymanie dróg	Genewa	1945
1487	—	Nowyje idei w oblasti izuczenia aerologii	Moskwa	1949
1488	A. K. Trapeznikow	Rengeno-defektoskopia	Moskwa	1948
1489	B. O. Botuk	Oczyszczanie bytowych stocznych wód	Moskwa	1949
1490	M. K. Worotnickij	Mechanizmy dla doboru i pogrużki soli	Moskwa	1946
1491	W. I. Czernikin	Projektowanie, сооруzenie i eksploatacja neftebaz	Moskwa	1943
1492	G. Schikorr	Die Zersetzungen—Erscheinungen der Metalle	Leipzig	1943
1493	S. Bielecki	Narzędzia do pomiarów warsztat.	Warszawa	1948
1494	D. N. Blinow—M. N. Iwanow	Uszkodzenia i naprawy kotłów parowych	Warszawa	1948
1495	R. H. Grundy	The Theory and Practice of Heat Engines	London	1947
1496	Z. Zbichorski	Kalkulacja warsztatowa	Warszawa	1949
1497	H. Meyer	Lehrbuch der mechanischen Technologie der Maschinenbaustoffe	Leipzig	1942
1498	W. Kasperowicz	Mechanik precyzyjny	Warszawa	1948
1499	Z. Reutt—W. Poklewski	Technologia materiałów plastycznych	London	1946
1500	T. Smoleński	Wagi wozowe i wagonowe	Warszawa	1929
1501	W. Wojtowicz	Tablice matematyczno-fizyczne 4-cyfrowe	Warszawa	1949
1502	M. Zakrzewski	Części maszyn	Katowice	1947
1503	H. Wagner	Taschenbuch der chemischen Bautenschutz	Stuttgart	1941
1504	W. Müller	Technische Tabellen u. Formeln	Berlin	1943
1505	W. P. Karpow	Osnovy techničeskij termodynamiki	Moskwa	1948
1506	I. A. Kablukow — E. N. Garpow	Fiziczeskaja i kolloidnaja chimia	Moskwa	1949
1507	W. J. Chomiakow—W. P. Maszowec	Technologia elektrochemicznych proizvodstw	Moskwa	1949
1508	—	Typowyje detali zdani	Moskwa	1947
1509	St. Romanowski	Towaroznawstwo techniczno-chemiczne farb malarskich	Łódź	1949
1510	T. Cyprian—P. Aslanowicz	Karna i cywilna odpowiedzialność lekarza	Kraków	1949
1511	S. Schilling—Siengalewicz	Toksykologia	Poznań	1947

ZE ŚWIATA

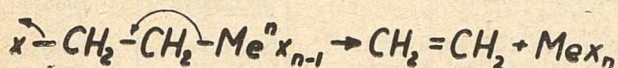
Działanie bromu na alkylochlorowęglany

R. Ch. Frejdlina, O. W. Nogina i A. N. Niesmiejanow

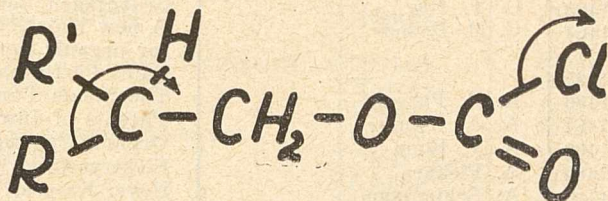
Izvestia Akademii Nauk SSSR. Otdielenje Chimicheskikh Nauk

R. 1949, Nr 6 (listopad - grudzień).

Oddziaływanie odczynników elektronofilowych na zespoły aromatyczne i nienasycone podlega prawom substytucji, których istota została w czasach obecnych w dużym stopniu wyjaśniona. Inaczej jest z reakcjami podstawiania w rodzinie związków nasyconych. Istota obserwowanych tutaj prawidłowości jest mało wyjaśniona i trudno jest przewidzieć miejsce wstąpienia nowego podstawnika w łańcuch, który posiada już inne podstawniki. Badania w zakresie β -- podstawionych metalopochodnych związków organicznych (tzw. związków pseudokompleksowych), przeprowadzane w naszym laboratorium, doprowadziły nas do wniosku, że wielki wpływ na kierunek reakcji w tym szeregu związków posiada zjawisko sprzężenia wiązań pojedynczych, tzw. sprzężenie σ . Dla związków wspomnianego typu nadzwyczaj charakterystyczny jest rozpad z utworzeniem cząsteczki nienasyconej, kierowany przez charakter istniejącego sprzężenia wiązań;



Jednakże, pracując ze związkami metalo-organicznymi, nie mogliśmy urzeczywistnić takich reakcji, które byłyby wywołane atakiem na powstające wiązanie wielokrotne, gdyż każde oddziaływanie kierowało się w pierwszym rzędzie na wiązanie C — Me. Dlatego też, dla przeprowadzenia próby zbadania rozpadu cząsteczki z wiązaniami sprzężonymi, drogą tego rodzaju działania na tworzące się podwójne wiązanie, wybraliśmy związki czysto organiczne. Produktami wyjściowymi naszych badań były alkylochlorowęglany, w których oczekiwaliśmy sprzężenia wiązań zgodnie z schematem:



Pewną wskazówkę odnośnie sprzężenia chloroalkylowęglanach znaleźliśmy w starej obserwacji A. M. Butlerowa (2), który podaje, że pod działaniem dwuetylocynku i chlorku cynku na etylowy ester kwasu chlorowęglowego, powstaje, narówni z innymi produktami, etylen. Dalsze badania (3) wykazały, że pył cynkowy i amalgamat cynku wywołują taki sam rozkład. Ostatnio (4), w szeregu przypadków, na nowo zaobserwowano rozkład estrów kwasu chlorowęglowego pod działaniem $ZnCl_2$ z tworzeniem olefin.

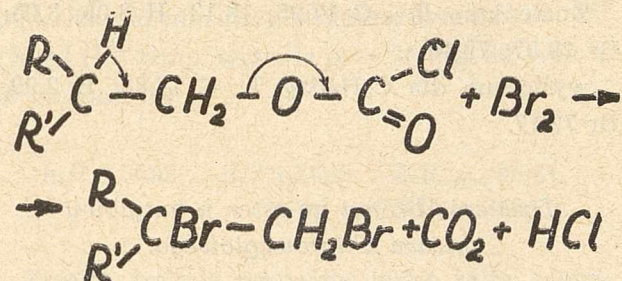
W niektórych wypadkach (5) (izopropylchlorowęglan) obserwowano również powstawanie olefin, przy termicznym rozkładzie alkylochlorowęglanów w temperaturze podwyższonej (220° — 235°).

Jako odczynnik elektronofilowy wybraliśmy brom dlatego, że właściwości oddziaływania chlorowców na węglowodory nienasycone i nasycone oraz chlorowcopochodne tych związków są już dostatecznie zbadane i, wydaje nam się, że zjawiska te często najłatwiej można wytłumaczyć, jeśli wziąć pod uwagę występowanie sprzężeń wiązań pojedynczych.

Dotychczas chlorowcowanie alkylochlorowęglanów badane było głównie na przykładzie estru metylowego. Chlorowaniem etylowego estru kwasu chlorowęglowego zajmowały się dawniejsze prace (7), z których wiadomo, że,

przez działanie suchego chloru na czysty chlorowęglan etylu, w bezpośrednim świetle słonecznym, powstaje mieszanina estrów etylowych jedno-, dwu-, trój- i cztero-chlorowych oraz estru nadchloroetylowego kwasu chlorowęglowego. Wszystkie otrzymane estry, prócz estru nadchloroetylowego, można łatwo oddestylować bez rozkładu pod ciśnieniem normalnym, w temperaturach od 118° (dla jedno-) do 176° (dla estrów cztero-chlorowanych).

Oczekiwaliśmy, że przy wzajemnym oddziaływaniu bromu i chloroalkylowęglań, zachodzić będzie tworzenie 1, 2-dwubromoalkanów wg reakcji:



Reakcję przeprowadzono przez długotrwałe ogrzewanie na wrzącej kąpeli wodnej równocząsteczkowych ilości suchego bromu i starannie wyodrębnionych alkylochlorowęglań. Reakcja zachodziła w szklanym aparacie, bez żadnych dodatków i bez oświetlenia. Otrzymaliśmy rzeczywiście 1, 2-dwubromoetan z chlorowęglań etylu (wydajność 10 — 15%), 1,2-dwubromopropan z n-propylochlorowęglań (wydajność 24%) i 1,2-dwubromobutan z n-butylochlorowęglań (wydajność 34%). Badaliśmy również działanie bromu, w tychże warunkach, na izobutylochlorowęglań i otrzymaliśmy: 1, 2-dwubromo-2-metylopropan oraz 1, 2, 3-trójbromo-2-metylopropan, z wydajnością czystych produktów 40%. Stosunek wydajności surowych otrzymanych produktów: dwubromku i trójbromku zbliżony jest do wydajności tych produktów, otrzymanych przez W. K. Mereżkowskiego (6) drogą przyłączenia bromu do izobutyleny w temperaturze 45°. Powstawanie w opisanych przez nas wypadkach 1, 2-dwubromoalkanów możnaby wytłumaczyć w sposób trojaki:

1. Alkylochlorowęglan ulega termicznemu rozkładowi, tworząc chloroalkan, który potem ulega bromowaniu.
2. Alkylochlorowęglan najpierw ulega bromowaniu, a następnie rozkłada się, tworząc chloro-bromoalkan, przekształcający się, pod wpływem bromu, w dwubromek.
3. Brom przyłącza się do atomów węglowodoru α -, β -, z jednoczesnym wydzieleniem CO_2 i HCl .

Przeciwko założeniu pierwszemu przemawia: 1) niska temperatura przebiegu reakcji, leżąca dużo poniżej temperatury termicznego rozkładu chlorowęglań alkylowych (wymierne szybkości rozkładu tych związków leżą w każdym razie powyżej 150°), 2) bromowanie chlorowcoalkanów w nieobecności katalizatorów i bez oświetlenia wymaga znacznie cięższych warunków. Tak np. przy bromowaniu bromku etylu bez katalizatorów, jak to stwierdził jeszcze Tawiłdarow(9), konieczne jest długotrwałe ogrzewanie w zatopionych rurach do 170° — 200°.

Przeciwko drugiej teorii przemawiają: 1) wyższa termiczna odporność jedno- dwu- i trójchlorowanych pochodnych estrów alkylowych kwasu chlorowęglowego w porównaniu z odpornością wyjściowych alkylochlorowęglań, 2) tego rodzaju przebieg reakcji musiałby doprowadzić do 1, 1-dwubromoalkanów, a nie do związków 1, 2-bromowanych.

W ten sposób należałoby przyjąć, że mamy w tym wypadku do czynienia z reakcją, której przebieg określony jest przez sprzężenie pojedynczych wiązań i uwarunkowany atakiem odczynnika elektronofilowego na wywołane przezeń podwójne wiązanie.

Część eksperymentalna.

Działanie bromu na ester etylowy kwasu chlorowęglowego.

90 g chlorowęglań etylowego i 132 g suchego bromu ogrzewano z dużą chłodnicą kulkową na wrzącej kąpeli wodnej w ciągu 18 godzin. Chłodnica była połączona z systemem osuszaczy. Odpędzono nieprzereagowany brom i chlorowęglan etylu, razem 92 g mieszaniny wrzącej w granicach 57° — 94°. Pozostałość, po odpędzeniu

Żywice anilinowo-formaldehadowe zajmują specjalne miejsce w rodzinie żywic syntetycznych, gdyż ogrzane pod ciśnieniem topią się i stają się płynne, a uformowane w ten sposób zestalają się bez reakcji kondensacji, a więc bez tworzenia i wydzielania wody. Kształtki w ten sposób otrzymane składają się z samej żywicy, bez jakiegokolwiek wypełniacza, który mógłby absorbować wilgoć, toteż posiadają i zachowują doskonałe własności dielektryczne.

Towarzystwo „Micanite Insulators Co Ltd, Blakhorse Lane Walthamstow London“ poświęciło się produkcji tych żywic. Jest to celowe uzupełnienie pozostałego specjalnego programu produkcyjnego z działu elektrycznego, jak papier i tkaniny lakierowane, płyty z miki wiązanej szelakiem i papier impregnowany żywicami fenolowo-formaldehadowymi do płaskich i rurowych materiałów warstwowych oraz przepustów kondensatorowych. Żywice anilinowo-formaldehadowe produkuje się jednak nie w Walthamstow lecz w Roughway koło Tonbridge, w hrabstwie Kent, ze względu na sąsiadującą fabrykę papieru. Przerabia się tam bowiem nie tylko żywice na czysty proszek do prasowania, ale także na masę papierową, którą przetwarza się w maszynach papierniczych na papier impregnowany.

Poniżej podajemy metodę produkcji tych żywic, gdyż odbiega ona od metod stosowanych do produkcji innych żywic syntetycznych i dotąd nie była nigdzie dokładnie opisana.

Wyrób żywicy

Surowiec stanowi anilina, którą najpierw traktuje się rozcieńczonym kwasem chlorowodorowym, aby otrzymać ca 12% roztwór chlorowodoru. Roztwór ten pompuje się do dużej drewnianej kadzi, zaopatrzonej w silne drewniane mieszadło. W czasie mieszania dodaje się powoli formalinę stałym strumieniem. Reakcja rozpoczyna się natychmiast, a towarzyszy jej wzrost temperatury i zmiana zabarwienia na czerwień głęboko-pomarańczową. Mieszanie trwa tak długo, aż cała ilość formaliny zostanie dodana. Stosunek chlorowodoru aniliny do formaliny jest ściśle kontrolowany i powinien być stale ten sam, gdyż nadmiar formaliny powoduje powstawanie żywicy o wysokiej temperaturze topliwości.

Wytworzona żywica znajduje się w roztworze wodnym. Przez wypust w dnie kadzi, zaopatrzo-

nej w wentyl, spuszcza się ją stopniowo do drugiej kadzi również zaopatrzonej w mieszadło, umieszczonej poniżej i zawierającej 10% roztwór wodorotlenku sodowego. Wodorotlenek wiąże kwas, przy czym wydziela się żywica w postaci żółtego objętościowego osadu, względnie zawiesiny. Zawiesina ta znowu własnym ciężarem spływa do pierwszego z serii czterech osadników-zagęszczaczy systemu „Dorr“. Proces „Dorr“ polega na zastosowaniu przeciw-prądu wody, która wymywa powstałą sól kuchenną i nadmiar formaldehydu, podczas gdy osad jest zagęszczony i przechodzi do następnego zagęszczacza. W ten sposób żywica stopniowo zostaje całkowicie uwolniona od soli i przechodzi, w stanie bardzo czystym, do koryta z płótna żaglowego. Zawiera jednak jeszcze około 90% wody, zostaje więc osuszona (do 30% wody) w suszarzni Z. A. Mitchell Ltd. W tym stanie przewozi się ją do Walthamstow gdzie po zmieleniu w młynie kulowym jest suszona dalej. Końcowy produkt zawiera mniej niż 0,1% wilgoci. Produkcja wynosi pół tony na szarżę. Przy produkcji papieru impregnowanego stosuje się to samo urządzenie, postępując nieco inaczej: zamiast roztworu wodorotlenku sodowego wprowadza się do drugiej kadzi miazgę papierową. Do miazgi spuszcza się stopniowo roztwór „soli“ anilinowej i miesza starannie, następnie dodaje się wodorotlenku, aby wytrącić żywicę. Miazga papierowa zostaje w ten sposób całkowicie zaimpregnowana. Stosunek miazgi papierowej do żywicy jest 1:1 ($\frac{1}{4}$ t. miazgi na $\frac{1}{4}$ t. żywicy). Zawiesina przechodzi również przez osadniki systemu „Dorr“, w celu uwolnienia zawartego w masie elektrolitu. Oczywiście jednak masy nie suszy się, lecz podaje się ją bezpośrednio do maszyny papierniczej. Z ostatniego ogrzewanego kalandra schodzi papier zawierający 50% wagowych żywicy.

Prasowanie czystej żywicy

Żywica bez napelniaczy znana jest pod handlową nazwą „Panilax“. Stanowi ona materiał termoplastyczny o tak dużej wytrzymałości termicznej, że wytrzymuje temperaturę 90° bez deformacji.

„Panilax“ posiada pożądane elektryczne i cieplne własności wytrzymałości połączone z lepszą niż masy fenolowe wytrzymałością przeciw tworzeniu przewodzących śladów pod wpływem iskrzenia.

Ze względu na małą stratność dielektryczną (wynoszącą 0,04) „Panilax“ może być stosowany przy wyższych częstotliwościach prądu. Jest odporny na działanie alkali, rozpuszczalników organicznych i olejów, lecz oczywiście ulega działaniu kwasów. Jego ciężar właściwy wynosi 1,2. Dobrym przykładem ogólnego sposobu prasowania „Panilaxu“ jest wyrób płaskich płyt z proszku żywicznego. Używa się do tego prasy 500 tonowej. Odważoną ilość proszku wysypuje się do wgłębienia formy i starannie niweluje głęboką miarą poziomującą. Ta pozornie prosta czynność musi być wykonywana przez bardzo wprawnego robotnika, gdyż proszek się topi, ale jego płynięcie jest bardzo ograniczone i od staranności wykonania zależy w znacznym stopniu otrzymanie wysokogatunkowego fabrykatu.

Prasowanie czystej żywicy ogranicza się do prostych kształtów. Do prasowania żywicy anilino- — formaldehydowych używa się zawsze tylko form tłocznych.

„Panilax“ nadaje się doskonale do obróbki wiórowej. Papier impregnowany tymi żywicami

ma różnorakie zastosowanie. Używany jest do produkcji płyt warstwowych 30×80 cali w grubościach od $1/16$ do 3 cali lub więcej. Warstwy papierowe, każda o grubości 0,005 cala, tnie się według wymiarów i układa w stosy zależne od wymaganej grubości płyty. Sprawdza się przy tym zawartość wilgoci, która winna być utrzymana poniżej 0,5%. Stosy tworzące płyty przekłada się blachami polerowanymi i układa w specjalnej pięciopłytowej prasie na 4.000 ton (f-my John Shaw).

Ciśnienie wynosi 3.000 lb. na cal², a temperatura 160 — 170°C. Czas prasowania 2 $\frac{1}{2}$ godziny. Wraz z następującym chłodzeniem cały proces trwa 3 $\frac{1}{2}$ godziny.

Chociaż prasowanie kształtek jest, w gruncie rzeczy, ograniczone do proszku żywicznego, jednak niektóre specjalne wyroby prasuje się też z papieru impregnowanego. Dotyczy to np. specjalnych prętów, które prasuje się w formach do 54 cali długości pod ciśnieniem 7.000 lb. na cal².

Mikrochemiczna metoda wykrywania azotynów i azotanów

V. Hovorka i L. Divis

Instytut Chemii Analitycznej I Uniwersytetu Technicznego, Praha
Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1949, XIV, 8—10.

(Streszczenie)

Wypracowano nową metodę wykrywania azotynów, opartą na reakcjach tlenków azotu (NO i NO₂) z dwufenyloaminą, benzydyną lub z jodkiem potasu w obecności skrobi.

Doświadczenia przeprowadzano w mikrotygielku, przykrytym szkiełkiem zegarkowym, z kroplą odczynnika lub papierkiem jodo-skrobiowym, umieszczonymi na dolnej powierzchni tego szkiełka.

Reakcja rozpoznawcza z dwufenyloaminą lub benzydyną może być przeprowadzana w obecności następujących anionów: CrO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₈²⁻, CH₃CO₂⁻, Br⁻, Cl⁻, CN⁻, AsO₄³⁻, BO₂⁻, CO₃²⁻, F₂⁻. Aniony AsO₃⁻ i SCN⁻ nie przeszkadzają, o ile ich zawartość nie przekracza więcej niż 500 razy zawartości NO₂⁻. Wpływ obecności wymienionych powyżej anionów był sprawdzany dla ilości objętych stosun-

kiem: 1 część NO₂⁻ na 2500 części innych anionów.

Reakcja nie jest możliwa w obecności anionów: J⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, S²⁻, MnO₄⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, VO₃³⁻. Aniony przeszkadzające reakcji mogą być usunięte przez przeprowadzenie w nierozpuszczalne sole srebrne. Z przesączem, do którego przeszły rozpuszczalne sole srebra możemy przeprowadzić próbę na stwierdzenie obecności azotynów.

Jeśli wykrywanie NO₂⁻ przeprowadzać przy pomocy reakcji jodo-skrobiowej, przeszkadza również obecność anionów CN⁻.

Czułość metody przy próbie z dwufenyloaminą lub benzydyną dochodzi do 0,1 (V)^{0.05}, osiągnięta granica koncentracji — 1:500 000, przy reakcji jodo-skrobiowej — do 0,5 (V)^{0.05} i 1:100 000.

Obecność azotanów może być stwierdzona, po uprzednim zredukowaniu ich do azotynów. Reakcja w tym wypadku jest mniej czuła, gdyż oprócz azotynów mogą przy redukcji powstawać również produkty redukcji azotynów. Jed-

nakże wykrywanie azotanów jest na tej drodze możliwe, jakkolwiek tylko w nieobecności wszelkich innych anionów. Czułość reakcji i granica koncentracji są: 50(V) 0.05 i 1:1000.

H. S.

○ elektrolizie roztworów zespolonych soli srebra

Dr T. Erdey-Gruz i Dr Horváthy

Magyar Kémikosok Lapja Nr 9 (1949)

(Streszczenie)

Badano wydajność katodową i anodową srebra z roztworów AgNO_3 , KAg(CN)_2 i $\text{Ag(HN}_3)_2\text{OH}$ na oskrobionych elektrodach. Dzięki skrobianiu utrzymywano stałą powierzchnię elektrod. Gęstość prądu, przy której katodowa wydajność wydzielania srebra zaczyna spadać poniżej 100% ($I_{100}\%$), jest, przy równych koncentracjach, największa dla roztworu AgNO_3 , a najmniejsza dla roztworu $\text{Ag(HN}_3)_2\text{OH}$. Z wzrastającą koncentracją srebra, wzrasta również wartość $I_{100}\%$. Jeśli koncentracja srebra w roztworze jest stała, to dodatek KNO_3 lub NH_4OH do wymienionych roztworów pozostaje bez wpływu na wartość $I_{100}\%$, podczas gdy nadmiar KCN w roztworze KAg(CN)_2 zmniejsza wartość $I_{100}\%$. Wraz z temperaturą $I_{100}\%$ wzrasta, mniej więcej o 1% na stopień Celsjusza w odstępach temperatur od 0° do 20°C .

Wydajność anodowego przechodzenia srebra do roztworów zmienia się w sposób analogiczny. Coprawda $I_{100}\%$ jest dla rozpuszczania anodowego wartością większą niż dla katodowego wydzielania, obie te wartości są jednak jednego rzędu. Obecność w roztworze KNO_3 , KCN lub NH_4OH wpływa na wzrost $I_{100}\%$.

Rozważanie wyników doświadczeń doprowadza do wniosku, że nie ma zasadniczej różnicy, w odniesieniu do elektrolitycznego metalu, czy srebro występuje w roztworach zwykłych soli, w postaci jonów hydronowych, czy też w po-

staci jonów zespolonych i niezależnie od ładunku jonów. Istotnym w obu wypadkach, przy wydzielaniu metalu, jest oddzielenie jonu srebra od jego otoczenia i neutralizacja tego jonu na powierzchni katody. Dopełnienie wydzielonego srebra następuje drogą dyfuzji i wędrówka jonów pod wpływem prądu nie wpływa na rząd wielkości $I_{100}\%$. Na zasadzie wyników doświadczeń obliczono, że — w opisanych warunkach — dopełnienie jonów srebra może zajść drogą dyfuzji, o ile stężenie roztworu w odległości 10^{-3} cm od katody jest już równe stężeniu wewnątrz roztworu. To znaczy, że nawet przy energicznym mieszaniu, jakie tu miało miejsce, warstwa o grubości ca 10^{-3} cm przylega do katody, co jest zgodne ze spostrzeżeniami innych badaczy.

Jeśli gęstość prądu wzrasta poza wartość graniczną, to znaczy, że dopełnianie przez dyfuzję jest niewystarczające, a wydajność wydzielania metalu spada poniżej 100%. W rozpuszczaniu anodowym, spadek wydajności jest, jak się zdaje, powodowany przez tworzenie się warstw, pokrywających powierzchnię anody. Warstwy te tworzą się wówczas, gdy szybkość rozpuszczania srebra jest większa niż szybkość dyfuzji powstającej soli, przez co stykający się bezpośrednio z anodą roztwór staje się przesycony i wydziela stałą sól, która tworzy warstwy na powierzchni anody.

H.S.