

37.

PAŹDZIERNIK 1950

ZE ŚWIATA

СОДЕРЖАНИЕ

С. Зайонц — Технический прогресс в области продукции гербицидов	553
Ст. Минц — Катодное обеспечение стальной жести в морской воде	556
Ч. Дацко — В борьбе за скоростные ремонты	561
З. Экштайн — Развитие ферментационной и микробиологической промышленности .	563
А. Краузе — Значение носителя для конструк- ции и производства катализаторов . .	575
И. Свидерский — Нормализация деревянных бочек для химпромышленности	581
Э. Скибневский — Хлоркаучук — антикоро- зионное средство	585
М. Женцкий — Опасность при складском хра- нении и применении газовых баллонов .	586

БЮЛЛЕТЕНЬ ГЛАВНОГО ИНСТИТУТА ПРОМЫШЛЕННОЙ ХИМИИ

В. Свентославский, Б. Пенкаля и Х. Кульчиц- кая — Разделение изомерных пиколинов и 2,6 лутидина	591
Н. Майхерт - Планета — Получение смешан- ных катализаторов путем гальванизации .	599
Ст. Гемпель и М. Ендрашко — Определение влаги в жирах	601
Б. Бохвиц — Синтез тиохлористого фосфора	602
ЗА РУБЕЖОМ	603
ИЗ НОВЫХ КНИГ	612
ХРОНИКА РАЦИОНАЛИЗАЦИИ	613
БИБЛИОГРАФИЯ.	

CONTENTS

Production of Plants Protecting Agents — by S. Zajac	553
Cathodic Protection of Steel Sheet in Sea Wa- ter — by St. Minc	556
Rapid Repairs — by Cz. Dacko	561
Fermentation Industry and Industrial Micro- biology — by Z. Eckstein	563
Role of Carrier in Structure and Manufacture of Catalysts — by A. Krause	575
Standarization of Wood Barrels for Chemical Industry — by J. Świdorski	581
Chlorinated Rubber as Anticorrosion Agent — by E. Skibniewski	585
Dangers by Storing and Using of Steel Bottles for Compressed Gases — by M. Rzęcki .	586

BULLETIN OF THE CENTRAL INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRIAL RESEARCH

Separation of Isomeric Picolines and 2,6-Luti- dine — by W. Świętosławski, B. Penkala, H. Kulezycka	591
Electrolytic Production of Mixed Catalysts — by N. Majchert-Planeta	599
Determination of Moisture in Fats — by St. Hempel and M. Jędraszko	601
Preparation of Phosphorus Thiochloride — by B. Bochwic	602
FROM THE WORLD	603
BOOK REVIEW	612
CHRONICLE OF RATIONALIZATION	613
BIBLIOGRAPHY	

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROK (29) VI

PAŹDZIERNIK 1950

M. S. 6.

Nr 10



Postęp techniczny w rozwoju produkcji środków ochrony roślin

S. Zając

CZPChem, Gliwice

Streszczenie

Podano wytyczne postępu technicznego w planie 6-letnim w dziedzinie środków ochrony roślin. Podkreślono najważniejsze założenia tego postępu: mechanizację i automatyzację produkcji, przy jednoczesnej stałej poprawie jakości preparatów.

Wymieniono nowe produkty, przewidziane w planie i zwrócono uwagę na prace badawcze, dopełniane przez studia praktyczne na stacji doświadczalnej.

Rozwój ilościowy i jakościowy

Rozbudowa przemysłu środków ochrony roślin w ramach Planu 6-letniego wyraża się poważną wielokrotnością w stosunku do obecnego tonażu. Ta gałąź naszego przemysłu chemicznego stanowi przemysł młody i przerwa w pracach badawczych w czasie okupacji oraz niedocenywanie tej „małej chemii” w latach przedwojennych spowodowały konieczność uświadomienia sobie, że rozbudowa nie może polegać tylko na arytmetycznym wzroście ilościowym tego samego asortymentu.

Do tego, właściwego naszym zdaniem, stanowiska przyczyniło się zrewolucjonizowanie w ostatnim dziesięcioleciu tej gałęzi przemysłu przez odkrycie toksycznych właściwości szeregu syntetycznych związków organicznych. Dlatego też wzrastające cyfry produkcyjne kryją w sobie nowe artykuły, a nawet w wypadkach, gdy mamy do czynienia z tym samym chemicznym indywiduum, postęp zaznacza się przez wprowadzanie nowych uszlachetniających dodatków lub zmiany formy względnie struktury fizycznej.

Postęp technologii - Mechanizacja

Instalacje produkcyjne, które pracują obecnie w kilku naszych zakładach, są wynikiem nieśmiałych pionierskich poczynąń.

Okoliczność niepewnego działania wpłynęła na ich stosunkowo prymitywny charakter i małą skalę produkcyjną, która odpowiada raczej półtechnice z dużym udziałem pracy ręcznej i posługiwaniem się przypadkowymi co do typu i wielkości jednostkami aparatury.

Poza powiększeniem zdolności produkcyjnych rozbudowa uwzględnia wszędzie tam, gdzie to nakazują względy ekonomiczne, mechanizację procesów. Różnorodność procesów nie pozwala niestety posunąć tej mechanizacji dostatecznie daleko. Zasadą jest jednak, aby wszędzie tam, gdzie mamy do czynienia ze szkodliwym dla człowieka działaniem substancji toksycznych, ograniczać pracę ręczną do minimum.

Zamiast poziomych filtrów (nuczy) wprowadza się filtry obrotowe, zamiast suszarek obsługiwanych ręcznie przez nakładanie i zdejmowanie produktu — mechaniczne suszarki, które same podają produkt i przesuwają go przez system półek aż do zbiorników wysuszonego artykułu.

Dla poprawienia trwałości emulsji zastosowane zostaną mieszadła turbinowe. Planowana jest mechanizacja transportu w szerokim zakresie przez zastosowanie podnośników, transporte-

rów taśmowych, reglerów, a również rozważana jest sprawa zastosowania transportu pneumatycznego.

Automatyzacja konfekcji

Poważny procent ilości produkowanych środków ochrony roślin musi być dostarczany w drobnych opakowaniach i to opakowaniach oryginalnych. Spotykamy tu pudełeczka 25- i 50-gramowe. Oczywiście tysiące produkowanych ton rozdzielone na tego rodzaju gramowe jednostki, dają ilości tych jednostek, których wielkość uwypukla ekonomiczne znaczenie problemu konfekcji. Daleko posunięta mechanizacja a nawet automatyzacja pakowania narzuca się tu sama. Plan przewiduje w tym dziale zastosowanie automatycznych pakowarek do sporządzania opakowań, mierzenia produktu i ostatecznego formowania gotowych pudełek. Odnosi się to do proszków, wyrabianych w dużych ilościach. Dla mniejszych ilości stosowane będą dozjerki. Preparaty płynne już obecnie rozlewa się przy pomocy automatycznie odmierzających rozlewarek typu P.M.S.

Na tę konfekcyjną część produkcji kładziemy szczególny nacisk, w niej bowiem kryje się poważna część kosztów wytwarzania. Każde usprawienie, które ogranicza żmudną pracę ręczną, przynosi gospodarce państwowej (z uwagi na miliony sztuk) znaczne obniżenie kosztów i zwolnienie rąk do bardziej celowej pracy.

Konfekcja w tym ujęciu zawiera już w samym założeniu normalizację opakowań.

Postęp jakości — Rozdrabnianie

Środki ochrony roślin pod wpływem czynników atmosferycznych jak deszcz, rosa, wiatr ulegają splukiwaniu lub zdmuchiwaniu z pokrywanych przez nie obiektów. Przy preparatach stałych niezmiernie ważny jest stopień rozdrobnienia. Wpływa on na wzrost przyczepności, a także w znacznym stopniu na technikę opylania i dokładność pokrycia powierzchni.

Celem poprawienia przemiału zostaną zastosowane młyny kulowe obrotowe i wibracyjne. Mają one dostarczać produkt o przeciętnej średnicy ziarna około 4 mikronów. Podobnemu rozdrobnieniu ulegną preparaty, które stosuje się w formie zawieszin.

Dodatki związków koloidalnych

Dalsze uszlachetnianie preparatów zostanie osiągnięte przez stosowanie domieszek, które poprawią zdolność adhezji. Odnosi się to do środków wszystkich rodzajów. Dla płynnych produktów decydująca jest obecność tzw. zwilzaczy, które obniżają napięcie powierzchniowe i zwiększają zdolność zwilżania i rozpełzania się.

Uzyskujemy w ten sposób znaczny wzrost skuteczności i uodpornienie na wpływy atmosferyczne, zwłaszcza na splukiwanie przez deszcz.

Rozcieńczacze

W gospodarce socjalistycznej środki ochrony roślin tylko wówczas spełnią swą rolę, jeżeli ich niska cena pozwoli, aby stały się przedmiotem powszechnego stosowania. Wiele tych produktów zawiera w swoim składzie 90% substancji nieaktywnych, tzw. nośników lub rozcieńczaczy. Na nich osadza się substancję aktywną, przez co osiągamy jednolitość opylania i możliwość nadania formy pyłu związkowi o charakterze ciał woskowatych, lepiących się lub higroskopijnych. Do niedawna do rozcieńczania powszechnie używano talku. Ostatnio przeprowadzono badania nad zastąpieniem go przez inne ciała (glinki, ziemia okrzemkowa, kreda).

Otrzymano w wyniku możliwość całkowitego wyeliminowania, a co najmniej bardzo poważnego ograniczenia talku, bez żadnej szkody dla przyczepności i bez ujemnego wpływu na skuteczność preparatów. Dzięki tym badaniom wprowadzać będziemy sukcesywnie tanie nośniki, w pierwszym zaś rzędzie glinki o wysokich właściwościach adhezyjnych.

Nowe produkty

Główny nacisk kładziemy na rozbudowę urządzeń produkcyjnych środków owadobójczych i grzybobójczych.

W pierwszej grupie podstawowymi preparatami staną się „Azotox” (DDT) i sześcioclorocykloheksan. Rozszerzy się ilość form handlowych „Azotoxu”: proszki o różnym stężeniu z domieszkami innych insektycydów lub bez, roztwory do bezpośredniego stosowania analogicznie do dawnego „Flitu”, roztwory do impregna-

cji tkanin dla nadania im własności owadobójczych.

Sześciochlorocykloheksan ($C_6H_6Cl_6$) zostanie wprowadzony na rynek w obu znanych postaciach, w płynie i proszku.

Aby nie zaciemniać obrazu wspomniemy tylko, że receptura prawie wszystkich obecnie produkowanych insektycydów zostanie zmieniona: zmiana emulgatorów, dodatki powiększające toksyczność. Swego rodzaju rewelacją jest wprowadzenie uprawy pyretrum w naszym kraju. Ten naturalny znakomity środek owadobójczy poszerzy nasz asortyment w ramach planu sześcioletniego. W grupie środków grzybobójczych postęp techniczny wyrażać się będzie w ograniczeniu związków rtęci i miedzi oraz stopniowym wprowadzaniu preparatów organicznych bezrtęciowych i bezmiedziowych. W wypadkach, gdy stosowanie preparatów rtęciowych będzie nieuniknione, rtęciowe związki nieorganiczne, produkowane obecnie, zastępowane będą przez organo-rtęciowe.

Nie rozporządzamy dotychczas żadnym środkiem chwastobójczym selektywnym: w niedługim czasie podejmiemy produkcję kwasu dwuchlorofenoksyoctowego względnie jego soli (2,4 - D).

Dla szeroko pomyślanej a skutecznej akcji zwalczania szkodliwych gryzoni konieczny jest możliwie szeroki asortyment środków ze względu na czujność niektórych z nich. Unikają one tych trucizn, z którymi już raz się zetknęły. Sелеktywny, nieszkodliwy prawie zupełnie dla zwierząt domowych i człowieka, alfanaftyliotiomocznik znajduje się na liście produktów, które w niedługim czasie zostaną wprowadzone na rynek.

Wymieniliśmy zasadnicze nowe artykuły, które stanowią produkty główne w tym dziale przemysłu chemicznego. W dążeniu do możliwie racjonalnego zużycowania produktów odpadkowych i ubocznych, wykorzystane zostaną dla naszych celów: powstający przy produkcji superfosfatu krzemofluorek sodu, a także siarka w formie koloidalnej, którą będzie można uzyskać z odpadkowej masy po oczyszczeniu gazów koksowniczych.

Prace badawcze

Ponieważ zdajemy sobie sprawę z faktu, że postęp techniczny w omawianej dziedzinie jest szybki, prowadzone będą badania w celu otrzy-

mywania nowych, bardziej skutecznych preparatów.

W grupie insektycydów znaczna część wysiłków badawczych skupi się wokół pochodnych organicznych fosforu. Będą prowadzone badania w kierunku uproszczenia metod otrzymywania, opracowania metod ciągłych dla artykułów wytwarzanych w większych ilościach, oraz podniesienia skuteczności preparatów przez wyodrębnianie lub powiększanie zawartości izomerów aktywnych.

Jeżeli chodzi o preparaty grzybobójcze, to plan zmierza do możliwie całkowitej eliminacji rtęci i miedzi. W związku z tym zbadane zostaną połączenia organiczne chloru, siarki i fluoru pod kątem widzenia ich ewentualnego zastosowania w charakterze środków grzybobójczych.

Uznanie poważnych korzyści ekonomicznych, jakie przynosi forma aerozoli, znajduje swój wyraz w planie prac badawczych, co wyraziło się w opracowaniu metody otrzymywania potrzebnych półproduktów i samych gotowych preparatów. W pierwszym rzędzie „Azotox“ ukaże się w tej formie pod koniec sześćdziesiątych.

Stacja badawcza środków ochrony roślin stanowi jakby przedłużenie prac badawczych, mianowicie pozwala w sposób szybki stwierdzić skuteczność nowych środków. Jej przewidywana rozbudowa pozwoli z biegiem czasu na prowadzenie systematycznej biologicznej kontroli, na sprawdzenie skuteczności każdej partii wyprodukowanego artykułu.

Plan przewiduje prace badawcze zarówno w laboratoriach fabrycznych, jak i w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej.

Obfitość tematyki skłania do przekazywania niektórych zagadnień do wyższych uczelni w charakterze prac dyplomowych.

Zakończenie

Środki ochrony roślin nie są kompletnie nietoksyczne dla człowieka, a przynajmniej nie wszystkie. Poza tym nawet te, które określa się jako nietoksyczne, oddziałują niekorzystnie głównie skutkiem tego, że przyrządzane są w formie subtelnych pyłów lub roztworów o stosunkowo wysokiej prężności pary.

Zagadnienie ochrony zdrowia jest przy produkcji trucizn sprawą dużej wagi, to też przy technicznych rozwiązywaniach aparatury uwzględnia się w pierwszym rzędzie sprawę szkod-

liwego wpływu pyłów i oparów. Zastosowanie mechanizacji i automatyzacji to pierwszy krok w kierunku zmniejszenia niebezpieczeństwa dla człowieka. Zastosowanie aparatów (w szczególności młynów) pracujących pod zmniejszonym ciśnieniem to krok następny. Uzupełnienie ochrony zdrowia stanowi intensywna wentylacja i klimatyzacja pomieszczeń.

Tak się przedstawia w zarysie suma naszych zamierzeń technicznych w dziedzinie środków ochrony roślin na najbliższe sześć lat. Należy je określić jako zamierzenia śmiałe i duże.

Dokonania niedalekiej przyszłości, które przy pokonywaniu szeregu trudności w okresie odbu-

dowy, po przez remonty i wysiłki w celu usuwania wąskich przekrojów, doprowadziły do pięciokrotnego zwiększenia produkcji w stosunku do przedwojennej i do wypuszczenia na rynek nowoczesnego środka owadobójczego „Azotox”, dają nam pewność, że nakreślone powyżej zamiary zostaną również zrealizowane.

S u m m a r y

The guiding principles of technical progress in manufacture of plants protecting agents in 6-Year Plan are discussed. The most important assumptions are: mechanization of manufacture with simultaneous, permanent improvement of the quality of products. New products mentioned in the plan are described. Also the attention is drawn to the research work, which comprises the practical application of the agents.

Katodowa ochrona blachy stalowej w wodzie morskiej

St. Minc

Politechnika Gdańska

S t r e s z c z e n i e

Tematem artykułu jest metoda ochrony katodowej blachy stalowej w wodzie morskiej, która polega na dołączaniu ochranianej części jako katody do pomocniczego źródła prądu.

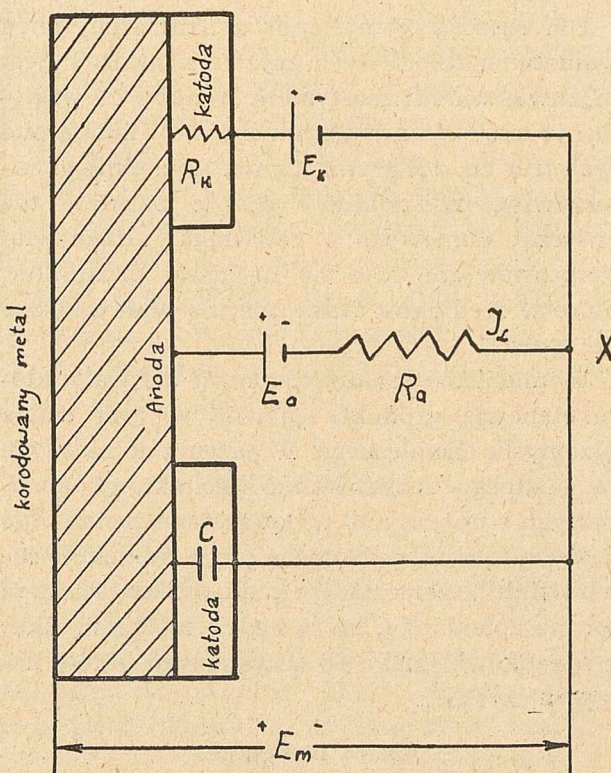
Podano rezultaty badań w kierunku określenia gęstości prądu, koniecznej dla osiągnięcia ochrony i rezultaty te przedstawiono graficznie.

W pracy podane są możliwości zastosowania katodowej ochrony blachy stalowej przed korozją morską. Istnieje cały szereg metod ochrony przed korozją np. pokrywanie metali farbami lub lakierami, pokrywanie metali cienką warstwą ochronną innego metalu odpornego na działanie korozji itp. Najbardziej może ekonomiczną metodą jest tzw. „ochrona katodowa”. W tej metodzie na ochranianej części lub na połączeniu dwóch części wykonanych z różnych metali przymocowuje się płytkę z metalu o bardziej ujemnym potencjale w danym elektrolicie niż potencjał metalu, z którego są wykonane części. Można również dołączać ochranianą część jako katodę do pomocniczego źródła prądu i ten właśnie sposób omawiany jest w niniejszej pracy.

Mechanizm ochrony katodowej

Na powierzchni metalu, który ulega korozji, powstają przestrzenie anodowe, z których metal przechodzi do roztworu i katodowe, na których zachodzi reakcja redukcji. Przez analogię

do normalnego półogniwa wodorowego możemy przypisać określoną wartość potencjałom: na powierzchni anodowej E_a i na powierzchni katodowej E_k (p. rys. 1).



Rys. 1

Wyidealizowany obwód korodowanego metalu

Na schemacie tym podane są następujące oznaczenia:

- C — elektrostatyczna pojemność filmu katodowego,
 E_m — potencjał półogniwa korodowanego metalu,
 I_a — lokalny prąd czynny,
 E_a — efektywny potencjał anody,
 E_k — „ „ „ katody,
 R_a — opór powierzchni anodowej,
 R_k — opór powierzchni katodowej.

Potencjał półogniwa korodowanego metalu E_m możemy obliczyć z równania:

$$E_m = E_a + I_a \cdot R_a$$

gdzie:

$$I_a = \frac{E_k - E_a}{R_a + R_k}$$

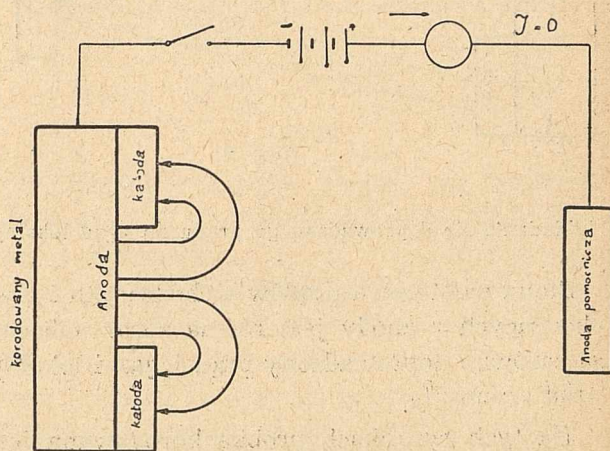
Ostatecznie otrzymamy:

$$E_m = \frac{R_k}{R_a + R_k} \cdot E_a + \frac{R_a}{R_a + R_k} \cdot E_k$$

Układ elektryczny reprezentowany przez powierzchnię korodowaną jest skomplikowanym systemem sił elektromotorycznych, oporów i prądów. Stopień korozji mierzony przez stratę wagi na sekundę jest proporcjonalny do sumy prądów rozładowanych przez wszystkie anody. Suma tych prądów jest określona jako lokalny prąd czynny I_a . Na rys. 1 powierzchnia korodującego metalu przedstawiona jest schematycznie przez ujęcie wszystkich anod w jedną, umieszczoną schematycznie między dwiema katodami. Potencjał E_m korodującego metalu musi być mierzony w punkcie X dostatecznie odległym od kierunku przepływu lokalnych prądów czynnych, tak aby umieszczenie ogniwa porównawczego nie miało wpływu na obraną wartość E_m .

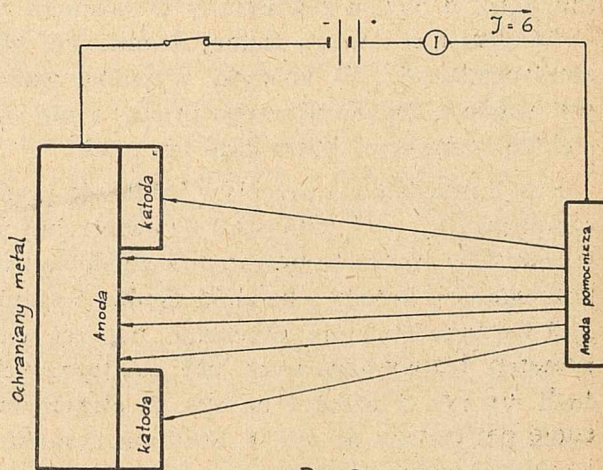
Badanie tak skomplikowanego systemu jest uproszczone przez możliwość zastosowania zasady nakładania się pól elektrycznych. Oczywiście fizycznie istnieje tylko jeden prąd w jednym punkcie. Jednak w celu uzyskania jego wartości zasada nakładania pozwala nam wyobrazić go sobie jako sumę niezależnych prądów.

To ujęcie pomaga także do zrozumienia, co zajdzie, gdy zmieni się jakaś część układu. Można więc zdefiniować nakładanie się w sposób następujący: prąd w każdej części złożonego układu sił elektrycznych i oporów jest sumą indywidualnych prądów, które każda siła elektromotoryczna wytworzyłaby w tej części, gdyby ona była jedynym źródłem przepływu prądu. Zastosowanie tych zasad przy użyciu ochrony katodowej uwidaczniają rys. 2, 3, 4.



Rys. 2

Lokalny prąd czynny I_a korodowanego metalu
 $(I_a = 4$ jednostki).

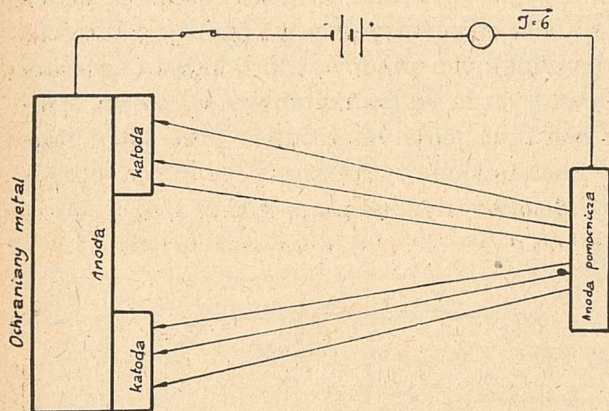


Rys. 3

Podział prądu I ochrony katodowej
dostarczonej z pomocniczej anody
 $(I = 6$ jednostek).

Podział ten zależy od oporów powierzchni anodowej (R_a) i katodowej (R_k), a niezależnie od (E_a) i (E_k).

Lokalny prąd czynny I_a jest pokazany na tym rysunku, lecz krąży tak, jak na rys. 2.



Rys. 4

Nakładanie się doprowadzanego prądu na prąd lokalny

Suma wektorowa prądów wchodzących i wychodzących z anody jest równa zero. Obecne są zarówno doprowadzony prąd I , jak i lokalny prąd czynny I_a .

Na tych rysunkach próbka korodowana jest chroniona katodowo przez prąd doprowadzany z pomocniczej anody.

Pokazano akumulator w obwodzie, symbolizujący siłę elektrobodźczą, która daje ochronny prąd. W niektórych wypadkach źródłem siły elektrobodźczej jest sama pomocnicza anoda (np. Zn), a obwód zewnętrzny w stosunku do elektrolitu nie zawiera żadnej dodatkowej siły elektrobodźczej. W każdym wypadku ważna jest wartość doprowadzanego prądu, a nie siła elektromotoryczna, która daje ten prąd.

Rys. 2 przedstawia przepływ lokalnego prądu czynnego ($I_a = 4$ jednostki) z powierzchni na korodującej płytce (z przestrzeni anodowej) do przylegającej katody z powłoki tlenku. Rysunki 2, 3 i 4 przedstawiają przekroje poprzez osie symetrii trójwymiarowych pól elektrycznych. Jeśli np. rys. 2 nałożyć na rys. 3, otrzymamy sumę pól podaną na rys. 4. Studium rysunków i wzorów poda jakościowe stosunki istniejące w punkcie, w którym doprowadzony prąd jest wystarczający dla powstrzymania rozładowania i korozji na anodzie ochronianego metalu. Jeśli I na rys. 4 wzrośnie do dwunastu jednostek, to cztery z dodatkowych sześciu wejdą do anody, a dwa do katody i podział ten jest pokazany na rys. 3. Należy podkreślić tutaj, jako ważny

punkt, że podziały prądowe są określone wyłącznie przez odpowiednie opory, niezależnie od sił elektrobodźczych, podczas gdy wartość każdej ze składowych prądu określa wyłącznie siła elektrobodźcza, dzięki której prąd płynie przy stałych oporach. Wobec powyższego zasadniczą kwestią jest rozróżnianie zmian potencjału E_m , które są powodowane przez przepływ prądu I poprzez R_a i R_k (połączone równolegle) i tych zmian, które są wytwarzane przez zmiany potencjałów E_k i E_a . Jeśli doprowadzony prąd polaryzuje powierzchnię katodową lub anodową, to polaryzacja odbija się jako zmiana w samym czynnym prądzie lokalnym i w żaden sposób nie wpływa na podział doprowadzonego prądu. Zmiana w czynnym prądzie lokalnym zmienia oczywiście ilość doprowadzanego prądu konieczną do zapewnienia ochrony. Jeśli, jak to się czasem zdarza, doprowadzany prąd zmienia opór powłoki na anodach i katodach, to rozłożenie doprowadzonego prądu na anody i katody jest zależne zasadniczo od tych zmian w oporach na powierzchniach anod i katod, niezależnie od tego, czy polaryzacja zaszła, czy nie. Takie zmiany w oporze wpływają także na wartość prądu lokalnego I_a , jeśli siła elektrobodźcza nie zostaje zmieniona.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

Do badań użyto blachę stalową o grubości 0,7 cm i następującym składzie chemicznym:

S — 0,037%,

C — 0,09%,

Si — ślady,

P — 0,012%,

Mn — 0,33%.

Z blachy stalowej usunięto mechanicznie rdzę przy pomocy szczotki stalowej i wycięto z niej trzydzieści siedem pasków o długości 17 cm i szerokości 1,7 cm każdy. Z osiemnastu płytek zendrę usunięto mechanicznie pilnikiem i następnie wygładzono powierzchnię płytek papierem szlifierskim.

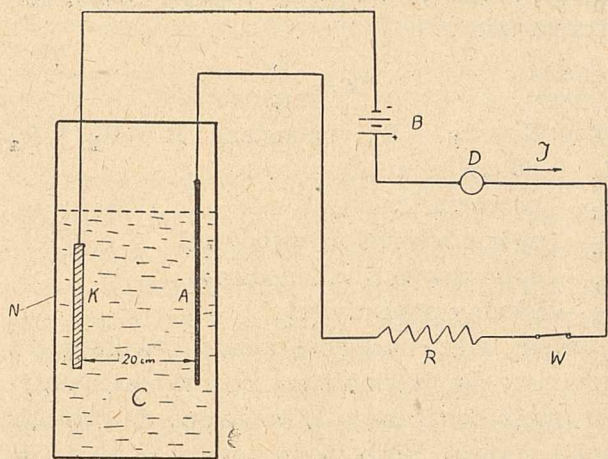
Wyznaczenie minimalnej gęstości prądu, przy której nie obserwuje się zjawiska korozji

Zestawienie aparatury

Pomiary wykonano w naczyniu szklanym prostopadłościennym o pojemności około dwudziestu pięciu litrów. Do naczynia przy każdym

pomiarze wlewano 17 litrów danego roztworu. W roztworze zanurzone badaną płytkę stalową, połączoną na gwint z drutem miedzianym. Zarówno drut, jak i brzegi płytki, pokryto parafiną tak, aby czynna powierzchnia każdej płytki równała się około 50 cm^2 . Płytkę stalową jest katodą, anodę zaś stanowi grafit w postaci łaseczki długości około 25 cm, średnicy około 1 cm.

Rozstawienie i zanurzenie elektrod (płytki i grafitu) jest przy każdym pomiarze jednakowe. Płytkę stalową podłączono do ujemnego, a grafit do dodatniego bieguna akumulatora. W obwód włączono jeszcze opór, amperomierz i wyłącznik, co podane jest na schemacie rys. 5.



Rys. 5.

Schemat aparatury

Gdzie:

K — katoda (płytkę stalową)

A — anoda (grafit)

R — opór (potencjometr)

B — akumulator

I — natężenie prądu ochronnego

M — amperomierz

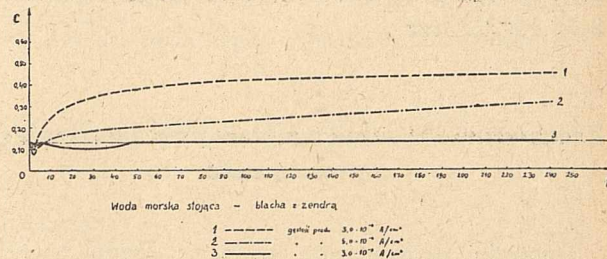
W — wyłącznik

C — roztwór

N — naczynie szklane

Po włączeniu prądu zmieniamy opór R tak, by amperomierz wskazywał pewne obrane natężenie prądu, które przez cały czas trwania pomiaru jest stałe. Jeden pomiar trwa 10 dni (240 godzin). Miarą tego, czy zachodzi korozja, jest badanie na obecność jonów Fe^{2+} w roztworze. Wykonano następujące pomiary:

1. Blacha z zendrą. Gęstość prądu $3,0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.
2. Blacha z zendrą. Gęstość prądu $5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.
3. Blacha z zendrą. Gęstość prądu $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.



Rys. 6.

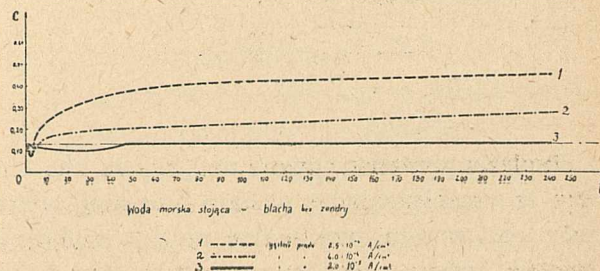
Otrzymane rezultaty podano na wykresie rys. 6, gdzie C — stężenie żelaza w mg/l, t — czas w godzinach.

Na wykresie linią przerywaną (równoległą do osi t) zaznaczone jest początkowe stężenie jonów żelaza w wodzie morskiej. Jak widać z wykresu (krzywa 1), stężenie żelaza rośnie w czasie trwania pomiaru. A więc gęstość prądu wynosząca: $3 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ jest niewystarczająca do ochrony przed korozją, to samo dotyczy krzywej 2 dla gęstości $5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

Chociaż korozja zachodzi w mniejszym stopniu, niż w poprzednim pomiarze, (świadczy o tym łagodniejszy przebieg krzywej), gęstość prądu jest jeszcze za mała dla ochrony przed korozją.

Przebieg krzywej 3 dla gęstości prądu $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ wykazuje, że gęstość ta jest wystarczająca do ochrony przed korozją (krzywa nie przekracza poziomu początkowego stężenia żelaza w roztworze). Tak więc minimalna gęstość prądu, przy której nie zachodzi korozja dla płytki z zendrą zanurzonej w wodzie morskiej wynosi $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

Podobne pomiary wykonano dla blachy bez zendry. Rezultaty podane są na wykresie Nr 7.



Rys. 7

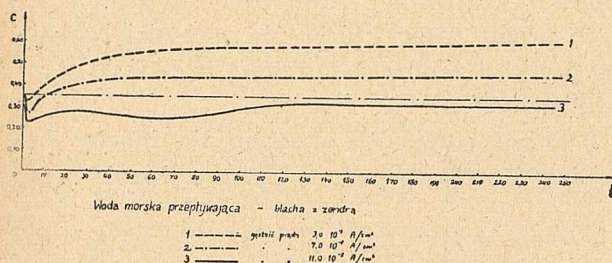
Minimalna ochronna gęstość prądu dla blachy bez zendry, zanurzonej w danych warunkach w wodzie morskiej, wynosi $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Z tego wynika, że powierzchnia blachy gładkiej jest odporniejsza na korozję, niż powierzchnię pokrytą zendrą, gdyż w wypadku tych ostatnich należało użyć prądu ochronnego o gęstości $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

Zachowanie się minii na stali przy pozytywnej gęstości prądu

Badania prowadzone były w ciągu trzech miesięcy przy pozytywnej gęstości prądu dla blachy z zendrą i bez zendry, zanurzonej w wodzie morskiej. W toku przeprowadzonych prób okazało się, że farba odstaje tylko na blasze z zendrą. Stąd wniosek, że zendrę należy koniecznie usunąć przed pomalowaniem.

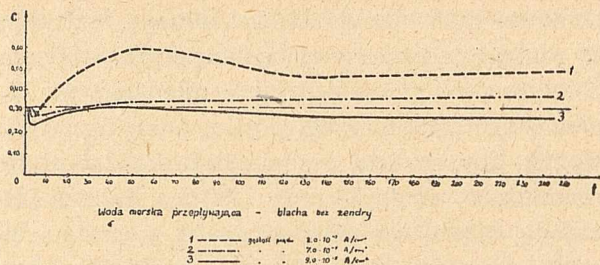
Badanie zjawiska korozji przy pozytywnej gęstości prądu dla blachy stalowej z zendrą i bez zendry, zanurzonej w przepływającej wodzie morskiej

Pomiary wykazały, że użyta gęstość prądu $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ pozytywna dla blachy stalowej zanurzonej do wody morskiej, pozostającej w spokoju, okazała się za mała dla ochrony przed korozją. Dopiero użycie prądu ochronnego o gęstości $11 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ (prawie cztery razy większej) zahamowało proces korozji.



Rys. 8

Badania przeprowadzone nad blachą bez zendry w przepływającej wodzie morskiej wykazały, że i w tym przypadku należy zwiększyć gęstość prądu ochronnego z $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ do $9 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.



Rys. 9

Konieczność użycia większej gęstości prądu ochronnego dla blachy stalowej, znajdującej się w przepływającej wodzie morskiej, można tłumaczyć tym, że blachy zanurzone do wody pozostającej w spokoju pokrywają się banieczkami gazowego wodoru, który zwiększa opór R płynącego prądu czynnego I_α , wobec czego natężenie prądu czynnego I_α maleje, jak to wynika ze wzoru

$$I_\alpha = \frac{E}{R}$$

gdzie: $E = E_k - E_a = \text{constans}$ i $R = R_k + R_a$

E_a — potencjał anody

E_k — potencjał katody

R_k — opór powierzchni katodowej

R_a — opór powierzchni anodowej

I_α — lokalny prąd czynny.

Jeżeli więc natężenie prądu lokalnego I_α zmniejszy się, to zmniejsza się również natężenie prądu ochronnego I , konieczne do ochrony przed korozją. Ruch wody powoduje inne zjawisko. Blachy pokrywają się banieczkami wodoru w mniejszym stopniu, gdyż przepływająca woda i tworzące się wiry wodne zmywają mechanicznie banieczki wodoru przyłączone do powierzchni blachy. A więc natężenie prądu czynnego I_α jest tu większe (bo opór R jest mniejszy) niż w przypadku pierwszym i stąd wynika potrzeba użycia większego natężenia prądu ochronnego I , koniecznego do ochrony przed korozją.

Badania nad wytrzymałością i strukturą krystaliczną blachy ochraniającej katodowo wykazały, że zarówno struktura krystaliczna blachy ochraniającej jak i wytrzymałość blachy na zerwanie nie ulegają zmianie. Siła rozrywająca dla płytki nieochraniającej wynosiła $35,6 \text{ kg/mm}^2$, a dla ochraniającej w ciągu trzech miesięcy $35,4 \text{ kg/mm}^2$.

Badania nad zjawiskiem porastania stalowej blachy florą i fauną morską Bałtyku przy pozytywnych gęstościach prądu wykazały, że blacha nie ulega porastaniu.

Jak widzimy metoda ochrony katodowej daje pozytywne wyniki, co więcej, blacha stalowa przy tej metodzie nie traci nic ze swej wytrzymałości, co jest szczególnie ważne w budownictwie morskim. Metoda ta więc mogłaby mieć zastosowanie przy ochronie przed korozją, choćby tylko o rozwiązanie techniczne stosowania w danym przypadku ochrony katodowej.

Summary

A method for application of cathodic polarization of the steel sheets in sea water as corrosion preventing factor is described. Details about current density requirements, diagram of connections and other factors of polarization are given.

Literatura

1. G. W. Akimow. Teoria i metody issledowania korozji metalow.
2. Herbert St. Uhlig — Corrosion Handbook.

Walczmy o szybkościowe remonty

Cz. Dacko

CZPChem. Gliwice

Streszczenie

Podkreślono wielkie znaczenie dla przemysłu przeprowadzania remontów maszyn szybko, tanio i w sposób zapewniający przedłużenie okresów międzyremontowych.

Podano wyniki współzawodnictwa dwóch zakładów przemysłu chemicznego przy wzorcowym remoncie szybkościowym.

Jednym z najważniejszych zagadnień naszego przemysłu jest dobry stan maszyn i urządzeń, zapewniający ciągłość produkcji i wykonanie planu. Wszystkie urządzenia i maszyny mają swój określony czas pracy między remontami.

Te okresy międzyremontowe są ustalane dla poszczególnych jednostek w oparciu o dokumentację techniczną, której opracowanie opiera się na danych statystycznych (przeważnie odnosi się to do maszyn starego typu) i na normach technicznych.

Przemysł chemiczny odczuwa w dużym stopniu brak potrzebnych maszyn i urządzeń technicznych; poza tym warunki w jakich urządzenia te pracują (korozja w atmosferze chemicznej) wpływają na szybkie ich niszczenie. Toteż zagadnienie kapitalnych remontów ma szczególne znaczenie w tym przemyśle i należyte jego opracowanie decyduje o wykonaniu planu produkcyjnego. Ważne jest, aby okres międzyremontowy był jak najdłuższy, a czas trwania remontu i przestoje krótkie.

Na podstawie dotychczasowych wyników z przeprowadzonych remontów szybkościowych w przemyśle chemicznym możemy stwierdzić, że dzięki odpowiedniej organizacji remontów i współzawodnictwu pracy osiągnięto dobre rezultaty.

Na podstawie decyzji Komisji Głównej CZPChem., do wzorcowego remontu szybkościowego dla zakładów wybrano po jednej sprę-

zarce amoniakalnej i po jednej wiertarce promieniowej.

Ustalono, że powyższe remonty mają być przedmiotem współzawodnictwa między zakładami, dlatego też do remontu wyznaczono maszyny podobne, przez co dano grupom remontowym równe warunki pracy.

Równocześnie ustalono, że remontowi winny być poddane te maszyny, których remont był zaplanowany i że czas trwania remontu nie może wpływać na obniżenie produkcji zakładu.

Do czuwania nad tymi remontami powołane zostały komisje zakładowe, które równocześnie opracowały plan kapitalnych remontów wzorcowych. W roku bieżącym w przemyśle chemicznym przeprowadzono kilka remontów szybkościowych i uzyskano nadspodziewane wyniki.

Na podstawie przedłożonych harmonogramów remontów, brygady remontowe obydwu zakładów opracowały własne bojowe socjalistyczne harmonogramy, przez co skróciły o kilkadziesiąt procent czas trwania remontu, a równocześnie, przez uzyskanie wyższych jakości, przedłużyły okres międzyremontowy.

Wybrane komisje przystąpiły przede wszystkim do prac przygotowawczych do remontu. Powzięto następujące postanowienia:

1) Zadania organizacyjne:

- a) uzgodnić i wytypować maszyny do remontu na obydwu zakładach;
- b) wyznaczyć obsady remontowe, złożone z minimalnej ilości fachowców, znających dokładnie konstrukcję maszyn remontowanych i pomocników o mniejszych kwalifikacjach;

- c) przygotować warunki pracy, biorąc pod uwagę urządzenia dźwigowe, narzędzia, oraz dobór odpowiednich materiałów na części zamienne;
2. Na podstawie oględzin wstępnych (dokonanych rewizji) ustalić:
 - a) jakie części maszyny będą remontowane,
 - b) jakie części należy wymienić,
 - c) jakie materiały będą potrzebne do wykonania części zamiennych.
3. Zbadać:
 - a) jakie części zapasowe potrzebne do remontu posiadamy w magazynach,
 - b) jakie należy wykonać,
 - c) czy w magazynach znajdują się potrzebne materiały.
4. Wyznaczyć dokładne czasy na remont i wykonanie części zapasowych przy zastosowaniu norm technicznych.
5. Ustalić plan remontu z rozbiem na poszczególne operacje w ten sposób, aby brak czy opóźnienie nie spowodowało przerwy w pracy przy remoncie.
6. Wykonać harmonogram wzorcowy z wyszczególnieniem godzin planowanych na każdą operację.
7. Opracować formy ostatecznego odbioru.

Głównym celem wykonania kapitalnego remontu wzorcowego, było:

1. skrócenie czasu remontu
2. obniżenie kosztów remontu
3. przedłużenie okresu między remontami kapitalnymi.

Jak wynika z praktyki do skrócenia czasu remontu przyczynia się najbardziej odpowiednie jego przygotowanie, to też temu zagadnieniu należy poświęcić najwięcej uwagi.

Najkrótszy czas remontu i związane z tym najkrótsze wyłączenie maszyn z ciągu produkcyjnego można osiągnąć przez takie zorganizowanie remontu, aby (o ile możliwości) nie naprawiać części wybudowanych z maszyny lecz wy-

mieniać je, a stare wybudowane naprawiać w okresie międzyremontowym.

Główną podstawą do skrócenia czasu remontu jest dobrze opracowany plan remontu, który zapewni grupom remontowym potrzebne materiały i części wymienne oraz wykonanie części wg kolejności ustalonej w planie remontu, co wpłynie dodatnio na podwyższenie wydajności pracy. Wywieszanie w miejscu przeprowadzanych remontów harmonogramów, przedstawiających postęp prac poszczególnych operacji, zachęca grupy remontowe do zwiększenia wydajności pracy.

Szczególną uwagę przy wykonywaniu remontu zwrócono na jakość wykonania, ponieważ przedłużenie okresu międzyremontowego było zasadniczym elementem punktacji.

W czasie trwania remontu współzawodniczące Zakłady Chorzów i Mościce delegowały do siebie wzajemnie przedstawicieli, którzy kontrolowali na miejscu pracy jakość i postęp pracy remontowej, sposoby wykonywania części zamiennych, badali kalkulację robocizny itp.

Komisje obu Zakładów w czasie trwania remontu sprawdzały, czy poszczególne części są wykonane zgodnie i wg planu remontu, jak również przeprowadzały odbiór części pomiędzy operacjami.

Szczególną uwagę poświęcono jakości wykonania.

W Zakładach Mościce komisja ustaliła:

A. W sprawie wiertarki radialnej Brygada Sołtysa wraz z tow. tow. Kotra, Abramowicz i Gurzan wykazała:

- 1) skrócenie czasu remontu o 29,7%
- 2) obniżenie kosztów remontu o 32,8%
- 3) przedłużenie okresu międzyremontowego z 2 do 3 lat

B. W sprawie kompresora amoniakalnego Brygada Morcia i tow. tow. Sajdok, Golec, Zydren i Gdawik wykazała:

- 1) skrócenie czasu remontu o 32,3%
- 2) obniżenie kosztów remontu o 30,0%
- 3) przedłużenie okresu międzyremontowego z 12 do 15 miesięcy

W Zakładach Chorzów komisja ustaliła:

A. W sprawie wiertarki radialnej Brygada Musioła i tow. tow. Grala, Lesik i Gabriel wykazała:

- 1) skrócenie czasu remontu o 30%
- 2) obniżenie kosztu remontu o 14,50%
- 3) przedłużenie okresu międzyremontowego z 2 do 3 lat.

B. Przy remoncie sprężarki amoniakalnej Brygada Matysika i tow. tow. Szelop, Ozimek, Kopycki i Ochma wykazała:

- 1) skrócenie czasu remontowego o 35%
- 2) obniżenie kosztu remontu o 33%
- 3) przedłużenie okresu międzyremontowego z 18 na 24 miesiące.

Przeprowadzone wzorcowe remonty kapitalne wykazały, że zamierzony cel został osiągnięty.

Na podstawie ich przebiegu będziemy mogli uzyskać materiał potrzebny do ustalenia norm technicznych dla opracowania przyszłych kapitalnych remontów maszyn i urządzeń naszego przemysłu, zgodnie z zasadą: dobrze, szybko i tanio.

Za tak doskonałe wyniki, osiągnięte przy wykonywaniu remontów wzorcowych, brygady remontowe obu Zakładów otrzymają wysokie nagrody pieniężne z kwoty 250.000 zł przyznanej przez MPC.

S u m m a r y

The great role of quick, cheap and not frequent repairs of machine-tools for industry is stressed. The results of a competition of two chemical factories on this field are given.

Rozwój przemysłu fermentacyjnego i mikrobiologii przemysłowej

Z. Eckstein

Z.Z.P.Farm. Wytwórnia Nr 2

S t r e s z c z e n i e

W artykule omówiono postępy mikrobiologii i przemysłu farmaceutycznego w zakresie: mutacji drobnoustrojów, produkcji witamin, i antybiotyków.

Niektóre gałęzie przemysłu fermentacyjnego mają za sobą wiekowe tradycje wykorzystywania drobnoustrojów dla celów praktycznych, gdyż metody uszlachetniania produktów spożywczych przez człowieka związane są z ich celowym użyciem. Na tej podstawie rozwijał się przemysł fermentacyjny jeszcze wtedy, gdy człowiek nie wiedział o istnieniu mikroorganizmów. Stworzenie podstaw naukowych fermentacji zawdzięczamy genialnemu chemikowi francuskiemu L. Pasteurowi. Współczesny nam przemysł spożywczy w niektórych gałęziach oparty jest na procesach fermentacyjnych lub na przemianach substratu, wywoływanych przez różnego rodzaju drobnoustroje.

Wystarczy tu wymienić jako typowe przykłady: piwowarstwo, winiarstwo, przygotowywanie chleba, serowarstwo, otrzymywanie alkoholu etylowego, octu, kiszzonek, marynat, kawy, herbaty, ziarn kakao itp.

Przemysł fermentacyjny i mikrobiologia przemysłowa zawdzięczają swój rozwój nie-

stannym i energicznym badaniom nad zastosowaniem drobnoustrojów do przemian jednych substancji w drugie. Setki wysoko - kwalifikowanych mykologów na całym świecie pracuje w doskonale wyposażonych laboratoriach nad wyselekcjonowaniem takich szczepów mikroorganizmów, które nadają się do produkcji wartościowych substancji chemicznych, mają dalsze zastosowanie w syntezie chemicznej lub też są używane jako środki lecznicze itp. Wyniki tych badań bywają nieraz tak rewelacyjne, jak np. powstanie nowej gałęzi przemysłu fermentacyjnego produkcji antybiotyków.

W ostatnich latach wybitnie wzrósł zasięg technicznego wykorzystania drobnoustrojów, wciągnięto bowiem do pracy na skalę techniczną cały szereg takich mikroorganizmów, które były „białymi plamami” mikrobiologii, jeśli chodzi o praktyczne zastosowanie produktów ich metabolizmu.

Ten rozwój zawdzięczamy ogólnym postępom biochemii (1) w dziedzinie poznania procesów życiowych — mechanizmu reakcji zachodzących w żywym organizmie.

Wspaniałym sukcesem, który pozwolił na wprowadzenie w skali technicznej szeregu pro-

dukcji, było udoskonalenie sposobów otrzymywania mutantów drobnoustrojów przy zastosowaniu metod fizycznych i chemicznych. Droga sztucznej mutacji i następnej selekcji powstałych szczepów otrzymuje się nowe odmiany o cechach korzystnych, z tego czy innego względu, dla celów przemysłowego ich zastosowania.

Poniższe zestawienie (2) otrzymywanych na skalę techniczną produktów, przy użyciu do tego celu drobnoustrojów, daje pogląd na rozpiętość granic technicznego zastosowania mikroorganizmów (tab. I).

Cały szereg zagadnień produkcyjnych, związanych przy użyciu mikroorganizmów, nie

Tabela I
Techniczne zastosowanie mikroorganizmów

Rodzaj mikroorganizmów	Produkty wytwarzane
Drożdżaki	Alkohol etylowy, wyższe alkohole (oleje fuzlowe), gliceryna, optycznie czynne karbinole (synteza acyloino-wa), białko (masa komórkowa), przetwory drożdży np. ekstrakty, susz, pasza treściwa. Enzymy, estry heksozofosforowe, biologiczna synteza tłuszczu. Kwas węglowy.
Bakterie	Aceton-butanol, 2, 3-butandiol. Kwasy: octowy, mlekowy. Witaminy np. B ₂ , enzymy, antybiotyki jak np. baci-tracina, subtilina, aerosporyna. Strącanie żelaza, utrwalanie azotu, powietrza, metan, biologiczne oczyszczanie wód ściekowych.
Pleśnie	Kwasy: cytrynowy, glukonowy, gallusowy. Alkohol ety-lowy, enzymy, antybiotyki: penicylina, streptomycyna, chloromycetyna, aureomycyna. Kwas itakonowy.

Uwaga: W zestawieniu powyższym pominięto zastosowanie mikroorganizmów do celów produkcji lub uszlachetniania produktów spożywczych, jak np. piekarstwa, winiarstwa, produkcji kiszonek i marynat, kakao, herbaty, tytoniu, serowarstwa, koji itp.

wyszedł jeszcze poza ramy badań laboratoryjnych wzgl. nie znamy ich technicznego zastosowania. Przegląd ich przedstawia załączona tabela II. (3)

Nie bez wpływu na rozwój przemysłu fermentacyjnego pozostaje fakt znacznego postępu w konstrukcji aparatów i urządzeń technicznych, stosowanych w tej dziedzinie. (4, 5, 6, 7, 8).

Jeśli chodzi o surowce stosowane w przemysle fermentacyjnym, to wielkiego znaczenia nabrały produkty uboczne innych gałęzi przemysłu, jak np. celulozowego, spożywczego itp.

Ługi posulfitowe, ten uciążliwy produkt odpadkowy przemysłu celulozowego, znalazły wszechstronne zastosowanie w przemyśle fermentacyjnym, jako źródło węglowodanów C₅ i C₆. Wykazano bowiem w praktyce, że można je stosować jako pożywki węglowodanowe i poddawać fermentacji za pomocą różnego rodzaju

drobnoustrojów, przystosowanych do życia w środowisku zawierającym jony SO₃. Specjalnie dobre wyniki osiągnięto w fermentowaniu ich na alkohol sposobem ciągłym, gdyż znaczna koncentracja SO₃ pozwala na unikanie zakażeń (9), bez stosowania specjalnych środków ostrożności i budowy kadzi fermentacyjnych. Droga odpowiedniego doboru mikroorganizmów lub też przez kolejne ich pasażowanie można przystosować np. drożdżaki do całkowitego wykorzystania węglowodanów zawartych w ługach posulfitowych. Ługi posulfitowe mogą być wykorzystane nie tylko na drodze fermentacji etanolowej, lecz znalazły one zastosowanie w syntezie masy komórkowej (synteza białka), produkcji kwasu mlekowego (10) itp.

Warto też wspomnieć o ubocznych produktach przemysłu spożywczego np. przerobu kukurydzy (namok kukurydziany), pszenicy, nasion bawełny itp., które znalazły zastosowanie

Tabela II

Laboratoryjne rozwiązania technicznego zastosowania mikroorganizmów

Rodzaj mikroorganizmów	Produkty wytwarzane
Drożdżaki	Kwas bursztynowy. Kwas maleinowy. Biologiczna fosforylacja przy pomocy enzymów, np. heksoz.
Bakterie	Etanol-aceton. Butanol-izopropanol Kwas bursztynowy, propionowy, masłowy. Dwuoksy-aceton. Kwas octowy z celulozy.
Pleśnie	Kwas maleinowy, fumarowy, bursztynowy, kojowy. Sztuczna skóra. Olbryzmia ilość substancji antybiotycznych, które nie znalazły praktycznego zastosowania.

praktyczne w przemyśle fermentacyjnym, antybiotyków (11) i produkcji witaminy C (12). Klasycznym przykładem jest tu stosowanie produktów odpadkowych konserwowania szparagów, jako pożywki dającej wysokie wydajności antybiotyku subtiliny (13) przy jej produkcji.

Ten zwrot w kierunku wykorzystywania produktów odpadkowych ma nie tylko uzasadnienie ekonomiczne, lecz związany jest ściśle ze zrozumieniem znaczenia witamin, substancji wzrostowych i aminokwasów dla procesów życiowych drobnoustrojów, których bogatym źródłem są, tak nie raz pogardzane i uciążliwe, odpadki przemysłu spożywczego czy innego.

Wiele do zawdzięczenia mamy też rozwojowi techniki demineralizacji roztworów węglowodanów (14) za pośrednictwem zeolitów, żywic wymieniających jony. Przykładem niech będzie praktyczne zastosowanie tej ostatniej metody do usuwania kationów z roztworów melasy buraczanej, jak również z melasy trzciny cukrowej. Tak oczyszczona melasa nadaje się do użytku np. w fermentacji na kwas cytrynowy (15) za pomocą pleśni typu *Aspergillaceae*. Wydajności kwasu cytrynowego dorównywuja w tym wypadku ilościom, otrzymywanym na czystej glukozie, względnie sacharozie.

Sposoby otrzymywania mutantów

Otrzymywanie mutantów ma na celu zmianę cech charakterystycznych pewnej odmiany drobnoustrojów. Powstałe wskutek mutacji no-

we szczepy różnią się od drobnoustrojów wyjściowych, zanikają w nich pewne cechy, pojawiają się nowe, niejednokrotnie bardziej korzystne ze względów technicznych. Jednym ze znanych sposobów otrzymywania mutantów jest sztuczne krzyżowanie ras drogą kopulacji zarodników, pochodzących z różnych szczepów drobnoustrojów. Metoda ta została opracowana przez Winge (16) dla drożdżaków w szczególności. Zasada tej metody polega na wyodrębnieniu z komórek drobnoustrojów pojedynczych zarodników i (po dostatecznym zbliżeniu) na doprowadzeniu ich do zlania przez rozerwanie błonki. Powstały w ten sposób nowy osobnik dziedziczy pewne cechy obu ustrojów macierzystych. Staramy się uzyskać potomstwo, mające specjalnie wartościowe cechy i wyraźne działanie fizjologiczne. Metoda ta rozwinęła się dzięki udoskonaleniu techniki operowania mikromanipulatorem i chociaż uciążliwa została rozpracowana przede wszystkim dla drożdżaków, dając ciekawe efekty. Np. przez krzyżowanie duńskich i niemieckich drożdży prasowanych otrzymano, między innymi, nowe drożdże o specjalnie wysokiej wydajności i jakości (Winge, Lausten). Znacznie uproszczonym i bardziej brzemennym w skutki sposobem otrzymywania mutantów jest mutowanie mikroorganizmów za pomocą czynników fizycznych, przez ich działanie na żywe komórki względnie zarodniki. Badania nad tymi metodami prowadzone są od szeregu lat i nie można jeszcze uz-

nać współczesnych osiągnięć za ostateczne i wystarczające.

G. A. Nadsona i E. J. Rochlina (ZSRR) wykazały, że przy działaniu substancjami radioaktywnymi (naświetlenia drożdży radonem) powstają trwałe zmiany danej rasy drożdży. Stwierdzono również, że promienie rentgenowskie, działając na zarodniki, powodują trwałe wzgl. przejściowe zmiany pewnych cech charakterystycznych drobnoustrojów. Prawdopodobnie podobne zmiany wywołują promienie ultrafioletowe. Działanie to zależy naturalnie od natężenia promieniowania, odległości od źródła promieniowania, maksimum absorpcji itp. Czynniki te powodują przemianę kwasów nukleinowych, wynikiem czego jest powstawanie osobników poliploidalnych (Euler; 17, Loofbrou; 17a). Stwierdzono np., że przy naświetlaniu promieniami UV o maksimum absorpcji 2.600 Å, ilość substancji nukleinowych drożdży podwaja się, a produkty powstałe mają silne działanie stymulujące wzrost normalnych komórek drożdżowych (17a).

Metoda ta znalazła praktyczne wykorzystanie w otrzymywaniu mutantów szczepów *Penicillium*, wytwarzającego penicylinę, gdyż drogą naświetlania zawiesziny zarodników promieniami rentgenowskimi otrzymano szczepy X-1612, Stanford 25099 itp., zaś naświetlanie lampą kwarcową dało szczep Q 176. Szczepy te stosowane są dziś na skalę techniczną przy produkcji penicyliny. Zarodniki tak otrzymanych mutantów wymagają specjalnego sposobu przechowywania (zamrożenie, sterylna ziemia lub piasek).

Problemem działania mutującego substancji chemicznych zajmowano się już od dawna. Wspomnę tu o badaniach N. Stadniczenko (18) nad działaniem kokainy na *Saccharomyces cerevisiae*; otrzymał on nowe formy morfologiczne i fizjologiczne. R. Bauch (19) stosował kamforę, której działanie w formie pary powodowało (zdaniem autora) powstawanie mutantów tetra i oktoploidalnych, różniących się wielkością komórek od rasy wyjściowej. Podobne efekty osiągnięto przy stosowaniu: acenaftenu, alfa - naftylaminy itp.

Sposoby i metodyka pracy przy otrzymywaniu mutantów doznały znacznego uproszczenia z chwilą, gdy poznano mechanizm działania iperytu i jego pochodnych na białko komórek

żywych. Badania E. G. Younga i R. B. Campbela (20) wykazały, że nukleoproteiny (drożdży i mięśni) dają intensywną reakcję z iperytem, a adenina i guanina już w 25°C łączą się z nim bardzo łatwo i tworzą połączenia tiazonowe. Autorzy wysuwają wniosek, że iperyt odbiera zdolność regeneracji komórkom, gdyż niezmieralnie łatwo reaguje z nukleoproteinami komórek żywych.

W praktyce do celów mutowania drobnoustrojów stosowane są pochodne iperytu tzw. azotowego. Jest to produkt otrzymany przez zastąpienie w cząsteczce iperytu siarki przez azot i podstawienie na miejsce wodoru grupy metylowej: metyl-bis-(beta-chloroetyl)-amina. *)

Produkt ten, jak donoszą Stahmann i Stauffer (21), jest bardziej aktywnym środkiem mutującym w przypadkach pleśni *Penicillium notatum*, niż naświetlanie promieniami ultrafioletowymi. Proces otrzymania mutantów przy użyciu „Nitrogenu“ polega na prostym suspendowaniu zarodników pleśni w wodnym roztworze tego środka. Tym prostym sposobem osiąga się wielkie efekty w otrzymywaniu morfologicznych mutantów. Jeżeli chcemy zwiększyć procent mutantów, w oparciu o te, które zostały przy życiu, to w czasie traktowania pochodną iperytu dodajemy do środowiska reakcyjnego pożywkę.

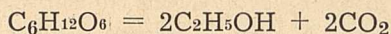
Ważność problemu produkcji mutantów o biochemicznie różnym zachowaniu się w stosunku do pożywki, jej składu i zdolności wytwarzania pożądanych substancji, nie wymaga specjalnego podkreślania. Należy sobie tylko uzmysłować fakt, że cała przyszłość produkcji antybiotyków i rozwiązanie wielu ważnych zagadnień mikrobiologii przemysłowej, zależą od tego zagadnienia (np. produkcja kwasu cytrynowego sposobem głębinowej fermentacji).

Poznanie środków i techniki otrzymywania mutantów daje możliwość technicznego rozwiązania problemów przemysłu fermentacyjnego. Dziś można nieomal każdy drobnoustrój, rozmnażający się powierzchniowo, zmusić do fermentacji głębinowej, co pozwala na przeprowadzenie w skali technicznej takich fermentacji, które dawniej były nierealne ze względów trudności aparaturowych, kosztów robocizny itp.

*) Produkowany w Polsce pod nazwą „Nitrogranulogen“ jako cenny środek leczniczy.

Fermentacja alkoholowa i drożdżownictwo

Od 50 lat wiemy, że drożdże mogą przefermentować w ciągu godziny tyle cukru, ile ważą same, przy czym tylko 0,5 — 5% przefermentowanego substratu zostaje zużyte na przyrost nowopowstałej masy komórkowej. Rozszczepienie cukru na alkohol i kwas węglowy zachodzi w myśl znanego sumarycznego równania fermentacyjnego Gay Lussaca:

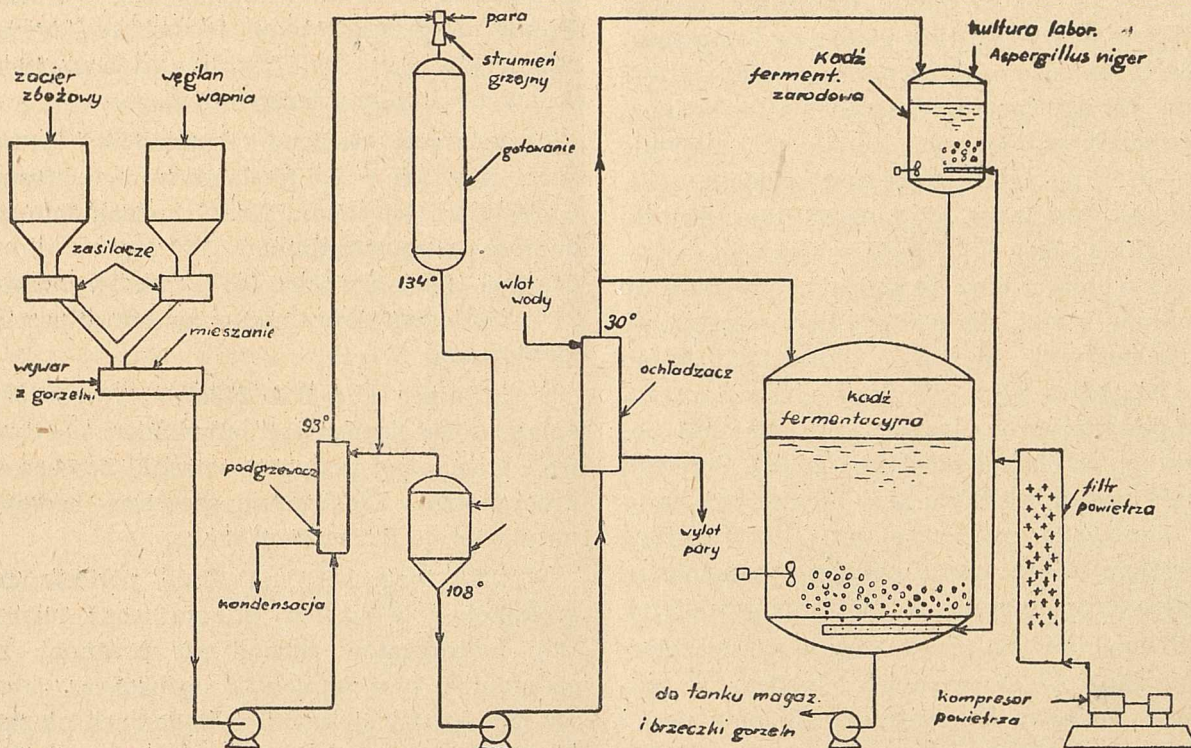


Jeśli weźmiemy pod uwagę stronę energetyczną procesu fermentacji alkoholowej, to przekonamy się, że teoretycznie tylko 2,5% energii może być wyzyskane przez komórki drożdżowe do reakcji ubocznej, (jaką jest w tym wypadku synteza masy komórkowej), gdyż 97,5% energii otrzymujemy z powrotem w formie alkoholu etylowego. Praktycznie jednak straty energetyczne wynoszą 5 — 15%.

Zrozumienie tego zagadnienia doprowadziło do pewnych ulepszeń w sposobie przeprowadzania fermentacji alkoholowej na skalę technicz-

wany w celu wyselekcjonowania rasy, dającej jak najwyższe wydajności, przy stosunkowo długim czasie fermentacji. Skrócenie czasu fermentacji można osiągnąć dwiema drogami: 1. przez zwiększenie posiewu drożdży zarodowych lub 2. przez zastosowanie przewietrzania. Lepszym okazało się rozwiązanie drugie (22); w tym wypadku traci się część węglowodanów na przyrost masy komórkowej, lecz unika się kłopotliwego przygotowania dużej ilości drożdży zarodowych. Nadmiar drożdży po odwirowaniu i oczyszczeniu zużytkowuje się do ponownego nastawienia nowych partii fermentów. Lepsze wyniki osiągnięto przez zastosowanie ras górnej fermentacji, skracając czas fermentacji do 8 — 6 godz.

Zamknięcie kadzi fermentacyjnych i zastosowanie płótek dla gazów odlotowych zwiększa naturalnie wydajności. Straty powstałe przez nadmierne rozmnażanie się komórek drożdżowych są wyrównywane przez specjalny sposób przygotowania pożywek i ich dobór. Zastosowanie do scukrzania skrobi enzymów pleśniowych



Rys. 1.

ną. W nowszych metodach fermentacji alkoholowej na skalę techniczną obserwujemy tendencję w kierunku skrócenia czasu fermentacji, podczas gdy dawniej cały wysiłek był skiero-

— amylaz zamiast siodu, daje w efekcie podniesienie wydajności alkoholu o 20%.

Ten nowy amylo - proces polega na zastosowaniu do scukrzania skrobi podługowych kultur

Aspergillus oryzae i *flavus* oraz *A. niger* 337 NRRL, które rozmnażane są podpłynowo, przy równoczesnym przewietrzaniu masy scukrzanej. Scukrzanie w tym wypadku przebiega szybciej i dokładniej, wykluczona jest możliwość powstawania zakażeń, co ma często miejsce przy użyciu słodu (23,24). Jako uzupełnienie pożywki stosuje się w amylo - procesie dodatek 5% suszonych wywarów gorzelnicznych, które w ten sposób mogą być w znacznej mierze wykorzystane (22,25).

Załączony schemat przedstawia instalację półtechniczną (25) amylo - procesu (rys. 1).

Proces powyższy jest połączeniem enzymatycznego scukrzania i fermentacji alkoholowej.

Mączkę zbożową i węglan wapnia miesza się z wywarem gorzelnicznym, który w tym wypadku nie tylko odgrywa rolę pożywki, lecz służy do jej rozcieńczania zamiast wody. Tę mieszaninę podgrzewa się początkowo do 93°C, a następnie sterylizuje i rozgotowuje w wyparniku pod ciśnieniem w temperaturze 134°C. Proces ten trwa 7 minut, a następnie płyn zostaje oziębiony do 108°C; dalsze oziębianie zacieru następuje w wymienniku ciepła do temperatury 30°C (chłodzenie przy pomocy wody). Część płynu jest używana do nastawienia fermentacji w kadziach zarodowych. Zaród przygotowuje się z 2125 l pożywki; do jej zaszczerpienia stosuje się przygotowaną w laboratorium kulturę *Aspergillus niger* 337 NRRL w ilości 38 l. Fermentacja zarodu trwa 24 godziny i prowadzi do zakażenia kadzi fermentacyjnej napełnionej 664 hl pożywki. W czasie fermentacji, która trwa 60 godzin, płyn jest przewietrzany sprężonym powietrzem w ilości 0,25 obj. na 1 obj. pożywki (tj. ca 990 m³ powietrza/godz.). Przewietrzanie stosuje się także przy fermentacji zarodu; stosowane powietrze jest sterylizowane i sprężane (zastosowanie kolumny napełnionej węglem aktywnym dla oczyszczania powietrza).

Odfermentowane płyny kieruje się do zbiorników zapasowych przed ich odpędem na aparatach. Końcowa koncentracja alkoholu po 72 godzinnej fermentacji wynosi 6,47 — 7,10% obj.

Liczne prace uczonych niemieckich odnośnie utylizacji cukrów otrzymanych przez hydrolizę drewna uzupełniają nowsze badania i doświadczenia amerykańskie. Johnson i Harris (26) zbadali w skali laboratoryjnej 20 szczepów drożdży

na zdolność syntezy masy komórkowej i produkcji alkoholu z cukrów „drzewnych“, otrzymanych przez hydrolizę drewna. Przedstawiono graficznie bardzo ciekawe wyniki.

Do badań nad fermentacją alkoholową używano *Saccharomyces ananensis*, *S. cerevisiae* Nr 46 i *S. ellipsoideus*. Hanis, Hajny i współprac. (27) stosowali do fermentacji alkoholowej hydrolizaty drewna otrzymane metodą Douglasa. Autorzy stwierdzili, że dodatek chlorku glinu uaktywnia w tym wypadku proces fermentacji. Taki sam efekt wywiera dodatek melasy w ilości 0,025%. Przy zastosowaniu 0,5% dodatku drożdży zarodowych czas fermentacji wynosi 24 godziny. Może on być skrócony do 5,5 godz. przy powiększeniu ilości zarodu do 2% na wagę cukrów. Otrzymany w tych wypadkach alkohol zawierał 0,3% fuzli.

Hydrolizaty drewna znalazły też zastosowanie do celów fermentacyjnego otrzymywania acetonu - butanolu (34).

Stwierdzono przy tym, że wydajność rozpuszczalników była uzależniona od usunięcia ze środowiska fermentacyjnego furfurułu. Dodatni wpływ na przyspieszenie fermentacji wywierały węgiel aktywny i fosforan dwuamonowy, dodawane do płynu fermentującego.

Fermentację acetonu - butanolową prowadzono przy pH = 6,5 (dodatek wapna), stosując *Clostridium butylicum* Nr 39 i osiągnięto wydajność rozpuszczalników 180 kg na 1 tonę drewna. (Przy zawartości 3% cukrów osiągnano 24 — 38% rozpuszczalników na cukier prefermentowany).

S. C. Beesch [US Pat. 2439791 cyt. z (35)], opisał proces fermentacji butanolowo - acetonowo - etanolowej przy zastosowaniu nowego mikroorganizmu *Clostridium saccharo - acetoperbutylicum* do fermentacji melasy.

W USA rozpoczęto na skalę półtechniczną produkcję 2, 3-butylen - glikolu drogą fermentacji hydrolizatów skrobi np. pszennej. Zagadnieniem tym zajmowali się badacze japońscy (36), którzy stosowali w badaniach na skalę laboratoryjną jako pożywki: glukozę oraz mąkę sojową, rybną wzgl. siarczan amonu (pożywki N). Jako drobnoustroje tworzące w czasie fermentacji 2,3-butylen - glikol stosuje się: *Aerobacter aerogens* [kultura 199 ARRL lub firmy Seagram 766 (37)], lub *Aerobacillus polymyxa* (38). Fermentację prowadzi się w tempe-

raturze 35°C przy pH = 5,6 — 6,0 sposobem podpłynowym przy równoczesnym przewietrzaniu płynu fermentującego (39). Po 30 godzinnej fermentacji uzyskiwano 36 — 39% wydajności glikolu; jako substancje towarzyszące występują acetylometylokarbinol i etanol (40). Produkty te usuwa się drogą destylacji w postaci azeotropu, pozostały zaś 2,3 - butylen glikol ekstrahuje się z wywaru, uwalniając go w ten sposób od nielotnych substancji, których powstaje stosunkowo dużo.

W poszczególnych fermentacjach zauważono silny spadek wydajności, złe wykorzystanie cukru, a niekiedy zupełne zahamowanie reakcji.

Stwierdzono drogą badań, że w tych wypadkach w pożywkach znajdują się duże ilości bakteriofaga, w stosunku do którego *Aerobacter* jest szczególnie wrażliwy. Autorom nie udało się jednak przeprowadzenie wyodrębnienia i hodowli tego bakteriofaga (37).

2,3 - butylen-glikol ma znaczenie jako surowiec do produkcji kauczuku syntetycznego, gdyż przez odwodnienie można z niego łatwo otrzymać butadien.

Przemysł drożdżowniczy wszedł w ostatnich latach na drogę naukowo prowadzonej fermentacji, opartej na zdobyczach biologii i biochemii. Wszechstronne i intensywne badania metabolizmu komórki drożdżowej przy zastosowaniu radioaktywnych izotopów (28a, b, c, d), dały jaśniejszy obraz chemizmu procesów syntezy masy komórkowej, który jest zawiłą funkcją całego szeregu reakcji biochemicznych.

W przemyśle drożdżowniczym istnieją dziś dwa zasadnicze zagadnienia:

1. Otrzymanie z wysoką wydajnością drożdży o dużej trwałości i zdolności podnoszenia ciasta (drożdże piekarniane).

2. Otrzymanie z możliwie maksymalną wydajnością masy komórkowej bogatej w substancje białkowe i witaminy (drożdże pastewne, tzw. pasza treściwa, drożdże odżywcze itp.).

Zagadnienia te zostały omówione obszernie na innym miejscu (29). Co do otrzymywania masy komórkowej należy podkreślić, że obecnie są prowadzone dalsze badania nad tym zagadnieniem dzięki udostępnieniu informacji, uzyskanych z przemysłu niemieckiego (41, 42).

Zakres mikroorganizmów stosowanych do tego celu wzrasta (26). Na listę drobnoustrojów, nadających się do syntezy masy komórkowej

wciągnięto [oprócz *Torula utilis* i odmiany var. major otrzymanej przez hodowlę na pożywkach zawierających kamforę (30)]. *Candida albicans*, *C. arborea* Nr 197, 198, *Mycotorula lipolitica*, *Hansenula anomala*, *H. suaveoleus*, *Oidium lactis* [rozmnażające się podpłynowo (31)]. Przebieg wydajności suchej masy komórkowej w biologicznej syntezie wahają się w granicach 45 — 65% w stosunku do użytego cukru. Próby zastosowania namoku kukurydzianego i dodatku witamin w czasie fermentacji nie dały specjalnego efektu (31).

Otrzymywanie tłuszczu drogą mikrobiologicznej syntezy, które zostało omówione obszernie na innym miejscu (32), ma do zanotowania pewien znaczny sukces dzięki użyciu do tego celu mikroorganizmu *Rhodotorula gracilis* (33). Drobnoustrój ten pozwala na osiągnięcie większej gęstości populacyjnej niż np. *Fusarium* sp. Wytwarza on na pożywkach, zawierających związki azotowo - fosforowe, przy stosowaniu przewietrzania, duże ilości tłuszczu (do 61% na suchą masę komórkową). Współczynnik przemiany węglowodanów na tłuszcze wynosi 22 g tłuszczu ze 100 g cukru inwertowanego. Wadą tych drobnoustrojów jest długi czas tworzenia się pokolenia, wynoszący $t_p = 8 - 9$ godzin (zwykle drożdże piekar. mają $t_p = 3 - 4$ godz.). W stadium przetłuszczania masy komórkowej tj. przy niskiej koncentracji pożywek azotowo-fosforowych, t_p wzrasta do 15 — 20 godzin. Zagadnienie ulepszania metody fermentacyjnej przy pomocy *R.gracilis* sprowadza się obecnie moim zdaniem do wyselekcjonowania takich szczepów tego drobnoustroju (drogą mutacji), które miałyby znacznie skrócony czas tworzenia się nowego pokolenia (t_p), zachowując równocześnie zdolności wytwarzania tłuszczu. *R.gracilis* należy uważać obecnie za najbardziej wydajny mikroorganizm pod względem współczynnika tłuszczowego.

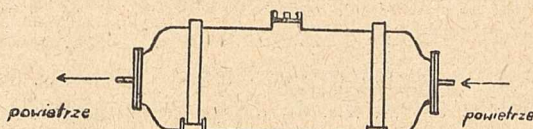
Kwasy organiczne

Techniczne wykorzystywanie drobnoustrojów, które produkują kwas octowy, jest znane od dawna. Zostało ono jednak należycie rozwiązane dopiero stosunkowo niedawno, dzięki odpowiedniej budowie kadzi fermentacyjnych systemu Fringsa.

Całkowita automatyzacja procesu technologicznego przez zastosowanie termoregulacyjnego układu do włączania systemu chłodzenia, szybkość przepływu płynu fermentowanego, nasywanie powietrzem itp. stanowią przykłady finiezji rozwiązania technicznego. Obsługa aparatury ogranicza się do periodycznego odprowadzania części sfermentowanego zacieru i uzupełniania nową pożywką. Drugim monokarboksylovym kwasem, produkowanym na wielką skalę technicznie, jest kwas mlekowy. Stosuje się tu drobnoustroje typu *B. delbrückii* np. *Lactobacillus delbrückii*, *L. bulgaricus* i *L. pentosus*. Przy pomocy tego ostatniego drobnoustroju (43) udało się na Uniwersytecie Wisconsin (USA) opracować na skalę laboratoryjną metodę produkcji kwasu mlekowego z ługów posulfityowych. Ługi do fermentacji poddaje się oczyszczeniu, a tworzący się kwas mlekowy w czasie fermentacji jest, jak zwykle w tym procesie, neutralizowany kredą. Wydajność: ca 60% kw. mlekowego. Jako produkt uboczny powstaje w tym procesie kwas octowy w dość znacznej ilości. Autorzy opracowali też ekstrakcję kwasu mlekowego z roztworu (alkoholem amylovym) i jego oczyszczanie, tak, że w rezultacie otrzymują 90% kw. mlekowy. Dodatek wyciągu kiełków jęczmiennych, melasy, amino - kwasów jak cysteiny, lizyny, tyrozyny i fenylalaniny wpływa dodatnio na wydajność procesu (nasuwa się tu logiczny wniosek, że dodatek ekstraktu drożdżowego powinien mieć dodatni wpływ na fermentację mlekową, z tego względu, że zawiera on wszystkie wspomniane aminokwasy). Uчени radzieccy Zacharowa i Utenkow (44) rozwiązali produkcję kwasu mlekowego sposobem ciągłym przy użyciu *Lactobacillus delbrückii*.

Drogą fermentacji podpłynowej produkuje się szereg kwasów organicznych mono- i dwukarboksylovych, które mają zastosowanie jako produkty lecznicze, półprodukty do syntezy organicznej lub środki pomocnicze w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i innych. Dobrze rozwiązany został ten problem dla otrzymywania: kwasu glukonowego (65% wydajności przy 20 godz. fermentacji *Aspergillus niger*) (35), fumarowego, itakonowego (45) (zastosowanie do wyrobu mas plastycznych), alfa-ketoglutarowego (35) i kojowego (35). Dla fermentacji z zastosowaniem pleśni używane są specjalne

kadzie obrotowe, których schemat przedstawia załączony rysunek:



Rys. 2.

Kadzie te są również stosowane do utleniania d-sorbitu do l-sorbozy przy użyciu *Acetobacter melanogenum* wzgl. *Ac. suboxydans* [por. (12) str. 93 — 102, lub (46)]. Powietrze włącza się przez środkowy wał, połączony z systemem rozprzodczającym, zbudowanym analogicznie jak w kadziach drożdżowych (rurki dziurkowane lub świece ceramiczne), stosuje się ca 2 atm. nadciśnienia powietrza w kadziach, przy szybkości obrotów mieszadła 6 — 13 na minutę. Jednym z najważniejszych kwasów produkowanych drogą fermentacyjną za pomocą pleśni jest kwas cytrynowy. Metody powierzchniowe (47) zostały rozwinięte w Niemczech (48). Mimo kaskadowego rozwiązania układu tac wymagają one dużych pomieszczeń, wielkich ilości powietrza (z powodu małego wykorzystania tlenu), oraz dużego nakładu robocizny.

Ostatnio (15) Karrow i Waksman ogłosili wyniki badań, przeprowadzonych w dużej skali, nad zastosowaniem szczepów podpłynowych *Aspergillus venti* i *niger* dla otrzymywania kwasu cytrynowego metodą fermentacji głębinowej. Fermentację za pomocą tych szczepów autorzy prowadzili w dwu fazach: pierwsza faza polegała na hodowli drobnoustroju z zastosowaniem podłoża dającego maksymalny wzrost mycelium; podłoże to odmyte od pożywki stosowano do zaszczepienia w drugiej fazie fermentacji. Pożywkę dla drugiej fazy fermentacji dobrano tak, by otrzymywać najwyższe wydajności kwasu cytrynowego. W obu fazach stwierdzono, że zastosowanie czystego tlenu do przewietrzenia pożywki daje lepsze rezultaty niż stosowane normalnie do tego celu powietrze. Można mieć nadzieję, że metody powierzchniowe, przyjęte ogólnie w produkcji kwasu cytrynowego, zostaną w najbliższym czasie wycofane z użycia, jako napewno mniej rentowne od metod głębinowych.

Witaminy i prowitaminy

Do niewielu witamin produkowanych drogą biologiczną należą: B₁, B₁₂ i prowitamina D₂ czyli ergosterol.

Witamina B₂ (57) jest obecnie produkowana przeważnie drogą biologiczną lub też przez wykorzystywanie ubocznych produktów przemysłu fermentacyjnego. Mikroorganizmem stosowanym w praktyce jest grzybek drożdżowy podobny *Eremothecium ashbyii* (53). Jest to pasożyt żyjący na koszyczkach nasion bawełny, który ulega łatwo mutacji w czasie hodowli i traci zdolność syntezy witaminy B₂. Hodowlę prowadzi się podplynowo, pożywka składa się z 1% ekstraktu drożdżowego i 10% melasy jako źródła węglowodanów; w czasie fermentacji, która trwa 3 — 5 dni, pożywka ulega przewietrzaniu. Optymalne pH = 4,5 — 5,6 (5,5 — 6,5 inni), temperaturę utrzymuje się w granicach 27 — 30°C, powstała riboflawina jest wydzielana do pożywki (300—400 γ /ml, niekiedy 1,8 mg/ml) i nagromadza się w masie mycelium. Komórki mycelium zawierają niekiedy tak duże ilości witaminy B₂, że jest ona widoczna pod mikroskopem w formie igiełek lub sferycznych kryształów w wakuolach. Riboflawinę ekstrahuje się z brzezki (po usunięciu mycelium przez odwirowanie lub sączenie) za pomocą absorpcji na ziemi aktywnej. Płyn zawiera jeszcze jakiś termolabilny czynnik, który rozkłada się przez podgrzanie płynu. Dodatnio na wynik fermentacji wpływają ekstrakty: drożdżowy i wyciąg namokowy kukurydzy; cystyna dodana do płynu fermentującego hamuje wzrost mycelium, a zwiększa ilość powstałej witaminy B₂.

Zasadniczym warunkiem powodzenia biologicznej syntezy witaminy B₂ jest możliwie najniższa zawartość żelaza w pożywce. Stosuje się niekiedy usuwanie żelaza (strącanie) za pomocą odczynników organicznych takich, jak dwupirydył, 8-oksychinolina itp.

Szczególnie czułym w stosunku do żelaza drobnoustrojem syntezującym B₂ jest *Candida guilliermondia* i *C. flareri* (55). Te drożdżaki wytwarzają przy niskich koncentracjach żelaza (40 — 60 γ /l) 175 — 567 γ /ml witaminy B₂; w skali półtechnicznej osiągnięto wydajności: 118 γ /ml i 325 γ /ml, używając do hodowli niestery-

lizowaną pożywkę. Zawartość riboflawiny w suchej masie komórkowej *C. guilliermondia* wynosiła 28000 γ /g.

Znany jest również fakt używania *Ashbya gossypii* (381 — 600 γ) przy dodatku WNK do pożywki i *Clostridium acetobutylicum* do syntezy riboflawiny. W tym ostatnim wypadku należy podkreślić, że optimum tworzenia witaminy nie jest zgodne z optymalnymi warunkami fermentacji acetonobutanolowej. Niemniej jednak prowadzone są badania nad wykorzystaniem i wydzieleniem witaminy B₂ z produktów fermentacji acetonobutanolowej. Masa komórkowa *Penicillium*, otrzymywana jako produkt uboczny przy fermentacji (produkcja penicyliny), jest proponowana jako surowiec do ekstrakcji zawartej w niej witaminy B₂.

Z chwilą poznania czynnika przeciwdziałającego anemii złośliwej i stwierdzenia, że należy on do grupy witaminy B, wzrosło zainteresowanie witaminą B₁₂ (wydzieloną w formie krystalicznej). Okazało się, że ten czynnik aktywny wyciągu wątrobowego występuje w świecie mikroorganizmów i stamtąd może być otrzymywany. Witaminę B₁₂ znaleziono w pożywce, na której hodowano *Streptomyces griseus* (54) oraz można ją otrzymać w hodowli *Bacillus megatherium*.

Ergosterol (prowitaminę D₂) otrzymujemy wyłącznie z drożdży piekarnianych lub odpadkowych browarnianych, drogą zmydlenia alkoholowym KOH (48) lub innymi silnymi zasadami (50) i przez następną ekstrakcję przy pomocy organicznych rozpuszczalników. Dobrym źródłem ergosterolu jest też masa komórkowa mycelium *Penicillium notatum*, *P. chrysogenum*, produkt odpadkowy z produkcji penicyliny metodą powierzchniową wzgl. głębinową (51, 52).

Zawartość ergosterolu w suchej masie komórkowej pleśni waha się w granicach 0,96 — 1,1%. Według badań Lederle Laboratories w USA, zawartość ergosterolu w masie pleśni suszonej na powietrzu wynosi 1,5 g na 1 kg.

Można również otrzymywać ergosterol z mycelium pleśni stosowanej do fermentacyjnej produkcji kwasu cytrynowego (*Aspergillus niger*). Surowce pleśniowe są jednak trudniejsze

do przeróbki, niż drożdże piekarniane świeże wzgl. suszone.

Antybiotyki

Odkrycie penicyliny, streptomycyny, chloromycetyny, gramicydyny S i wielu innych antybiotycznie działających substancji, wytwarzanych przez mikroorganizmy, przyczyniło się do wzrostu zainteresowania spotykanymi w przyrodzie drobnoustrojami (57), z których większość jest jeszcze dziś mało poznana. Wykrycie cennych własności leczniczych antybiotyków, wytwarzanych przez pleśnie, promieniowce i bakterie, w latach 40-tych naszego wieku, dało impuls do badań w tym kierunku i przyczyniło się do należytego rozwoju mikrobiologii. Znaczenie badań nad antybiotykami podkreśla wyraźnie porównanie osiągnięć chemoterapii od momentu poznania antybiotyków; rzuca się w oczy wyraźna przewaga tych ostatnich nad syntetycznymi środkami chemoterapeutycznymi. Wyższość antybiotyków polega na ich wybiórczym działaniu na drobnoustroje, które przejawia się w hamowaniu ich wzrostu wzgl. zabijaniu, przy równoczesnym znikomym wpływie na komórki ciała ludzkiego. Spośród licznych poznanych antybiotyków pierwsze miejsce zajmują penicylina i streptomycyna, których produkcja już w 1948 r. wynosiła: 57513 kg penicyliny i 37709 kg streptomycyny.

Szybki rozwój produkcji penicyliny zawdzięczamy metodom selekcjonowania mutantów szczepów podpłynowych *Penicillium chrysogenum* (np. Q176), które dają wysokie wydajności penicyliny. Dużym osiągnięciem w tej dziedzinie jest otrzymanie przez Fostera [Pat. USA 2458495 cyt. z (35)] szczepu *Penicillium chrysogenum* var. *brevisterigmata*, dającego 3000 j/ml pożywki, co odpowiada ca 1,8 mg penicyliny w 1 ml płynu fermentacyjnego. Zastosowanie prekursorów do fermentacji podpłynowej daje możliwość zwiększenia wydajności penicyliny G do ca 90% w stosunku do ogólnej ilości penicylin, powstających przy fermentacji.

Fermentację penicylinową (4,35,60) prowadzi się w skali technicznej przy stosowaniu dużych zamkniętych kadzi fermentacyjnych. W czasie fermentacji w warunkach sterylnych wtłacza się do płynu powietrze, za pomocą kompresorów przez system rur dziurkowanych. Płyn fer-

mentacyjny jest utrzymywany dodatkowo w ruchu za pomocą mieszadła, co ma zapobiec osadzaniu się pleśni. W zależności od pożywki pH fermentacji utrzymuje się w granicach 6,0—8,5; na wielkość wykładnika wodorowego w czasie fermentacji nie wpływa się żadnymi środkami chemicznymi (co było stosowane przy produkcji innych antybiotyków). Zaszczepienie odbywa się za pomocą specjalnie przygotowanej matki (czysta kultura) którą otrzymuje się z zarodników *P. chrysogenum* Q176. Czas fermentacji waha się, w zależności od składu pożywki i stosowanego szczepu, w granicach 2—7 dni.

Istnieją dziś patenty na półciągłe prowadzenie fermentacji penicylinowej, które polegają na odciąganiu części odfermentowanego płynu i następnym dopełnianiu świeżą pożywką (analogia do metody stosowanej w drożdżownictwie). Penicylinę z odfermentowanej pożywki ekstrahuje się za pomocą organicznych rozpuszczalników (octany wyższych alkoholi itp.), po uprzednim oddzieleniu masy komórkowej pleśni za pomocą obrotowych filtrów próżniowych Olivera (60). Droga kilkakrotnych operacji rozpuszczania i ekstrakcji otrzymuje się wodny koncentrat soli sodowej penicyliny, który poddaje się liofilowemu wysuszeniu. Otrzymuje się w ten sposób bezpostaciową żółtą sól sodową penicyliny. Jest ona materiałem wyjściowym do otrzymywania krystalicznej soli sodowej penicyliny (białej). Oczyszczanie penicyliny żółtej polega na oddzieleniu zanieczyszczeń przez zastosowanie metod chromatograficznych. Dla wyraźnego oddzielenia się warstw można poddać zanieczyszczenia sprzęganiu z dwuazowanymi aminami aromatycznymi. Penicylinę oczyszcza się ze względu na trwałość preparatu w okresie przechowywania, a nie ze względów terapeutycznych, wykazano bowiem, że drobna ilość zanieczyszczeń w żółtej penicylinie w niektórych wypadkach potęguje nawet jej aktywność terapeutyczną.

Synteza penicyliny została dokonana, jednak produkt syntetyczny, ze względu na wysoką cenę (20 dol. za 100000 jed. w porównaniu do 4,5 centa za 100000 jed. fermentacyjnych) nie jest wytwarzany. Wiele badań zajmuje się biologiczną syntezą penicyliny, która polega na dodaniu do płynu fermentującego odpowiednich substancji. Wszystkie te syntezy biologiczne zmierzają do otrzymania produktów różniących

się od znanej penicyliny G ($C_9H_{11}O_4SN_2$ — R; R = — $CH_2C_6H_5$) rodnikami podstawionymi na miejscu reszty benzyłowej. Osiągnięto w tej dziedzinie wiele ciekawych wyników i być może otrzymane penicyliny znajdą praktyczne zastosowanie w lecznictwie.

Analogicznie do penicyliny otrzymuje się drugi ważny antybiotyk streptomycynę przez fermentację odpowiednich pożywek za pomocą promieniowca *Actinomyces griseus*, zwanego też *Streptomyces griseus*. Najważniejszym momentem w produkcji streptomycyny jest dobór odpowiedniego szczepu *A. griseus* wytwarzającego streptomycynę A. Wiemy dziś, że niektóre szczepy wytwarzają streptomycynę A (silnie aktywną terapeutycznie) i streptomycynę B, tzw. mannozydostreptomycynę (ca trójkrotnie słabszą od A). Szczepy, które produkują streptomycynę A, wytwarzają enzym mannozydostreptomycynazę, który (przez odszczepienie mannozy ze streptomycyny B) przeprowadza ją w streptomycynę A. Jakość pożywki ma decydujący wpływ na fermentację i ilość wytwarzanej streptomycyny. Najlepsze pożywki stanowią: dodatek ekstraktu mięsnego, drożdżowego i wyciągu namokowego kukurydzy.

Syntetyczne pożywki dają dobre wyniki po dodaniu L-proliny, śladów pierwiastków metalicznych (Zn, Fe, Mn). Fermentację aerobową prowadzi się przy pH pożywki = 6,5—7; w trzecim dniu osiąga się maksimum aktywności antybiotycznej, pH pożywki przesuwają się w kierunku słabej alkaliczności. Antybiotyczna aktywność pożywki jest stosunkowo stabilna (63). W przeciwieństwie do szczepów *Penicillium* u szczepów streptomycynotwórczych nie zachodzi utrata zdolności wytwarzania streptomycyny. Wydajność w hodowlach głębinowych wynosi 250—400 j. S./ml (1 g streptomycyny = 10^6 j.S.). Znane są mutanty *A. griseus*, otrzymane przez działanie promieni ultrafioletowych i X, dające wydajności powyżej 1000 j./ml. W fermentacji aerobowej streptomycyny obserwowano po raz pierwszy zjawisko rozmnażania się aktinofaga, który był powodem zahamowania produkcji na kilku fabrykach. Walka z nim polega na użyciu immunizowanych szczepów *A. griseus* lub na zachowaniu należytych środków ostrożności w operacjach laboratoryjnych i fabrycznych. Wydzielenie streptomycyny z płynu przefermentowanego polega na

absorpcji substancji aktywnej za pomocą węgla aktywnego, po usunięciu mycelium z brzeczek. Węgiel przemywa się alkoholem dla usunięcia zanieczyszczeń, a streptomycynę euluje się zakwaszonym metanolem (np. metanol zakwaszony kw. mrówkowym). Z eulatu strąca się streptomycynę jako pikrynian, który przeprowadza się w chlorowoderek wzgl. siarczan i oczyszcza za pomocą chromatograficznej absorpcji w kolumnach z Al_2O_3 .

Dalsze oczyszczanie zachodzi przy pomocy soli Reinecka itp. Nowsze sposoby oczyszczania streptomycyny (61) polegają na przeprowadzeniu jej w roztwory w organicznych rozpuszczalnikach (streptomycyna normalnie b. trudno ekstrahuje się z roztworów wodnych z powodu istnienia w jej budowie grup hydrofilowych). Do organicznych rozpuszczalników dodaje się „przenośników“, którymi są szeroko stosowane w przemyśle detergenty (kwasy alkylosulfonowe, kw. laurynowy, stearynowy itp.). Przy odpowiednim pH wodnego roztworu streptomycyny można, stosując 5% dodatek „przenośnika“ do rozpuszczalnika (np. alkohol amyłowy + kw. laurynowy, pH = 6,5), wyekstrahować streptomycynę z wody (analogia do oczyszczania penicyliny). Poważnym sukcesem w leczniczym stosowaniu streptomycyny było otrzymanie dwuhydrostreptomycyny przez katalityczne uwodornienie streptomycyny A. Produkt otrzymany jest mniej toksyczny od streptomycyny; stosowany w dawkach po 2 — 3 g dziennie nie wywołuje działania szkodliwego nawet u uczulonych pacjentów. Przykrą stroną tego cennego środka jest łatwość powstawania opornych szczepów mikroorganizmów, na które nie działają nawet b. duże dawki antybiotyku.

Promieniowce należą do ważnej grupy drobnoustrojów, produkujących substancje antybiotyczne (64). Co pewien czas pojawiają się w prasie fachowej informacje o wyodrębnieniu spośród nich nowych substancji antybiotycznych. Jedynym antybiotykiem, którego synteza na skalę techniczną została dokonana jest chloromycetyna (62). Substancja ta została wydzielona z pożywki, na której hodowano *Streptomyces venezuelae*. Wobec powodzenia metody syntetycznej, produkcja metodą fermentacyjną zostanie prawdopodobnie zaniechana. Jest to jeden z nielicznych antybiotyków czynnych przeciw wirusom i rickettsia. Wadą jego jest wąski

zakres antybiotycznego działania, tylko przeciwko niewielkiej ilości drobnoustrojów.

Do tej samej grupy należy antybiotyk, wydzielony w hodowli *Actinomyces aureofaciens*, aureomycyna. Ma ona także własności rickettsia i wirusostatyczne, przewyższa jednak chloromycetynę tym, że jest czynna przeciw szeregowi innych drobnoustrojów chorobotwórczych. Budowa chemiczna tej substancji nie jest jeszcze poznana, wiemy tylko, że składa się ona z C, H, N, O i zawiera w swej budowie chlor niejonowy (ciężar molekularny 508). Aureomycyna jest obecnie produkowana dla celów doświadczalnych metodą fermentacyjną, na pożywkach z dodatkiem wyciągu namokowego kukurydzy.

Z nowych antybiotyków, wytwarzanych przez grzybki promieniowce, należy wymienić neomycynę A, otrzymaną z hodowli kultur *Actinomyces fradiae* i borrelidynę wytwarzaną przez *Actinomyces rochei*.

Ten ostatni antybiotyk ma bardzo wąski zakres działania antybiotycznego, jest jednak ciekawy z tego względu, że użyty łącznie z penicyliną potęguje jej działanie przeciw krętkom (*spirochettae*). Poznano tylko wzór sumaryczny borrelidyny $C_{28}H_{43}NO_6$ i stwierdzono, że jest ona kwasem organicznym.

Osobną grupę stanowią antybiotyki typu polipeptydów: subtilina (8, 59) i bacitracina (58), otrzymywane przez ekstrakcję masy komórkowej drobnoustrojów *Bacillus subtilis* B-543 (NRRL) i *B. subtilis* Tracy; polimyksyny A, B, C, D, E z *B. polymyxa*; enniantina (67, 66) otrzymana z *Fusarium orthoceras* var. *enniatum* lub *F. lateritium*; tyrotrycyna (65) oraz gramicydyna S (61). Antybiotyki te nie są jeszcze produkowane na dużą skalę, gdyż są one stosunkowo toksyczne i mają ograniczone zastosowanie do leczenia zewnętrznego, w chirurgii i ginekologii.

W ZSRR produkowana jest gramicydyna S, która jest pentapeptydem zbudowanym z pięciu aminokwasów: walina, ornityna, leucyna, fenyloalanina i prolina. Jak wykazały badania uczonych radzieckich, warunkiem czynności antybiotyku polipeptydowego jest cykliczność jego budowy. Syntezowano bowiem pentapeptyd z aminokwasów, wchodzących w skład gramicydyny S, z zachowaniem identycznej konfiguracji optycznej naturalnego produktu, jednak okazał on się ca 2000 razy mniej aktywnym od

naturalnej gramicydyny S. Różnicę aktywności preparatu syntetycznego tłumaczy się tym, że nie posiada on łańcucha polipeptydowego zamkniętego w układ cykliczny, jak to ma miejsce w produkcie naturalnym. W skład budowy gramicydyny S wchodzi cztery aminokwasy o budowie najczęściej występującej w przyrodzie (L-konfiguracji) oraz jeden o D-konfiguracji (D-fenylalanina) normalnie nie spotykanej w przyrodzie.

Rozwój mikrobiologii przemysłowej od chwili poznania substancji antybiotycznych kroczy naprzód milowymi krokami. Literatura fachowa przynosi stale coraz więcej materiału doświadczonego. Niniejszy artykuł nie rości pretensji do wyczerpującego omówienia zagadnień, mam jednak nadzieję, że spełni swą rolę ogólnego poinformowania czytelników o postępach w tej dziedzinie.

S u m m a r y

The development of microbiology and pharmaceutical industry as applied to a microorganisms mutation, vitamins and antibiotics production are given.

L i t e r a t u r a

1. W. Franke *Die Chemie* 56 (1943) 55—60, 71—75.
2. Oparte częściowo na R. Norris Shreve „The Chemical Proces Industries“ wyd. 1945 r. str. 645.
3. Oparte częściowo na Smis, Obold „Promiszlennaja mikrobiologija“ Snahtechizdat Moskwa 1933 r.
4. J. J. Stefaniak, F. B. Gailey, C. S. Brown, J. J. Johnson *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 666.
5. British Intelligence Objectives Sub-committee Final Report No. 5 item No. 22.
6. Combined Intelligence Obj. Sub-committee CIOS Targent No. 22/1(j).
7. Lemese, Sohns, Corman, Blom, van Lanen, Langlykke *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 100—103.
8. Garibaldi, Feeney *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 432—435.
9. ref. w *Przemysle Chem* 4 (1948) 241.
10. ref. w *Manuf. Chem.* 18 (1947) 361.
11. T. Korzybski *Przemysł Chem.* 27-IV (1948) 149—157.
12. Inż. A. O. Sznajdman „Proizvodstvo Syntet. Askorbinowej Kisloty“ Piszczeprozdat Moskwa 1948 str. 96.
13. ref. *Manuf. Chem.* 18 (1947) 277.
14. A. B. Mindler *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 211—15.
15. E. O. Karow, S. A. Waksman *Ind. Eng. Chem.* 39 (1947) 821.
16. O. Winge *Wschr. f. Brauerei* 34 (1948).
17. O. Winge, Lausten; *Compt. rend. trav. Lab. Carlsberg* 22 (1938).
18. O. Winge, Lausten; *ibid.* 23 (1939).
19. Hans v. Euler ref. C. II. (1942) 668—9.
- 17a. J. R. Loofbourow, S. C. M. Dwyer *Nature* 145 (1940) 185.
20. J. R. Loofbourow, M. E. Englert, M. C. Dwyer *ibid.* 148 (1941) 113—4.
21. E. S. Cook, A. G. Cronin *ibid.* 150 (1942) 93—4.
22. J. R. Loofbourow, A. M. Webb, D. G. Loofbourow, H. Sirce *ibid.* 149 (1942) 328—9.
23. N. Stadniczenko *Bull. Acad. sci de Leningrad ZSSR* 5 (1943) 669—84.

19. R. Bauch Wschr. f. Brauerei 59 (1941) 1—7; 9—11.
R. Bauch Naturwiss. 29 (1941) 687—8 ref. C. I. (1942) 882
R. Bauch ibid. 30 (1943) 420—1 ref. C. II. (1942) 1467—8.
20. E. Gordon Young, R. B. Campembel Can. J. Research 25B (1947) 37—48 ref. C. A. 41 (1947) 3043.
21. Stahmann i Stauffer Science 106 (1947) 2741 p-35 ref. Man. Chem.
22. W. H. Stark, P. Kolechow, L. A. Smith, H. C. Blankmeyer „Chemie“ 4 (1948) 5—6 ref. na międzynarodowy zjazd mikrobiologii w Kodani.
23. N. M. Erb, F. Hildebrandt Ind. Eng. Chem. 38 (1946) 792—4.
24. L. A. Enderkofler, G. M. Severson, K. Goering Ind. Eng. Chem. 38 (1946) 980—5.
25. E. H. Lemese, V. E. Sohns, J. Corman, R. H. Blom, J. M. van Lanen, A. F. Langlykke Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 100—3.
26. M. C. Johnson, E. E. Harris J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 2961—3.
27. E. E. Hanis, G. I. Hajny, Marta L. Hannan, S. Rogers Ind. Eng. Chem. 38 (1946) 896—904.
- 28a. B. Koshland jr. F. H. Westheimer J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 1139.
b. S. Weinhouse, R. Millington ibid. 69 (1947) 3089.
c. Hevesy, Nielsen ref. w C. I. (1938) 2575.
d. „The Use of Isotopes in Biology and Medicine“ wyd. 1949 r. 209—242.
29. Z. Eckstein „Fermentacja drożdżowa i biologiczna synteza białka“ T. III. „Chemia i Technika“ str. 263—361.
30. M. B. Floro i współprac. Proc. Brit. West. Indies Sugar Technol. 13 (1947) 38—53 ref. C. A. 42 (1948) 3903.
31. P. S. Kiny, W. H. Peterson Arch. Biochem. 14 (1947) 105—115 ref. C. A. 42 (1948) 3904.
32. Z. Eckstein „Rozwój biologicznej syntezy tłuszczu“ Przem. Spożywczy 7—8 (1948) 176—181.
33. L. Enebo, L. G. Anderson, H. Lundin Arch. Biochem. 11 (1946) 383—395 ref. C. A. 41 (1947) 1726.
34. R. H. Leonard, W. H. Peterson, G. J. Ritter Ind. Eng. Chem. 39 (1947) 1443—5.
35. S. B. Lee Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 1868—1879.
36. Kinichiro Sakaguchi, Kisetu Ohara, Sumihiko Kobayashi ref. C. II (1940) 71.
37. W. H. Stark, S. L. Adams, P. Kolechow Chemie 4 (1948) 28 ref. na Kongres międzynarodowy w Kodani.
38. E. R. Kooi, E. I. Fulmer, L. A. Underkofler Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 1440.
39. G. G. Freeman, R. J. Morrison J. Soc. Chem. Ind. 66 (1947) 216—221 ref. C. A. (1947).
40. R. H. Blom, D. L. Reed, A. Efron, G. C. Mustenas Ind. Eng. Chem. 37 (1945) 865.
41. British Intelligence Objectives Sub-committee, Final Report No. 6 Item. No. 22.
42. Joint Intelligence Objectives Agency Fiat Final Report No. 499.
43. Chem. Ind. 60 (1947) 440 refer, Manufacturing Chemist 18 (1947) 361.
R. H. Leonard, W. H. Peterson, M. J. Johnson Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 57.
44. ZSRR Pat. 67563 cytowane z (35).
45. J. Hawranek „Chemickie Zvesti“ 9—10 (1947) 322—6.
46. P. Wells, J. Stubbs, L. Lockwood, E. Rol Ind. Eng. Chem. 29 (1937) 1985.
47. J. Kovats Przem. Chemiczny 2 (1946) 122—8.
48. B. I. O. S. 766.
49. B. I. O. S. 1404.
50. Z. Eckstein Przem. Chemiczny 4 (1948) 169—172.
51. K. L. Prowolotkaja, E. P. Skorobogatowa Biochimia 12 (1947) 268.
52. K. Savard, G. A. Grant Science 104 (1946) 459.
53. Merc & Co Pat. Ang. 593027.
Rhone Poulenc Pat. Fr. 594015.
Pat. Jap. 162163 (ref. C. A. 43 (1949) 1917).
54. E. L. Rickes, N. G. Brink, F. R. Koniuszy, T. R. Wood, K. Folkers Science 108 (1948) 634. Ind. Eng. Chem.
55. H. Levine, J. E. Oyaas, L. Wasserman, J. C. Hoogerheide, R. M. Stern. Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 1665—8.
56. E. M. Dykanskaja Mikrobiologia XIX (1950) 260—74.
57. G. F. Gauze Usp. Sow. Biol. XXIX (1950) 263—72.
58. B. Johnson, H. Anker, J. Scudi, J. Goldberg Manuf. Chem. 18 (1947) 307—9. F. L. Malenay, B. Johnson ibid 18 (1947) 309—12.
59. Manuf. Chem. 18 (1947) 277, ibid. 19 (1948) 29.
60. R. D. Petty Chem. Ind. 66 (1950) 184—8.
61. G. F. Gauze Mikrobiologia XIX (1950) 79—91.
62. Z. Eck. ref. w Przem. Chemicznym 3 (1948) 188. ibid 9 (1949) 512.
63. J. Büchi Pharm. Acta Helv. 22 (1947) 337—52.
64. S. A. Waksman Manuf. Chem. 18 (1947) 343—4.
65. H. Lehman Sch. Ap. Ztg. 85 (1947) 1035.
66. A. H. Cook, T. H. Farmer, M. S. Lacey Nature 160 (1947) 31 ref. Chimia 4 (1948) 20.
67. E. Gaeumann, St. Roth, L. Ettlinger, Pl. A. Plattner, U. Nager Experientia 3 (1947) 262—3 ref. Chimia 1/9 (1947) 186.

Znaczenie nośnika dla konstrukcji i wytwórczości katalizatorów

A. Krause

Komunikat 80 1) Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego

Streszczenie

Jony kobaltowe działają bardzo słabo przy peroksydatywnym utlenianiu (odbarwianiu) indygokarminu. Podobnie zachowuje się suchy $\text{Zn}/\text{OH}/2$. Natomiast jony Co^{2+} ułożone na $\text{Zn}/\text{OH}/2$ — gelu jako nośniku stają się bardzo aktywne, co wyraża się w wybitnym przyspieszeniu reakcji katalitycznego utleniania indygokarminu. Większe stężenie wody utlenionej, jak również większa ilość nośnika wzmacnia czynność katalityczną jonów Co^{2+} . Stwierdzono, że w tych warunkach nawet ilość 10^{-9}g Co^{2+} jest katalitycznie czynna i to w rozcieńczeniu 1 : 18 miliardów. Mechanizm reakcji

przedstawiono za pomocą rodnikowego cynkanu kobaltowego, który stwarza nieprzerwany łańcuch reakcji katalicznej z udziałem rodników HO i HO_2 . Stosując tę samą ilość katalizatora można odbarwić wielokrotnie (właściwie nieograniczone) porcje indygokarminu.

Na konferencji katalitycznej, która odbyła się w Warszawie w dniach 21 i 22 kwietnia 1950 r., w wygłaszanych referatach i związanej z nimi dyskusji dość często wyłaniało się zagad-

nienie, którego doniosłość należy szczególnie podkreślić. Chodzi o sprawę nośników i ich znaczenie oraz zadanie, jakie spełniają one, jako integralna część katalizatorów złożonych. Słusznie wysunięto, jako jeden z postulatów dyskusyjnych, konieczność poszukiwania odpowiednich nośników dla katalizatorów przemysłowych. Nośniki mogą być zarówno substancjami naturalnymi jak i związkami syntetycznymi.

Katalizatory — poza nielicznymi wyjątkami — mają skład złożony. Dotyczy to zarówno biokatalizatorów jak i katalizatorów nieorganicznych. Sądzę, że konstrukcja każdego katalizatora, poczynając od układów koloidalnych, a kończąc na katalizatorach — kontaktach, jest zasadniczo podobna. Przy obserwacji dowolnego fermentu czyli enzymu, zaznacza się jego czynność właściwa, o ile jego zespołowy skład nie ulegnie zniszczeniu. Każdy ferment składa się bowiem z grupy czynnej (prostetycznej) i odpowiedniego nośnika białkowego (apofermentu), na którym grupa prostetyczna jest ulokowana. Zarówno grupa prostetyczna, jak i sam nośnik, działają z osobna bez porównania słabiej lub w ogóle nie są czynne. Wiadomo, że np. ferment katalaza bardzo silnie rozkłada wodę utlenioną, natomiast jej grupa prostetyczna, mianowicie hematyna działa stosunkowo słabo, jak to wynika z tabeli 1, w której uwzględniono również niektóre fermenty nieorganiczne typu katalazy, zawierające żelazo ²⁾.

T a b e l a 1
Rozkład wody utlenionej

1 gramoatom Fe zawarty w hematynie rozkłada w 1 sek.	0,01 moli H ₂ O ₂
1 gramoatom Fe zawarty w fermentie katalazy rozkłada w 1 sek.	13000 moli H ₂ O ₂
1 gramoatom Fe zawarty w wodorotlenku żelazowym rozkłada w 1 sek.	0,006 moli H ₂ O ₂
1 gramoatom Fe zawarty w superfermentie nieorganicznym (wodorotlenku żelazowym, miedziowym i kobaltowym) rozkłada w 1 sek. (A. Krause i J. Kajewski)	16000 moli H ₂ O ₂

Katalizatory przemysłowe podlegają również tej regule. W metodzie Fischera i Tropscha np. stosuje się katalizatory złożone, w skład których wchodzi różne tlenki metali w łączności z odpowiednim nośnikiem ³⁾. Spośród naturalnych substancji nośnikowych proponuje się często do tego celu montmorylonit lub inne złożo-

ne krzemiany. Nie każdy nośnik spełnia oczywiście swe zadanie. Powinien on być odpowiednio dobrany w zależności od tych pierwiastków, które są na nim ulokowane. Chodzi o zespołowy dobór poszczególnych składników (pierwiastków katalizatora). Wreszcie i sam katalizator powinien być dostrojony do substratu, który pod wpływem katalizatora ulega przeróbce chemicznej. O doborze nośnika i pierwiastków z nim związanych czyli o konstrukcji katalizatora w całości mogą zdecydować jedynie badania eksperymentalne. Oczywiście doświadczony eksperymentator, który poznał już dużo zespołów katalizatorów, potrafi w pewnym stopniu przesądzić wybór nośnika i substancji towarzyszących, lecz tylko w pewnym stopniu, ponieważ sprawność katalizatora zespołowego nie tylko zależy od rodzaju składników i od ich stosunku ilościowego, lecz również od jego specyficznych własności chemicznych i fizycznych. Sprawa ta komplikuje się ze wzrastającą liczbą poszczególnych składników, które mogą niekiedy wzajemnie przeszkadzać sobie w działaniu i niweczyć działanie katalizatora zespołowego. Praca konstruktora katalizatorów przypomina pracę konstruktora skomplikowanych przyrządów zegarowych, w których każda część powinna być precyzyjnie i pomysłowo dopasowana. Sprawa ta była już po części omawiana na łamach tego pisma ⁴⁾, dokładny zaś jej obraz postaram się przedstawić w oddzielnym artykule pt. „Socjologia pierwiastków“.

Skład chemiczny (jakościowy i ilościowy) katalizatora nie daje zadowalającego obrazu jego sprawności i przydatności. Najcharakterystyczniejszą cechą katalizatora stałego jest jego struktura chemiczna i krystalograficzna, zwłaszcza struktura powierzchni. Niestety nieorganicy nie przywykli jeszcze do precyzowania wzorów strukturalnych w tym stopniu co organicy. Nie mówimy o węglowodanach lub białkach bez podania ich budowy cząsteczkowej, nawet gdyby ich struktura rentgenograficzna była bezpostaciowa. Każdy chemik zdaje sobie sprawę z tego, jakie znaczenie ma np. białko specyficzne w budowie fermentów, które zawdzięczają swe własności specyficzne i selektywne właśnie tym okolicznościom. Podobnie przedstawia się sprawa nośników nieorganicznych, które często bywają związkami makrocząsteczkowymi. Dotyczy to nie tylko takich nośników jak skomplikowane krzemiany, lecz również napozór prostych

związków jak tlenki i wodorotlenki metali. Wśród ostatnich znajdują się też rentgeno-bezpostaciowe gele o bardzo zawiłej strukturze cząsteczkowej, której nie podobna bagatelizować pod kątem widzenia układu fizycznego: tlenek metalu/woda⁵⁾). Uwodnione tlenki stanowią znowu inne zagadnienie, które sprowadza się ostatecznie do rozstrzygnięcia, czy zawarta w tych układach woda jest związana fizycznie czy też chemicznie. W ostatnim przypadku mogłyby występować grupy OH lub ołowe, albo też cząsteczki H_2O związane w sposób kompleksowy⁵⁾). Można by zatem przyjąć, że bezwodne tlenki są bez porównania prostsze i przedstawiają się jako fazy nieskomplikowane o określonej budowie. Nie należy zapominać, że mogą istnieć różne odmiany krystalograficzne tego samego tlenku metalu, jak np. γ — Al_2O_3 (regularny) i α — Al_2O_3 (romboedryczno - heksagonalny). Ten ostatni stanowi odmianę trwalszą, tworzącą się w wyższej temperaturze. Nawet w przypadku, gdy mamy do czynienia z jedną określoną odmianą krystalograficzną, nie można być pewnym, że każdy α — Al_2O_3 jest identyczny. Abstrahując od ewentualnie zawartych w nim zanieczyszczeń, należy przede wszystkim uwzględnić jego strukturę fizyczną, zwłaszcza jego stan rozdrobnienia. Nie ulega wątpliwości, że wielkość powierzchni wewnętrznej i zewnętrznej wpływa poważnie na ogólną strukturę nośnika. Zimna obróbka, np. gwałtowne rozcieranie materiału, może wywołać subtelne rysy (kanaliki) w obrębie mononów danej substancji, co jest równoznaczne ze zwiększeniem powierzchni wewnętrznej⁶⁾). Tak przygotowany materiał można by w razie potrzeby sprasować na pastylki lub granulki, co nie wpływałoby ujemnie na wielkość powierzchni zewnętrznej. Nie zawsze jednak takie rozdrabnianie prowadzi do celu. Może powstać dobry sorbent, lecz lichy katalizator, o ile przez ten zabieg nie potrafimy stworzyć odpowiednich elementów strukturalnych (rodników) dla inicjowania reakcji katalitycznych. Niekiedy cel ten osiąga się skuteczniej przez stosunkowo niewielkie uszkodzenie pewnych miejsc powierzchni, aniżeli przez gwałtowne rozdrabnianie całej substancji, które w pewnych okolicznościach może zniszczyć owe elementy strukturalne. Niekiedy zdarza się, że rodniki potrzebne dla zapoczątkowania reakcji katalitycznej powstają na nośniku dopiero po ułożeniu na nim składników obcych. Takie

przypadki wydają się dość częste i mają miejsce, gdy pewne jony są adsorbowane na nośniku. Tego rodzaju zespołowe katalizatory odznaczają się — o ile ich składniki są odpowiednio dobrane — niebywałą aktywnością katalityczną. W niniejszej pracy opisałem pewien przykład, który dotyczy działania katalitycznego jonu Co^{++} w łączności z nośnikiem $Zn(OH)_2$. Katalizator ten, jakkolwiek nie należy do szeregu katalizatorów przemysłowych, reprezentuje jednak układ na tyle prosty, że przykład ten zdoła przekonać czytelnika o doniosłym znaczeniu i roli nośnika jako części składowej katalizatora.

Doświadczenia wykonane z tym katalizatorem są tak łatwe, że wprowadzają do tych zagadnień również tych chemików, którzy bezpośrednio mają mało styczności z samą katalizacją.

Wspomniany katalizator jest katalizatorem oksydacyjnym, ściśle biorąc peroksydatywnym i działa w układzie niejednorodnym, podobnie jak kontakty. Jako substrat (podłoże) stosowaliśmy wodny roztwór indygokarminu. Dla wykonania poniżej opisanych doświadczeń potrzebne są następujące odczynniki:

1) 30 cm^3 roztworu wodnego indygokarminu (= 10 mg barwnika),

2) 150 cm^3 roztworu wodnego H_2O_2 (0,6%-owego, w niektórych przypadkach 3%-owego),

3) 0,1 g względnie 0,5 g wodorotlenku cynku powietrznie-suchego. $Zn(OH)_2$ otrzymany był przez strącenie z roztworu $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (10 g w 400 cm^3) ługiem sodowym (małym niedomiarem) w 20°C. Po przemyciu galaretowatego osadu do zaniku jonów SO_4^{--} , suszono go w eksykatorze próżniowym nad technicznym NaOH. Powietrznie-suchy $Zn(OH)_2$ był rentgenograficznie bezpostaciowy, zawierał 29,6% H_2O . Próba z $BaCl_2$ nie wykazała obecności SO_4^{--} .

4) jony kobaltawe stosowano w postaci wodnego roztworu azotanu kobaltawego, zawierającego potrzebną ilość gramojonów Co^{++} w 1 cm^3 .

Doświadczenia były następujące: roztwór wodny indygokarminu (30 cm^3) pod wpływem H_2O_2 (150 cm^3) odbarwia się w 37° bardzo powoli. Po dodaniu do takiego roztworu powietrznie-suchego $Zn(OH)_2$, nie obserwujemy nadzwyczajnego wpływu na przyspieszenie reakcji

odbarwienia indygokarminu. Również jony Co^{++} , dodane do roztworu indygokarminu + H_2O_2 , wpływają na szybkość odbarwienia w sposób nieznaczny. Natomiast jony Co^{++} znajdujące się na nośniku $\text{Zn}(\text{OH})_2$, działają zdumiewająco energicznie, a czas odbarwienia indygokarminu wynosi zaledwie kilka minut. Aby to osiągnąć 0,1 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$ powietrznie-suchego zadano w kolbce Erlenmeyera 1 cm^3 roztworu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ($= 10^{-3}\text{g Co}^{++}$) i pozostawiono przez 15 minut. Następnie dodano 30 cm^3 roz-

tworu indygokarminu ($= 10\text{ mg barwnika}$) i 150 cm^3 wody utlenionej 0,6%-owej (37°); całość zmieszano i pozostawiono do ukończenia doświadczenia w termostacie (37°). Gdy zamiast 0,6%-owej użyć wody utlenionej 3%-owej, działanie jonu Co^{++} na nośniku jest jeszcze silniejsze, podczas gdy próba kontrolna (próba ślepa składająca się jedynie z H_2O_2 + indygokarmin bez katalizatora) odznacza się znaczną trwałością zarówno przy H_2O_2 0,6% jak i 3%-owej.

T a b e l a 2
Katalityczne odbarwienie indygokarminu

30 cm^3 roztworu wodnego indygokarminu ($= 10\text{ mg barwnika}$) + 150 cm^3 H_2O_2 (0,6%-owa lub 3%-owa) + katalizator jak niżej.
t. = 37°C .

L. p.	Użyty katalizator	Czas odbarwienia indygokarminu	
		w obecności 0,6% H_2O_2	w obecności 3% H_2O_2
1	bez katalizatora (próba kontrolna)	1500 minut	480 minut
2	0,1 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$	420 „	120 „
3	10^{-3}g Co^{++}	540 „	280 „
4	0,1 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$ + 10^{-3}g Co^{++}	15 „	5 „

Nadzwyczajna czynność katalityczna jonu kobaltowego w stężeniu 10^{-3}g skłoniła nas do wykonania doświadczeń dodatkowych, mają-

cych na celu znalezienie dolnej granicy czynnego stężenia tego jonu. Wyniki tych pomiarów podano w tablicy 3.

T a b e l a 3

Katalityczne odbarwienie indygokarminu wobec śladów Co^{++} , — 3% H_2O_2 , dalsze szczegóły jak w tabeli 2. Stan zabarwienia indygokarminu podano w %.

Czas w min.	0,1 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$ + Co^{++} jak niżej					0,1 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bez Co^{++}	bez katalizatora
	+ 10^{-6}g Co^{++}	+ 10^{-7}g Co^{++}	+ 10^{-8}g Co^{++}	+ 10^{-9}g Co^{++}	+ 10^{-10}g Co^{++}		
0	100%	100	100	100	100	100	100
15	40	45	50	52	55	55	90
30	20	25	25	28	30	30	85
60	5	8	10	10	10	10	65

Z zestawienia tego wynika, że jeszcze 10^{-8}g Co^{++} działa przyspieszająco na peroksydacyjne utlenianie (odwodornianie) indygokarminu i to w rozcieńczeniu 1 : 18 miliardów. W wielu podobnych przypadkach stwierdziliśmy, przy sposobności badania innych nośników z inny-

mi pierwiastkami występującymi w śladach, że przy użyciu większej ilości nośnika to samo stężenie pierwiastka działa korzystniej, co skonstatowano również w bieżącym układzie, jakkolwiek w niewielkim stopniu (tablica 4).

T a b e l a 4

Katalityczne odbarwienie indygokarminu w zależności od ilości nośnika Zn(OH)_2 ; 0,6% H_2O_2 , dalsze szczegóły jak w tablicy 2. Stan zabarwienia indygokarminu podano w %.

Czas w min.	0,1 g Zn(OH)_2		0,5 g Zn(OH)_2	
	+10 ⁻⁵ g Co ⁺⁺	+10 ⁻⁶ g Co ⁺⁺	+10 ⁻⁵ g Co ⁺⁺	+10 ⁻⁶ g Co ⁺⁺
0	100%	100	100	100
15	55	65	40	55
30	35	55	25	40
60	15	30	10	20

Korzystny wpływ większej ilości nośnika, czyli większej jego powierzchni, tłumaczy się tym, że większe rozcieńczenie jonów zapewnia im większe pole działania, co wpływa zapewne na podwyższenie ich współczynnika aktywności. Wyniki przedstawione w tablicach 1 — 4 dowodzą niewątpliwie, że nasz katalizator ze-społowy $\text{Zn(OH)}_2/\text{Co}^{++}$ jest doskonałym katalizatorem oksydacyjnym. Ma on wszelkie cechy normalnego katalizatora, działającego w układzie niejednorodnym, w czym upodabnia się do katalizatorów-kontaktów. Można z jego pomocą kolejno odbarwiać wielokrotne porcje indygokarminu, to znaczy że ta sama dawka ka-

talizatora może przerobić zasadniczo nieograniczone ilości substratu (indygokarminu). Jest to najistotniejsza cecha prawdziwego katalizatora. Mamy więc do czynienia z łańcuchem reakcji powtarzającej się jakby w rytmie wahadłowym, któremu towarzyszy swoisty rezonans elektronowy. Doświadczenia te należy wykonywać w ten sposób, że po pierwszym odbarwieniu indygokarminu zasila się natychmiast bezbarwny roztwór nową jego porcją (10 mg), rozpuszczoną w niewielkiej ilości wody (w 1 cm³) tak, aby o ile możności nie zwiększać ogólnej objętości (180 cm³).

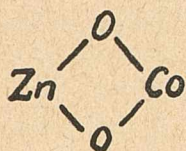
T a b e l a 5

Wielokrotne odbarwienie indygokarminu wobec jednorazowej dawki katalizatora (0,1g Zn(OH)_2 + 1 mg Co⁺⁺). Dalsze szczegóły jak w tabl. 2.

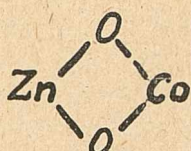
	przy początkowym stężeniu H_2O_2		przy wielokrotnym uzupełnianiu H_2O_2 ok. 3%
	0,6% H_2O_2	3% H_2O_2	
Pierwsza porcja indygokarminu odbarwiła się w	13 min.	5 min.	13 min.
druga „	14 „	5 „	7 „
trzecia „	14 „	6 „	6 „
czwarta „	17 „	6 „	5 „
piąta „	18 „	7 „	5 „
szósta „	20 „	7 „	4,5 „
siódma „	25 „	8 „	4,5 „
ósma „	45 „	8 „	4,5 „

Jak wynika z tablicy 5, reakcja odbarwiania indygokarminu, przy wielokrotnym zasilaniu barwnikiem, odbywa się bez przeszkód, choć szybkość jej stopniowo maleje. Tłumaczy się to tym, że powoli wyczerpuje się obecna w roztworze woda utleniona, której początkowe stężenie wynosiło 0,6%. Jeśli jednak początkowe stężenie H_2O_2 wynosi 3%, szybkość reakcji w kolejnym odbarwianiu indygokarminu maleje w mniejszym stopniu. Gdy wreszcie po każdorazowym odbarwieniu, pozostały bezbarwny roztwór nie tylko zasilic nową porcją indygokarminu (10 mg w 1 cm^3), lecz również nową porcją wody utlenionej (ok. 5 cm^3 H_2O_2 /75%), szybkość reakcji w poszczególnych etapach zwiększa się nawet. Badano również adsorpcję indygokarminu przez $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Wynosi ona w tych warunkach około 30% (czyli stan zabarwienia 70%) po ustaleniu się równowagi w 37° i nie zmienia się nawet w czasie najdłużej trwających doświadczeń.

W działaniu katalitycznym jonów Co^{++} uderza jeden znamieny fakt. Działają one słabo w roztworze wodnym, natomiast ulokowane na nośniku $\text{Zn}(\text{OH})_2$ odznaczają się niebywałą aktywnością. Właściwie powinno być przeciwnie, gdyż w roztworze wodnym większe jest zarówno rozcieńczenie jonów jak i ich ruchliwość, niż w stanie zaadsorbowanym na powierzchni nośnika. Pozorną tę sprzeczność tłumaczymy tym, że podczas adsorpcji jony zostają raptownie „uwięzione” na nośniku wskutek wytworzenia się pola elektrostatycznego, czy też innego działania sił. Nieunikniona jest przy tym silna deformacja jonów i ogólne przetasowanie elektronów, pod wpływem oddziaływania poszczególnych jednostek chemicznych, z których zbudowany jest rodnikowy gel-nośnik. Mogą też powstawać związki nośnika i jonów o strukturze zaledwie zapoczątkowanej (nie wykształconej lub nie zorganizowanej definitywnie) czyli rodniko-podobnej. W danym przypadku chodzi o nietrwały cynkan kobaltawy, którego wzór fragmentaryczny można napisać w sposób następujący:



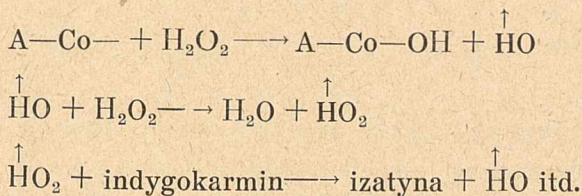
Trwały cynkon kobaltu
(nieczynny)



Rodnikowy (nietrwały)
cynkan kobaltu (katalizator)

Rodnik $\text{A}-\text{Co}$ —jest zdolny do aktywowania wody utlenionej, w wyniku czego powstaje rodnik HO . Ten z kolei działa na drugą cząsteczkę H_2O_2 , skąd powstaje rodnik HO_2 , który działa utleniająco (odwodorniająco) na indygokarmin i zamienia się w rodnik HO . Reakcja może się więc stale powtarzać, co też istotnie stwierdzono eksperymentalnie w opisanych badaniach:

łańcuch reakcji



W badaniach powyższych brała udział Stefania Basińska.

S u m m a r y

The combined catalyst composed of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (gel) as carrier and of the Co^{++} ion located (adsorbed) on it has been investigated. The Co^{++} ions act very slightly in the peroxidic oxidation (decoloration) of indigocarmine. The dry $\text{Zn}(\text{OH})_2$ behaves similarly. However the Co^{++} ions located on the carrier $\text{Zn}(\text{OH})_2$ become very active and accelerate very distinctly the reaction of catalytic oxidization of indigocarmine. A greater concentration of hydrogen peroxide and a greater amount of the carrier increase the catalytic ability of the Co^{++} ions. It was stated that in these conditions even as little as 10⁻⁸g Co^{++} in such dilution as 1:18 milliards is catalytically active. The mechanism of the reaction is presented by means of the radical cobaltous zincate creating an uninterrupted chain of catalytic reaction, in which the radicals HO and HO_2 also take part (see equations). With the same amount of the catalyst multiple (practically indefinite) portions of indigocarmine can be decolorated.

Literatura

1. Por. poprzednie komunikaty: A. Krause i St. Kołaczkowski, Własności katalityczne wód mineralnych, Polski Tygodnik Lekarski nr. 51, 1548 (1950); A. Krause, W. Gabryel i B. Borkowski, Reakcja benzydynowa niektórych bezpostaciowych wodorotlenków żelazowych i ich produktów odwadniania, Roczniki Chemii (w druku); A. Krause, Własności katalityczne nawozów sztucznych, P. A. U. (w druku).
2. A. Krause i D. Kaniowska, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1936 (1936); A. Krause, Rozpr. Wydz. Lek. P. A. U. Ser. I, 10, Nr. 7, str. 247 (1949); A. Krause i J. Kajewski, patrz Wszechświat nr. 1, 5 (1950); J. Kajewski, Rozprawa doktorska, Poznań 1950.
3. Por. np. Standard Oil Developm. Co. (Alexis Voorhies), pat. franc. 918720 (1947); M. W. Kellogg Co., pat. franc. 924909 (1947).
4. A. Krause, St. Kotkowski i St. Karolewicz, Przemysł Chem. nr. 1, 25 (1950).
5. A. Krause, Kolloid Ztschr. 72, 18 (1935).
6. A. Krause i E. Tundak, Ztschr. anorg. Chem. 235, 295 (1938).

Normalizacja beczek drewnianych dla krajowego przemysłu chemicznego

J. Świderski

Pomorskie Zakłady Przemysłu Drzewnego

Przed opracowaniem projektu norm na beczki drewniane do ciał sypkich zebrano materiał z szeregu zakładów przemysłu chemicznego dla zapoznania się z rodzajami stosowanych beczek i techniką pakowania.

Wyniki obserwacji i koncepcję sposobu znornalizowania beczek drewnianych omówiono w niniejszym artykule i powinny one posłużyć jako podstawa do szerszej dyskusji fachowców na ten bardzo aktualny temat.

Roczne zapotrzebowanie beczek dla przemysłu chemicznego

Ogólne zapotrzebowanie roczne beczek dla przemysłu chemicznego w Polsce wynosi parę set tysięcy sztuk (pojemności od 40 do 400 l).

Sprawa terminowego pokrycia tego zapotrzebowania stanowi problem pierwszorzędnej wagi, gdyż beczka drewniana jest opakowaniem bardzo wygodnym dla magazynowania i transportu, a w bardzo wielu przypadkach drewno nie da się zastąpić innym materiałem. Podamy tu kilka przykładów.

Azotan baru i chlorek baru reagują chemicznie z żelazem, a stosowanie worków jest niemożliwe ze względu na bardzo wysoki ciężar nasypowy (1,92). Siarczan miedzi reaguje chemicznie z żelazem, a kryształy jego niszczą mechanicznie papier, toteż drewno stanowi tu jedyny możliwy materiał. To samo dotyczy kryształicznego alunu glinowego. Zdarzały się wypadki zniszczenia dużych ilości alunu glinowo-amonowego, który był magazynowany w workach, układanych w rzędach na wysokość; ostre kryształy uszkadzały mechanicznie worki, przy czym pewną rolę odgrywał tu również lekko kwasowy charakter alunu.

Niektóre artykuły nie nadają się do przechowywania w workach z powodu dużej zawartości wilgoci, o ile fabryka nie posiada suszarni. Odnosi się to np. do boraksu, dla którego stosowanie drewnianych beczek jest nieodzowne.

Poszczególne fabryki skarżą się, że musiały w pewnych okresach czasu przerywać produkcję z powodu braku beczek.

Podkreślamy tu te momenty, gdyż b r a k n o r m a l i z a c j i b e c z e k d l a p r z e m y s ł u c h e m i c z n e g o i z w i ą z a n a z t y m n i e z w y k l e d u ż a i l o ś ć s t o s o w a n y c h t y p ó w s t a n o w i g ł ó w n y h a m u l e c w r o z w o j u m a s o w e j p r o d u k c j i t a k i c h b e c z e k, k t ó r e b y s z y b k o i t a n i o z a s p o k o i ł y w y m a g a n i a t e g o p r z e m y s ł u.

Typy wymiarowe beczek stosowanych w przemyśle chemicznym

Z danych, zebranych na podstawie wykazów oraz bezpośrednio na fabrykach wynika, że przemysł chemiczny stosuje przeszło 60 r o z m a i t y c h t y p ó w b e c z e k p o d w z g l ę d e m w y m i a r o w y m.

W rzeczywistości liczba ta jest wyższa, gdyż zebrane przez nas dane nie mogą być uważane za kompletne. Poniżej podajemy zestawienie wymiarów beczek, stosowanych przez przemysł nieorganiczny, organiczny, nawozów oraz częściowo farb i lakierów. (Wymiary zgrupowane są wg rosnącej wysokości klepki i rosnącej średnicy dna, bez uwzględnienia różnic w grubości klepki).

38 × 37 cm	63 × 41 cm	80 × 50 cm
47 × 32 „	72 × 35 „	85 × 46 „
54 × 42 „	72 × 38 „	85 × 48 „
56 × 32 „	72 × 40 „	90 × 47 „
56 × 35 „	72 × 42 „	90 × 54 „
56 × 38 „	72 × 50 „	90 × 55 „
56 × 44 „	73 × 47 „	92 × 52 „
57 × 35 „	75 × 45 „	98 × 62 „
58 × 41 „	76 × 46 „	100 × 62 „
60 × 29 „	79 × 50 „	100 × 64 „
60 × 40 „	80 × 29 „	100 × 75 „
60 × 46 „	80 × 38 „	150 × 41 „
66 × 38 „	80 × 45 „	150 × 72 „
67 × 40 „	80 × 47 „	

Z powyższego zestawienia wynika, że wymiary beczek są zupełnie dowolne i stoją często w rażącej sprzeczności z zachowaniem najkorzystniejszego stosunku pomiędzy długością klepki, a średnicą dna.

Stosunek ten powinien wahać się w granicach:

$$H = 1,4 d - 1,8 d$$

(H = dł. klepki, D = ϕ dna).

W niektórych typach beczek, stosowanych przez przemysł chemiczny stosunek ten wynosi:

$$H = 2,0 d \quad (\text{dla beczki } 72 \times 35)$$

$$H = 2,1 d \quad (\text{dla beczki } 150 \times 72)$$

$$H = 3,6 d \quad (\text{dla beczki } 150 \times 41)$$

Beczki takie są mniej wytrzymałe, oraz nieekonomiczne, gdyż zużycie drewna na jednostkę objętości jest w nich większe, niż przy beczkach o zachowanym stosunku: $H = 1,4 - 1,8 d$.

Jakość drewna

Istnieje ogromna rozbieżność pomiędzy wymaganiami przemysłu chemicznego co do jakości drewna na beczki, a jakością istotnie stosowanego drewna, które przeważnie posiada wszelkie możliwe wady.

W beczkach stosowanych nie stwierdzono żadnej prawidłowości pod względem jakości drewna. Beczki, przeznaczone do tego samego celu, w jednym przypadku wykonane były z drewna zmurszałego, nie nadającego się do żadnych celów użytkowych, w innym z drewna o jakości znacznie wyższej od koniecznej. W obu przypadkach efekt gospodarczy jest negatywny: użycie drewna najniższej jakości daje wprawdzie bardzo taną klepkę, ale beczka z tej klepki jest droga, ze względu na:

- znacznym procentem złomu, powstałego przy wyginaniu klepek,
- straty ponoszone wskutek częstych uszkodzeń takich beczek w czasie transportu,

- zmniejszenie możliwości powtórnego stosowania takich beczek.

Również nie jest wskazane stosowanie drewna o zbyt wysokiej jakości z punktu widzenia ogólnej gospodarki drzewnej w kraju, oraz ze względu na cenę takiej beczki. Taki wysoko wartościowy materiał drzewny winien być zachowany do wyrobu gatunkowego lepszych i droższych beczek do płynów.

Z całym naciskiem należy podkreślić, że obok innych zalet beczki do ciał stałych muszą być tanie. Nie należy więc stawiać nadmiernych, technicznie nieuzasadnionych wymagań co do drewna do ich wyrobu specjalnie wówczas, gdy nie nadają się do wieloletniego użytku. I tak np. drewno beczek używanych do przewozu wapna chlorowanego atakowane jest przez aktywny chlor, wydzielający się pod wpływem wilgoci powietrza. Drewno takie staje się kruche i niezdatne do dalszego użytku.

Wyklejenie wnętrza beczki papierem izolacyjnym nie dało rezultatu. Po 19 dniach przechowywania wapna chlorowanego w takiej beczce celuloza papieru uległa utlenieniu, papier skruszał i rozsypywał się.

Impregnowania drewna chloronaftalenem (jak to czynili Niemcy) u nas na razie nie stosują, nie bierzemy więc tego momentu na razie pod uwagę.

Przytoczone przykłady raz jeszcze podkreślają konieczność stosowania drewna takiej tylko jakości, jaka ze względu na przeznaczenie beczki jest konieczna.

Konstrukcja beczek stosowanych w przemyśle chemicznym

Jeżeli chodzi o szczegóły konstrukcji stosowanych dotychczas beczek, to nie są one ujęte żadnymi prawidłami. Wskutek dużej dowolności spotyka się szereg zasadniczych wad, obniżających wartość i trwałość beczek.

Najważniejsze z tych wad są:

- Stosowanie zbyt małego pęku (poniżej 5% różnicy pomiędzy średnicą beczki w końcu i w pęku). Powoduje to „ślupowaty“

kształt beczki, który uniemożliwia jej uszczelnienie za pomocą dobicia obręczy (uszczelnienie to stanowi zasadniczą cechę charakterystyczną każdej beczki). Również przy transporcie łatwiejsze jest przecinanie beczki o większym pęku.

- b) Zbyt głęboki w stosunku do grubości klepki wątor — powodujący osłabienie i częste pękanie klepki w okolicy wątoru.
- c) Zbyt ostre ścięcie końców klepki, co powoduje osłabienie klepek i częste łamanie się.
- d) Stosowanie zbyt wąskich obręczy końcowych sprawia, że nie obejmują one dna, przez co dna łatwiej wypadają, lub są wysadzane przez ciężką zawartość beczki, szczególnie przy większych wstrząsach.
- e) Zbyt mała odległość obręczy pękowych od końcowych powoduje, że środkowa część beczki jest niedostatecznie uszczelniona, a słabsze klepki łatwiej pękają przy wstrząsach.

Sprawa pojemności beczek

Dotychczas zasadą w przemyśle chemicznym jest pakowanie produktów do beczek o takiej pojemności, która by odpowiadała wymaganej wadze. Waga ta wynosić ma przeważnie okrągłe ilości kilogramów, jak: 50, 100, 150, 200, 300. Przeprowadzenie normalizacji wymiarów beczek przy zachowaniu tej zasady jest praktycznie niemożliwe, z powodów następujących:

a) Ilość norm wymiarowych musiałaby prawie dorównywać ilości pakowanych produktów chemicznych. Niepraktycznie wielka ilość norm wymiarowych jest równocześnie brakiem norm w ogóle.

b) Zasada pakowania w równych dziesiętnych ilościach kilogramów, jakkolwiek popularna w przemyśle chemicznym, nie jest stosowana konsekwentnie.

Np. dla pakowania wapna chlorowanego jedna z fabryk używa beczek

400	litr.	do	których	pakuje	ok.	230 kg
276	"	"	"	"	"	170 "
220	"	"	"	"	"	140 "
91	"	"	"	"	"	55 "
60	"	"	"	"	"	35 "

W beczkach o tych samych pojemnościach pakuje się potaż kalcynowany w ilościach 430, 280, 230, 100 i 65 kg.

Z wykazów zebranych w CZPChem. wynika, że również cały szereg innych artykułów pakuje się w ilościach nie zawsze zaokrąglonych do 10 kg:

ałun krystaliczny	— beczka	78 litr.	90—100 kg
siarczan cynku	"	120 "	ok.—110 "
siarczan miedzi grubo- krystal.	"	91 "	ok.—110 "
chlorek amonu, sodu, wapnia	"		ok. 115 "
sól glauberska apteczna	"	120 "	90—100 "
tiosiarczan sodowy	"	120 "	ok. 150 "
dwuchromian sodu	"	120 "	ok. 125 "
farba błękit	"	91 "	80 "
paranitrotoluen	"	186 "	180 "
katalizator z konwersji CO			80 "

i t. d.

c) Pojemność beczki potrzebna do opakowania danej ilości produktu chemicznego zależy od jego ciężaru nasypowego.

Na wielkość ciężaru nasypowego wpływa:

1) Forma danego produktu.

I tak np. w beczce o wymiarach 72 × 38 cm mieści się od 80 do 100 kg ałunu potasowego. Ciężar nasypowy ałunu potasowego zależy bowiem od wielkości kryształów, a ta znowu od temperatury i lokalnych warunków krystalizacji. Wahania tego samego charakteru zachodzą również w wypadku siarczanu miedzi.

Jak widzimy ten sam produkt chemiczny w zależności od wielkości kryształów posiada różny ciężar nasypowy, a tym samym może wymagać różnej pojemności beczki dla tej samej wagi produktu.

2) Wilgotność.

Np. boraks pakują w wytwórni do beczek o nominalnej wadze 60 kg. Fabryczny ciężar boraksu w beczce wynosi 64 kg. Nadmiar 4 kg stosuje się ze względu na to, że wysyła się boraks mokry. Przy azotanie baru z tych samych powodów stosuje się nadmiar 9 kg.

3) Sposób ubicia.

Na pojemność beczki wpływa ciężar nasypowy nie w stanie luźnym, lecz ubitym. Ciężar ten zmienia się w zależności od tego czy ubijanie przeprowadzamy ręcznie czy też mechanicznie (przy pomocy tzw. ślimaka).

Z powyższego wynika, że gdybyśmy chcieli dostosować pojemności beczek do ciężaru, musielibyśmy często wprowadzać dla jednego i te-



go samego produktu kilka rodzajów opakowań w zależności od jego ciężaru nasypowego w stanie ubitym. W ten sposób i tak już znaczna liczba typów opakowań musiałaby jeszcze wzrosnąć.

Przytoczone powyższe fakty i argumenty wskazują na to, że dla produktów przemysłu chemicznego jedynym sposobem normalizacji beczek, który da się konsekwentnie przeprowadzić, jest normalizacja wg z góry założonych objętości. Po przeprowadzeniu takiej normalizacji Centrala Handlowa Przemysłu Chemicznego będzie musiała sprzedawać artykuły chemiczne w ilościach, które będą stanowiły wielokrotności zawartości znormalizowanych beczek.

Ogólne podstawy normalizacji

Podstawą normalizacji powinno być ustalenie 5-ciu typów wymiarowych (50, 100, 150, 200, 250 litrów), oraz 3-ch klas jakościowych w każdym typie.

Zasadniczy warunek normalizacji wymiarów beczek stanowi przyjęcie takiej długości klepek,

jakie stosowane są przy beczkach do płynów. I tak np. dla beczek do ciał stałych o pojemności 150 l winno się zastosować długość klepek 790 mm, podobnie jak w beczkach do płynów 110 l.; w beczkach 200 d. — długość klepek 850 mm, podobnie jak przy 200-litrowych beczkach krajowych do płynów. Ujednolicenie długości klepek pozwoli na otrzymanie z wyrzynków dłużyc (kloców) o danej długości zarówno klepek na beczki do płynów (o najwyższej jakości), jak i klepek na beczki do ciał stałych (gorszej jakości).

Fakt ten będzie mieć nie tylko ogromne znaczenie dla racjonalizacji gospodarki tak deficytowym dziś surowcem drzewnym, ale pozwoli też na jak najdalej posunięte obniżenie kosztów beczek do ciał sypkich, gdyż klepki przeznaczone na beczki do ciał płynnych są ca 2-krotnie droższe od klepek do beczek na ciała stałe.

Normalizacja beczek do ciał stałych, oparta na wymienionych zasadach, może być przeprowadzona konsekwentnie i pozwoli na:

- zwiększenie wielokrotności obrotów beczek,
- racjonalniejsze wykorzystanie surowca drzewnego,
- znaczną obniżkę kosztów znormalizowanych beczek.

Chlorokauczuk jako środek antykorozyjny

E. Skibniewski

Streszczenie

Podano wyniki badań nad ochroną przed korozją przez zastosowanie powłok chlorokauczukowych w farbie rdzochronnej, kwaso- i ługoodpornej oraz wodoodpornej.

Sprawą farb antykorozyjnych, a specjalnie opartych na chlorokauczuku interesowałem się przed wojną, która przerwała mi dalsze doświadczenia i ponieważ osiągnąłem bardzo pozytywne wyniki, chcę na tym miejscu zwrócić na ten fakt uwagę zainteresowanych czynników. Sprawa jest warta szczegółowego rozpatrzenia i rozpoczęcia prac na tym odcinku w skali ogólnopństwowej.

Ograniczę się, do podania ogólnego moich doświadczeń i osiągniętych rezultatów.

Kwestię zastosowania farby rdzochronnej na podłożu chlorokauczuku, rozpracowywałem w latach 1938/9. Ścisłejsze doświadczenia z dostarczonymi przeze mnie próbkami przeprowadzały z dodatnim wynikiem różne instytuty badań. Pewne ilości były dostarczone w ramach normalnej dostawy firmom państwowym i prywatnym.

Jako podłoże stosowany był prawie wyłącznie chlorokauczuk wyrobu I.G. Farben pod nazwą „Pergut“ — zależnie od celu użycia gotowej farby — w trzech twardościach filmu: miękki (N), średni (H) i twardy (HH). Jako dalsze tworzywa filmu używane były szczególnie oleje zagęszczone lniane i drzewny (tungowy) — ten ostatni w pewnych wypadkach sulfonowany, oraz żywice sztuczne albertole, bekacyty i alkydale. Z plastyfikatorów najlepszy okazał się Plastomol SW. i Claphen A. 60 I. G. Farben.

Powłoki chlorokauczukowe były przerobione w trzech zestawieniach, zależnie od ich przeznaczenia, a mianowicie:

- a) farba rdzochronna
- b) farba kwaso- i ługoodporna
- c) farba wodoodporna dla celów budowlanych.

Do p.a) Zasadniczą domieszką farby rdzochronnej chlorokauczukowej był specjalny proszek aluminiowy, o strukturze krystalicznej (aluminium tłuczone w młynkach w niskich temperaturach). Oprócz stwierdzonych, a zasadniczych właściwości fizyko-chemicznych (jonizacja) oddziałujących na żelazne podłoża, nadaje on powłoce, łącznie z odpowiednimi barwnikami, specjalny matowy lub półmatowy kolor ochronny o różnych odcieniach.

Próby i wyniki badań:

1) Usuwanie rdzy z żelaza przed malowaniem niepotrzebne, przez co odpada długa i żmudna praca wielu roboczogodzin. Żelazo wystarczy tylko zmyć z brudu, po czym nakłada się farbę pędzlem lub natryskiem. Ewentualna wilgotność blachy nie przeszkadza. Po zdjęciu filmu po 2-ch tygodniach, nie wykryto nawet śladów rdzy w miejscach zardzewiałych przed malowaniem.

2) Odporność na ścieranie: przeprowadzono próby doświadczenia na torpedowcu. Mianowicie pomalowano około 20 m² podłogi górnego pokładu, po 6-ciu miesiącach chodzenia i pracy załogi komisyjnie stwierdzono stan powłoki nieznaganny, bez widocznych starć.

3) Część kadłubu okrętu łącznie z częścią podwodną zostały pomalowane tą samą farbą z dodatkiem zieleni szwajnfurckiej (Schweinfurtergrün), opierając się w tym wypadku na przepisie francuskiej marynarki. Po upływie powyższych 6-ciu miesięcy bok i dno okrętu były zupełnie czyste, bez śladów uszkodzenia i bez wodorostów, mięczaków itp.

4) W lotnictwie — pomalowane cienko natryskiem kadłub i skrzydła samolotu, po codziennych lotach w jesieni na trasie około 200 km, po 2 miesiącach nie wykazały żadnych zmian powłoki.

5) Elastyczność: Próby na pomalowanej blaszce żelaznej 0,2 mm grub. Wytrzymałość uderzenia na zgięciu blachą 5 kg z wysokości 1 m — bez pęknięcia filmu.

Do p. b) Blisko roczne próby na wszelkie kwasy stężone nieorganiczne i normalne organiczne (np. 95%-we kwasy tłuszczowe), stężony (50° Bé) ług sodowy i potasowy, roztwory soli kuchennej oraz naturalną (Bałtyk) i sztuczną (Atlantyk wg recepty) wodę morską, dały wyniki w 100%-ch pozytywne: nie stwierdzono rozpuszczania, ani zmiękczenia powłoki.

Do p. c) Bardzo ciekawe i dodatnie próby przeprowadzono w budownictwie, a mianowicie: farba przylega szczelnie do nawet jeszcze mocno wilgotnego betonu. Powłoka jest absolutnie nieprzepuszczalna dla wody i moczu i tworzy z płytą cementową jednolitą całość, podczas gdy najlepsza farba olejna po krótkim czasie odstaje i odpada. Idealne zastosowanie np. w łazienkach, łazieniach, rzeźniach, klozetach, basenach pływackich z wodą zwykłą i mineralną itp.

Farby z chlorokauczukiem są więc lansowane nie tylko w Anglii i USA (patrz „Przemysł Chemiczny“ Nr 2—3, rok (29) VI, art. inż. N. Majchert-Planeta) ale były one również badane i już częściowo używane u nas, a w Niemczech miały bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym i spożywczym, oraz w budownictwie maszyn (np. pancernik „Deutschland“ był cały taką farbą pomalowany).

Możliwości i konkretne wyniki są, brak nam tylko odpowiednich surowców i sądzę, że rozpracowanie ich wyrobu powinno wejść jak najprędzej w plany naszego przemysłu chemicznego.

S u m m a r y

The results of investigation of protection of metals from corrosion are reported. They consist in applying of chlorinated rubber in anticorrosion acid, base and waterproof paints.

Niebezpieczeństwo przy magazynowaniu i stosowaniu butli gazowych

M. Rzęcki

W wielu zakładach stosuje się urządzenia, przeznaczone do przechowywania gazów lub par pod ciśnieniem większym aniżeli atmosferyczne. Dotyczy to przede wszystkim stosowanych w wielu zakładach butli stalowych do przechowywania lub transportu sprężonych gazów.

Wszelkiego rodzaju naczynia pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego narażone są na niebezpieczeństwo rozerwania. Wybuch rozerwanego naczynia może spowodować nie tylko zniszczenie obiektu, ale również zranienie odłamkami zatrudnionych w pobliżu osób, tym groźniejsze w skutkach, im wyższe było ciśnienie w naczyniu w chwili jego wybuchu.

Wybuch naczynia pod ciśnieniem może być wywołany przez:

- 2) przekroczenie dopuszczalnego ciśnienia, dla którego naczynie zostało zbudowane,
- 3) niewłaściwe wyposażenie naczynia,
- 4) niewłaściwą obsługę lub nieostrożne obchodzenie się z naczyniem pod ciśnieniem.

Wyżej podane przyczyny wybuchów naczyń pod ciśnieniem wskazują na konieczność przestrzegania:

- 1) przepisów i norm budowy naczyń pod ciśnieniem,
- 2) przepisów eksploatacji i ruchu tych naczyń,
- 3) przepisów obsługi z uwzględnieniem wymagań bezpieczeństwa pracy.

Dla butli stalowych, przeznaczonych do przechowywania lub transportu gazów czy par, obowiązują przepisy „O budowie i stanie tech-

- 1) niedostateczną wytrzymałość ścian naczynia,

nicznym zbiorników przenośnych do gazów sprężonych, skroplonych i rozpuszczonych pod ciśnieniem" (Rozp. Ministra Przemysłu i Handlu z dn. 9.5.1938 r.).

Przepisy te powinny być znane personelowi ruchu i ściśle przestrzegane, ponieważ w przeciwnym razie butle napełnione gazami stanowią źródło poważnego niebezpieczeństwa. Wybuchy tego rodzaju butli, dzięki stosowaniu obowiązujących przepisów i prowadzeniu okresowej kontroli, wydarczają się obecnie tylko w przypadkach niewłaściwego postępowania przy ich obsłudze.

Wybuchy butli z powodu wad w materiale należą do wypadków zupełnie wyjątkowych. Wady te wykrywane są przy odbiorze przez rzeczoznawców dozoru kotłowego, a wady, które powstają wskutek rekryształizacji metali po bardzo długim użyciu, są wykrywane podczas prób okresowych.

Wybuchy wskutek eksplozji zawartości butli zdarzają się jeszcze rzadziej, aniżeli wskutek wad w materiale lub uszkodzenia butli. Przepisy bezpieczeństwa dotyczące urządzeń i eksploatacji stacji napełniania sprężonych lub skroplonych gazów są tak dalece szczegółowo opracowane, a stacje napełniające butle zebrały tak duże doświadczenie ruchowe, że błędy tego rodzaju występują coraz rzadziej.

Duże niebezpieczeństwo eksplozji zawartości butli zachodzi w razie wypadku zamiany butli gazowych (np. gdy butla wodorowa dostanie się przez przeoczenie do stacji napełniania tlenu), lub też gdy podczas wypróżniania butli przy spawaniu nastąpi zanieczyszczenie jej zawartości.

Bardziej niebezpieczne są uszkodzenia butli stalowych wynikłe podczas ich użycia. Przy upadku, uderzeniu itp. mogą w butli powstać pęknięcia lub inne uszkodzenia, które wskutek zmiennych obciążeń butli (od 150 atm do 1 atm) mogą się następnie w sposób groźny powiększyć i stać się przyczyną wybuchu. Butle gazowe, dla

łatwego transportu, produkowane są z cienkościennych rur stalowych (7—8 mm), a chociaż naprężenia metalu w ściankach butli są niskie (wysoki współczynnik prężności), wszelkie uszkodzenia ścianki mogą być niebezpieczne ze względu na jej niewielką grubość.

Różne gazy bywają sprężane do wysokiego ciśnienia, to też manipulowanie butlami, w których gazy te są zawarte, wymaga przestrzegania szczególnych środków ostrożności i bezpieczeństwa.

Do środków tych należą następujące wskazania:

1. Obsługę butli gazowych należy powierzyć rozważnym pracownikom, którzy nie palą tytoniu.
2. Przy odbiorze butli z gazem należy sprawdzić:
 - a) czy butla posiada oznaczenia przewidziane w § 8 wspomnianego na wstępie rozporządzenia z dn. 9.5. 1938.
 - b) czy dostarczony w butli gaz jest właściwym gazem podanym w specyfikacji i czy jest dostatecznie czysty (np. tlen nie powinien zawierać objętościowo ponad 4% wodoru, a wodór — ponad 2% tlenu);
 - c) czy butla nie posiada uszkodzeń, wynikłych z transportu. Butle mogą bowiem posiadać mniejsze lub większe uszkodzenia, które niezależnie od strat materiałowych jakie powodują, mogą być źródłem poważnego niebezpieczeństwa. W niektórych przypadkach wystarczy tylko otwarty płomień lub iskra, aby wywołać zapłon gazu, a w następstwie wybuch;
 - d) zdjąć kołpak ochronny, upewnić się, że zawór jest w dobrym stanie, a przede wszystkim, że króciec boczny dla umocowania reduktora jest czysty i że gwint króćca nie jest uszkodzony.

Butle z gazem nadchodzące do odbiorcy ze śladami tłuszczu lub oleju, bez kołpaków i zamknięć nagwintowanego otworu dla reduktora itp., należy zwrócić dostawcy z napisem: „Ostrożnie“, „pełna“, „z gazem“.

- e) otworzyć lekko zawór tak, aby wypuścić trochę gazu: gaz winien wychodzić przez wylot; o ile jest inaczej (słychać syk uchodzącego inną drogą gazu) butlę należy odesłać do dostawcy, zamykając szczelnie zawór.

Jeżeli przy zamkniętym zaworze gaz uchodzi na zewnątrz, należy przed odesłaniem butli do wytwórcy opróżnić ją (sporządzając odpowiedni protokół). Czasami przy lekkim odkręceniu zaworu nieuszczelnność znika; w takim przypadku należy butlę zużyć w normalny sposób, a odsyłając pustą butlę zaopatrzyć ją w napis (kredą) „zawór uszczelnić“. Każdą nadchodzącą od dostawcy i każdą wydawaną na stanowisko pracy butlę z gazem należy uprzednio sprawdzić na szczelność za pomocą wody mydlanej.

- f) zwrócić uwagę na barwę butli. Dla ochrony przed poważniejszymi omyłkami przy używaniu butli, maluje się je różnymi kolorami, w zależności od natury zawartego w nich gazu.

Czerwoną barwą są malowane butle zawierające wodór (H_2), tlenek węgla (CO), gaz świetlny, gaz ziemny i hel; niebieską-tlen (O_2), stalową-dwutlenek węgla (CO_2), szarą-dwutlenek siarki (SO_2), białą-amoniak (NH_3) i acetylen (C_2H_2), jasno-zieloną-azot (N_2), zieloną-powietrze, żółtą-gazy szlachetne z wyjątkiem helu, czarną-chlor (Cl_2) i fosgen ($COCl_2$).

Również i rurociągi dla gazów, zbudowane na stałe dla tlenu, wodoru, ace-

tylenu itp., winny być pomalowane na wskazane wyżej odpowiednie kolory.

3. Napełnione lub opróżnione butle powinny być chronione przed wstrząsami i uderzeniami. Unikać rzucania i toczenia po ziemi oraz wyładowywania butli stopą do góry. O ile konstrukcja butli przewiduje kołpaki ochronne, transport butli bez kołpaków jest wzbroniony.

Nie wolno uszkodzać napisów na butlach, zaklejać ich, zmieniać dodając własne znaki itp., jest to karalne w myśl obowiązujących przepisów, (Dz. U. 39/38 poz. 329).

4. Przy zmianie butli należy upewnić się, czy zawiera ona właściwy gaz. Nie należy nigdy używać butli, przeznaczonych dla określonego gazu, do innego gazu lub cieczy. Możliwe jest bowiem utworzenie się mieszaniny wybuchowej, która może wywołać katastrofę o nieobliczalnych następstwach. Napełnianie np. butli tlenowych sprężonym powietrzem lub wodorem jest wzbronione; również wzbronione jest przeładowywanie rozpuszczonego acetylenu z butli do butli.

Nie wolno również przepuszczać gazu z jednej butli do drugiej, ani też dokonywać mieszaniny gazów w butli.

Opróżnione butle należy zwracać do wytwórni gazów, nie wolno ich zatrzymywać i używać do innych celów. Np., w garażach często lekkomyślnie zatrzymuje się butle po tlenie i nabija się je sprężonym powietrzem w celu uzyskania zapasu powietrza do napełniania dętek. Powietrze to zawiera nieco oliwy, którą smarowana jest sprężarka; za każdym nabiciem butli zwiększa się w niej ilość oliwy, osiadając na dnie. Butla taka zwrócona wreszcie do tlenowni i napełniona tlenem staje się bombą, która może w każdej chwili eksplodować.

5. Po wypróżnieniu butli robi się na niej kredą napis „pusta”. Użytkownicy winni zwracać butle przy ciśnieniu nie niższym niż 0,5 atm. Zawory powinny być zamknięte. Robi się to w tym celu, aby do butli nie dostało się powietrze i wilgoć. Kołpaki powinny być silnie dokręcone.
6. Nie należy stosować butli bez reduktorów. Przed założeniem reduktora na butlę należy przedmuchać strumieniem gazu wylot zaworu butlowego dla usunięcia pyłu lub brudu.

Dobór reduktora posiada duże znaczenie dla zapobiegania wypadkom przy stosowaniu sprężonych lub skroplonych gazów. Należy zwrócić uwagę, aby reduktory były utrzymane w porządku.

7. Butle winny być tak ustawione, aby króćce zaworów i łączniki wylotowe reduktora nie były skierowane na sąsiednie butle.

Zawór butli należy powoli otwierać i nie więcej niż na jeden obrót, aby gaz nie wydostawał się pod zbyt dużym ciśnieniem. W przypadku tlenu przy szybkim otwieraniu może zajść zapalenie reduktora. O ile przy otwieraniu zaworu nastąpi zapłon gazu to należy zawór, o ile to jest tylko możliwe, niezwłocznie zamknąć i zawiadomić o tym osobę odpowiedzialną za gospodarkę butlami gazowymi w zakładzie.

Zawór winien być otwierany powoli, ponieważ przy gwałtownym uderzeniu tlenu w przewodzie wysokiego ciśnienia reduktora następuje silne sprężenie gazu u jego wylotu, połączone z wydzielaniem ciepła. Oderwane przypadkowo włókna korka ebonitowego zamykającego wylot gazu mogą zapalić się i wywołać nawet stopienie części metalowych reduktora, z czym wiąże się często ciężkie poparzenia obsługi.

8. a) Zawór tlenowy należy otwierać i zamykać tylko ręką. Zawór acetylenowy otwiera się za pomocą specjalnego klucza. (patrz rozp. z dn. 9. 5. 1938 r. § 6, pkt. 1—5),
 - b) naprawy zaworów lub reduktorów winny być przeprowadzane tylko przez osoby wykwalifikowane i obeznane z odnośnymi przepisami bezpieczeństwa;
 - c) po skończonej pracy oraz przy dłuższych przerwach zawór butli winien być zamknięty;
 - d) kołpaki ochronne i ślepe zakrętki dla zamknięcia wylotu zaworu należy zawsze przechowywać w określonych miejscach, nakładając je z powrotem na opróżnione butle. Na butlach acetylenowych klucz winien znajdować się przez cały czas pracy;
 - e) zawory butli na gazy o działaniu utleniającym, a w szczególności butle tlenowe nie powinny być smarowane tłuszczem ani olejem, dotykane zatłuszczonymi palcami lub wycierane zatłuszczonymi szmatami.

9. Należy przestrzegać przepisów, aby boczne króćce zaworów do butli gazowych przeznaczonych dla wodoru, acetylenu i innych gazów, tworzących z tlenem mieszanki wybuchowe, posiadały gwint lewoskrętny, zaś butle z tlenem — prawoskrętny. Natomiast dołączenie reduktora do zaworu butli acetylenowej odbywa się za pomocą kabłąka. Przy takiej budowie wszelkie pomyłki przy połączeniach, a przez to i wybuchy są wykluczone.

Nie należy stosować skóry jako uszczelnik dla części znajdujących się pod wysokim ciśnieniem.

10. W razie niebezpieczeństwa pożaru butle z gazem powinny być możliwie szybko u-

sunięte z zagrożonych pomieszczeń. Straży pożarnej natychmiast należy wskazać miejsce, gdzie się one znajdują. Rozgrzane butle należy chłodzić wodą, i w miarę możliwości wynosić na wolne powietrze.

11. Wykonanie napraw butli z gazem pod ciśnieniem jest surowo wzbronione.
12. W razie zamarzania reduktora nie wolno go podgrzewać otwartym ogniem. Do tego celu należy stosować gorącą wodę, parę itp.
13. Butle gazowe winny być okresowo badane (patrz rozp. z dn. 9.5 1938 r.). Na podstawie obowiązujących przepisów badania okresowe zbiorników przeprowadza rzeczoznawca, a mianowicie:
 - a) co dwa lata dla zbiorników na bezwodnik kwasu siarkowego, chlor z wyjątkiem p.b., chlorowodór, czterotlenek azotu, fluorek boru, siarkowodór i tlenochlorek węgla,
 - b) co pięć lat dla zbiorników na wszystkie pozostałe gazy sprężone i skroplone

oraz na amoniak rozpuszczony w wodzie pod ciśnieniem, jak również dla zbiorników pojazdowych, posiadających wiazy i przeznaczonych dla bezwodnika kwasu siarkowego lub chloru,

- c) co dziesięć lat dla butli do acetyleny rozpuszczonego w acetonie, licząc od daty napełnienia masą porowatą,
- d) co cztery lata dla balonów oraz po każdorazowym rozlutowaniu balonów celem odświeżenia ocynowania lub naprawy.

Doświadczenia zdobyte w ciągu ostatnich dziesiętników lat przy stosowaniu butli stalowych i zaworów dla gazów sprężonych lub skroplonych są wyjątkowo bogate. Nie wykluczają one jednak kompletnie możliwości wydarzenia się w pewnych okolicznościach wypadków, których źródła nie zostały jeszcze należycie zbadane. Z tego też względu ważne jest dokonywanie dalszych obserwacji na tym odcinku, niezależnie od tego czy powikłania ruchowe wywołały lub też nie wywołały wypadków.

Warsztat pracy

jest naszą bronią,

tą bronią

wywalczymy pokój!

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Rozdzielanie izomerycznych pikolin i 2,6-lutydyny

W. Świętosławski, B. Penkala, H. Kulczycka

Streszczenie.

1. Opisano metodę rozdzielania składników frakcji zasad smołowych skraplających się w granicach temperatur 142° — 145°C .

2. 2-pikolinę otrzymano w zwykły sposób na drodze destylacji nieciągłej.

3. Zgodnie z obserwacjami E. A. Coulsona i I. Jonesa stwierdzono, że nie ma ostrego skoku temperatury destylacji w przedziale od 130° do 142°C , lecz krzywa temperatur kondensacji wznosi się powoli od 130° do 145°C .

4. Opisano metodę wydzielania 2,6-lutydyny i następnie 4-pikoliny polegającą na kolejnym wytrącaniu ich soli chlorowodorowych z odwodnionych wolnych zasad pikolinowych. Metoda ta polega na trzykrotnym wytrąceniu chlorowodoru 2,6-lutydyny z frakcji zasad pikolinowych skraplających się w granicach temp. 142° — 145°C zwanej frakcją trzystopniową. Chlorowodorek 2,6-lutydyny otrzymuje się w wyniku reakcji podwójnej wymiany, zachodzącej pomiędzy chlorowodorami 3- i 4-pikoliny, a wolną 2,6 lutydyną. W tym celu miesza się wolne zasady frakcji trzystopniowej z mieszaniną chlorowodorów, otrzymaną przez działanie stężonego kwasu solnego na wolne zasady frakcji trzystopniowej i następnie oddestylowanie wody i azetropu ujemnego woda-chlorowodór. Strącanie chlorowodoru 4-pikoliny przeprowadzono w podobny sposób, działając mieszaniną chlorowodorów, otrzymanych działaniem stęż. kwasu solnego na ciecz pokrystaliczną, otrzymaną po wytrąceniu 2,6-lutydyny, na wolne zasady zawarte we wspomnianej cieczy pokrystalicznej.

5. Pozostały produkt po wytrąceniu 4-pikoliny zawiera 20% 4-pikoliny i 80% 3-pikoliny. Tą ostatnią można poddać dalszemu oczyszczaniu na drodze znanej z opisów podanych w literaturze.

Zainteresowanie izomerycznymi pikolinami i lutydynami stale wzrastało od początku bieżącego dziesięciolecia. Możliwość otrzymania z nich witamin, środków leczniczych oraz innych cennych produktów chemicznych pobudziła szereg pracowni badawczych do rozpoczęcia badań nad rozdzieleniem tych zasad z ich mieszaniny. Między innymi Świętosławski¹⁾ przeprowadził w latach 1941—1942 studia nad metodami rozdzielania i oczyszczania beta- i gamma-pikoliny oraz 2,6-lutydyny, z frakcji skraplających się w granicach od 142° do 145°C . W wyniku tych badań metodę rozdzielania wspomnianych trzech zasad oparto: po pierwsze, na małej rozpuszczalności chlorowodoru 2,6-

lutydyny w mieszaninie wolnych zasad pikolinowych, po drugie, na obserwacji stwierdzającej możliwość zastosowania frakcjonowanej destylacji chlorowodorów pozostałych dwóch zasad. Stwierdzono bowiem, że chlorowodorek 3-pikoliny wrze o $8,4^{\circ}\text{C}$ niżej od chlorowodoru 4-pikoliny. Wykryto również, że zbierany produkt nie jest czystą solą beta-pikoliny, lecz zawiera od 90% do 92% tej soli, około 1% — 2% nadmiaru chlorowodoru oraz od 6% do 9% chlorowodoru gamma — pikoliny. Produktem zbieranym u dołu kolumny był zazwyczaj 94% chlorowodorek 4-pikoliny.

Po powrocie Świętosławskiego do Polski podjęto niezwłocznie pracę nad dalszym udoskonaleniem metod rozdzielania i dalszego oczyszczania wyżej wymienionych zasad pikolinowych.

Pracami tymi zainteresowały się Zakłady Chemii Organicznej i Farmaceutycznej pięciu polskich uczelni akademickich ze względu na możliwość użycia oczyszczonych 3-, 4-pikolin i 2,6-lutydyny do dalszej przeróbki na środki farmaceutyczne, witaminy i materiały, mogące znaleźć zastosowanie jako sensybilizatory emulsji fotograficznych. Przedsięwzięte prace miały na celu przede wszystkim poznanie surowca krajowego oraz dostosowanie metody rozdzielania i oczyszczania do możliwości, jakimi rozporządzać będzie Polska w okresie najbliższych kilku lat.

Po roku 1942 pojawiły się w czasopiśmie zagranicznych inne metody rozdzielania zasad pikolinowych,²⁾ skraplających się w granicach od 142° do 145°C . Większość tych prac nie wniosła żadnych istotnie nowych elementów. Naprzykład zastosowanie kwasów tłuszczowych, mających zastąpić chlorowodór, budzi zastrzeże-

nia ze względu na konieczność stosowania bardzo wydajnych, wielopółkowych kolumn rektyfikacyjnych. To samo dotyczy metody, opartej na rozfrakcjonowywaniu azeotropów poszczególnych zasad z wodą. Różnice temperatur wrzenia tych azeotropów są za małe, aby otrzymać produkty technicznie czyste.

Ze względu na to poniżej opisane są metody dające dobre wyniki przy użyciu środków najprostszych. Produkty otrzymywane podczas rozdzielania mieszaniny zasad pikolinowych mogą być poddane dalszemu oczyszczaniu, które zostanie opisane w następnym artykule.

Surowce

Prawdopodobnie dla fabryk przerobu smoły pokoksowniczej byłoby rzeczą korzystną przekazywać do dalszej przeróbki zasady pikolinowe, skraplające się w znacznie szerszych granicach temperatur niż te, w których skraplają się wyżej wymienione 3- i 4-pikoliny i 2,6-lutydyna. Dlatego też należy przyjąć, że wytwórnia przerabiająca zasady zawierające izomeryczne pikoliny i lutydyny, powinna posiadać wydajną wielopółkową kolumnę o działaniu periodycznym, celem oddzielenia od siebie co najmniej frakcji następujących:

1. Przedgon zebrany poniżej 127°C
2. Frakcja 2-pikoliny zbierana od 127° do 131°C
3. Frakcja pośrednia, zawierająca mieszaninę 2-pikoliny oraz 3- i 4-pikolin i 2,6-lutydyny od 131° do 142°C
4. Frakcja zawierająca 3- i 4-pikolinę i 2,6-lutydynę, zwana niżej *frakcją pikolinową (FP)* od 142° do 145°C
5. Frakcja zawierająca mieszaninę frakcji pikolinowej oraz wyżej wrzających izomerycznych lutydyn od 145° do 156°C
6. Frakcja zawierająca głównie 2,5-lutydynę od 156° do 158°C
7. Frakcja zawierająca mieszaninę 2,5-lutydyny i 3,4-lutydyny od 158° do 163°C

8. Frakcja zawierająca głównie 3,4-lutydynę od 163° do 165°C
9. Frakcja wrząca powyżej 165°C
10. Pozostałość

W niniejszej pracy nie zajmujemy się frakcjami wrzącymi powyżej 145° C, jak również skraplającymi się poniżej 127° C. Przedmiotem niżej opisanych badań były wyłącznie frakcje: 2, 3, i 4. Poza tym również poddawaliśmy rektyfikacji frakcję 5-tą aby wydzielić z niej niżej wrzące frakcje złożone z 3- i 4-pikoliny i 2,6-lutydyny.

Należy zaznaczyć, że według najnowszych danych temperatura wrzenia 2-pikoliny wynosi 129,44° C.

Temperatury wrzenia trzech pozostałych zasad pikolinowych podane są poniżej:

	Temp. wrz. (p=1 atm.)
3-pikolina —	143,52° C
4-pikolina —	144,21° C
2,6-lutydyna —	143,0° C

Sprawą dotychczas niewyjaśnioną pozostaje fakt, że w czasie zbierania frakcji (3) nie obserwuje się gwałtownego przejścia od temperatury kondensacji 2-pikoliny do średniej temperatury wrzenia trzech pozostałych zasad, zawartych w następnej frakcji pikolinowej. Pod tym względem obserwacje nasze zgadzają się z obserwacjami autorów brytyjskich, (2) którzy posługiwali się kolumną o 72 półkach. Gdyby oprócz składników wymienionych nie było żadnych innych domieszek, należałoby się spodziewać niewielkich ilości frakcji (3). Z reguły jednak jest ona o wiele większa, aniżeli można było tego oczekiwać.

W badaniach naszych frakcję (3) dodawaliśmy każdorazowo do nowych szarż zasad pikolinowych, usiłując w ten sposób zwiększyć wydajność frakcji (2) i (4). Dopiero dalsza przeróbka kilogramowych ilości poszczególnych frakcji może wyjaśnić przyczynę występowania stopniowego przejścia temperatury kondensacji w przedziale od 131° do 142°C.

Ze względu na konieczność dodawania frakcji (3) do następnych szarż, trudno było oznaczyć zawartość 2-pikoliny we frakcjach, jakie mieliśmy do przerobienia. Wydaje się, że zasady tej

jest od 13% do 15%, licząc na całą frakcję destylującą w granicach od 129° do 146°. Badania w skali półtechnicznej będą mogły dać bardziej dokładne dane o zawartości tej zasady.

Destylacja była prowadzona na kolumnie destylacyjnej ze szkła pyreksowego z zamknięciami na szlify. Kolba i płaszcz kolumny były ogrzewane elektrycznością, temperaturę regulowano wariakiem (autotransformatorem). Deflegmator był zaopatrzony w kurek dla regulowania odcieku. Materiał do przeróbki otrzymywano bezpośrednio z fabryki przerabiającej smołę pokoksową. Niżej podajemy typowy przykład przebiegu destylacji mieszaniny zasad pikolinowych, jednej z wielu poddawanych destylacji.

W pierwszej fazie ustala się w kolumnie temperatura 96°C, co oznacza, że przechodzi azeotrop — pikoliny-woda. Następnie temperatura podnosi się i ustala na 129° C i oddestylowuje frakcja 2-pikoliny.

Po oddestylowaniu 2-pikoliny temperatura nie podnosi się gwałtownie do 142° C, jak należałoby oczekiwać, ale wzrasta powoli do 134°C. Oddestylowuje znaczna część zasad o nieznanym dokładnie składzie.

Następnie temperatura podnosi się do 142°C i oddestylowuje tak zwana trzystopniowa frakcja zasad pikolinowych, która służyła nam za produkt wyjściowy do dalszej przeróbki. W kolbie destylacyjnej pozostaje pewna ilość wyżej wrzających lutydyn.

Tablica zawiera wyniki destylacji.

Nr	Frakcje	Temp. °C.	Ilość W % wagowych
1	przedgon	od 127	2
2	2 -- pikolina	127—131	10
3	frakcja pośrednia	131—142	23
4	właściwa frakcja pikolinowa	142—145	30
5	pozostałości w kolbie		15

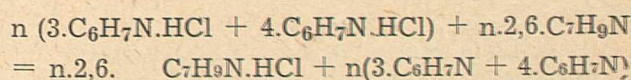
Rozdzielanie składników frakcji 142° — 145°C

Teoretyczne podstawy, na których zostały oparte poszczególne czynności, doprowadzające do rozdzielania składników frakcji 142°—145°C oraz do dalszego ich oczyszczania podane zosta-

na w innym miejscu⁴). Zaznaczyć należy, że niemal wszystkie czynności trzeba wykonać w układach całkowicie odwodnionych. Odwodnienie to dokonywane jest bez jakichkolwiek bądź trudności przy użyciu benzenu jako czynnika tworzącego z wodą heteroazeotrop wrzący w temp. 69,3°C. Ponieważ zasady pikolinowe tworzą z wodą azeotropy wrzące w temp. od 94,5° do 96,5°C, natomiast nie tworzą z wodą i benzenem azeotropów trójskładnikowych, usuwanie wody za pomocą tej metody jest łatwe. Wystarcza użycie krótkich kolumn o liczbie półek nie przekraczającej pięciu.

Niżej podane są poszczególne operacje:

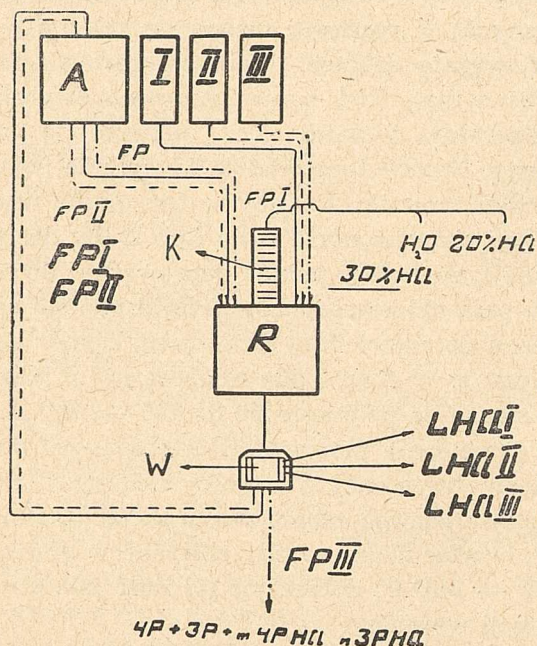
1. Określoną ilość (w kg) frakcji pikolinowej FP zebranej w granicach od 142° do 145°C zadaje się nadmiarem kwasu solnego o stężeniu możliwie najwyższym. Do kwasu tego można dodać kwasu solnego 20%, otrzymanego z poprzednio prowadzonego oddestylowania azeotropu woda - chlorowódor, wrzącego w 110°C. Otrzymany kwaśny roztwór chlorowodorków zasad pikolinowych umieszcza się w przyrządzie destylacyjnym, zaopatrzonym w krótką kolumnę destylacyjną (od 5 do 8 półek teoretycznych). Z roztworu usuwa się kolejno wodę a następnie azeotrop woda-chlorowódor (20% kwas solny). Pod koniec usuwania azeotropu temperatura wrzącej cieczy podnosi się gwałtownie. Należy doprowadzić do wrzenia powstałe chlorowodorki, tak aby w ten sposób usunąć wodę i chlorowódor z kotła (lub kolby destylacyjnej), nie należy jednak doprowadzać do tego, aby para chlorowodorków przedostała się dalej, aniżeli do niewielkiej przestrzeni dolnej części kolumny. W chwili, gdy temperatura u górnego wylotu kotła podniesie się do 200°—220°C, należy ogrzewanie przerwać. Następnie, nie ochładzając otrzymanej mieszaniny chlorowodorków, należy dodawać stopniowo frakcję pikolinową FP, (a więc wolne zasady zbierane w granicach 142° — 145° C) dobierając jej ilość tak, aby po reakcji wymiany:



wytrącić około 1/3 lutydyny zawartej w mieszaninie FP. Postępowanie takie jest racjonalne dlatego, że w przypadku użycia mniejszej ilość-

ci frakcji pikolinowej otrzymuje się za dużo osadu i odsączenie cieczy pokrystalicznej jest utrudnione.

Dlatego też dogodniej jest zamienić kolejno trzy szarże frakcji pikolinowej w chlorowodorki i użyć kolejno tych szarż do wytrącania chlorowodorku 2,6-lutydyny z frakcji pikolinowej FP. Zazwyczaj krystalizacja I-sza i II-ga doprowadza do technicznie czystego chlorowodorku lutydyny (zawiera on często pewien nadmiar HCl). Otrzymywane produkty oznaczać będziemy w schematach symbolami LHCl I, LHCl II, itd. (porównaj schemat I). Kryształy otrzymane po zmieszaniu frakcji FP z trzecią szarżą chlorowodorku pikolin, a więc produkt LHCl III, zawierać może pewną ilość chlorowodorku 4-pikolin. Po usunięciu za pomocą odwirowania produktu LHCl III, otrzymujemy ciecz pokrystaliczną FP III, utworzoną z wolnych izomerycznych pikolin (3 i 4), z pewnej ilości chlorowodorków tych dwóch zasad oraz z niewielkiej ilości chlorowodorku 2,6-lutydyny. Chlorowodorki te oczywiście tworzą nasycony roztwór tych soli w mieszaninie 3 i 4-pikolin.



Rys. 1

Schemat I uwidocznia kolejny przebieg opisanych operacji. W schemacie tym pokazano, że używa się kolejno trzech jednakowych szarż I, II i III frakcji pikolinowej 142° — 145°C, mie-

sza się w reaktorze R ze stężonym kwasem solnym, następnie usuwa się przez destylację wodę i 20% HCl używając kolumny K. Po każdym usunięciu wody i 20% kwasu solnego wprowadza się do reaktora wolne zasady FP, które jak wynika z opisu i widać ze schematu zawracane są dwukrotnie jako cieczy pokrystaliczne FP I i FP II do zbiornika A, a następnie do reaktora R. Po wytrąceniu i odwirowaniu na wirówce W produktu LHCl III, ciecz pokrystaliczna FPIII = PP odprowadzona jest z układu do dalszego rozdzielania izomerycznych pikolin.

Poniżej podany jest przebieg wytrącania chlorowodorku 2,6-lutydyny.

Wychodząc z 1000 g trzystopniowej frakcji zasad pikolinowych, 321 g podzielono na trzy równe porcje, po 107 g, i kolejno zamieniano na chlorowodorki przez dodanie nadmiaru kwasu solnego. Zamiana na chlorowodorki odbywała się w kolbie zaopatrzonej w krótką kolumnę destylacyjną. Odestylowywano początkowo wodę, a potem 20% kwas solny. Następnie przenoszono chlorowodorki do szklanego reaktora zaopatrzonego w mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, ogrzewano i wkraplano wolne zasady pikolinowe mieszając i ogrzewając. Przy wytrącaniu pierwszej porcji wkroplono 679 g frakcji FP, pozostałych z ogólnej ilości 1000 g po wzięciu z nich, jak wspomniano wyżej 321 g. Wypadły na gorąco kryształy 2,6-lutydyny LHCl I. Po ostygnięciu odwirowano osad na wirówce i zmierzono temperaturę krzepnięcia (238°C). Aby uniknąć strat w wolnych zasadach podczas sączenia na Büchnerze, stosowano kilka płuczek z rozcieńczonym kwasem solnym. Drugą porcję chlorowodorków otrzymano w reaktorze w ten sam sposób co i poprzednio, poczym wkraplano, mieszając i ogrzewając wolne zasady FPI otrzymane jako ciecz pokrystaliczną po odsączeniu pierwszej porcji kryształów chlorowodorku 2,6-lutydyny LHCl I. Osad LHCl II odwirowano na wirówce i zmierzono temperaturę krzepnięcia, która wyniosła jak poprzednio 238°C.

Do trzeciej porcji chlorowodorków wkroplono w ten sam sposób wolne zasady FP II otrzymane po odsączeniu drugiej porcji kryształów chlorowodorku 2,6 lutydyny LHCl II. Otrzymany osad LHCl III odwirowano na wirówce. Zmierzona temperatura krzepnięcia okazała się znacznie niższa, a mianowicie 218°C, porcja zawierała więc pewną ilość chlorowodorku

4-pikoliny. Uzyskana ilość chlorowodorków 2,6-lutydyny wyniosła 417 gramów.

W dwóch pierwszych porcjach otrzymano technicznie czysty produkt, w trzeciej chlorowodorek 2,6-lutydyny był zanieczyszczony niewielką ilością chlorowodorku 4-pikoliny.

Niżej podany jest schemat orientacyjny obliczenia, jakich ilości FP trzeba użyć do otrzymania określonej ilości produktów LHCl I, LHCl II, LHCl III. W obliczeniach tych nie brano pod uwagę nadmiaru chlorowodoru, który jest wytrącony razem z chlorowodorkiem 2,6-lutydyny. Poprawkę na ten nadmiar trzeba obliczać każdorazowo na podstawie analizy osadów.

Założmy, że 100 g frakcji pikolinowej (142° — 145°) zawiera x g 2,6-lutydyny o ciężarze cząsteczkowym $M_L = 107,15$ oraz $(100-x)$ g mieszaniny izomerycznych pikolin o ciężarze cząsteczkowym $M_{3P} = M_{4P} = 93,12$; założmy zgodnie z schematem I, że dla otrzymania mieszaniny izomerycznych pikolin prawie całkowicie uwolnionych od lutydyny, przerabiamy trzy szarże po 100 g frakcji pikolinowej na chlorowodorki i prowadzimy trzy kolejne wytrącania chlorowodorku 2,6-lutydyny. Założmy, że do takiego wytrącania potrzeba nam y g frakcji pikolinowej FP.

Jeżeli analiza wykaże, że mieszanina chlorowodorków zasad pikolinowych zawiera z procentów molowych nadmiaru chlorowodoru, a produkty I, II, III z_1 , procentów molowych nadmiaru HCl, wówczas dochodzimy do równań na których oprzeć należy obrachunek.

1. Z 300 g frakcji pikolinowej FP, zawierającej x g 2,6-lutydyny po zamianie na chlorowodorki zasad pikolinowych otrzymamy:

$$n_L = \frac{3x}{M_L} \text{ moli chlorowodorku lutydyny}$$

oraz

$$n_P = \frac{3(100-x)}{M_P} \text{ moli chlorowodorków izomerycznych dwóch pikolin}$$

Do tego dojdzie nadmiar kwasu solnego, HCl:

$$\left(\frac{3x}{M_L} + \frac{3(100-x)}{M_P} \right) 0,01z \text{ moli HCl}$$

Czyli ogółem moli HCl:

$$\left[\left(\frac{3x}{M_L} + \frac{3(100-x)}{M_P} \right) (1 + 0,01)z \right] \text{ moli HCl}$$

2. Po użyciu do potrójnego wytrącania (schemat I) 100 y gramów frakcji pikolinowej FP, powinniśmy otrzymać następującą ilość moli n_L chlorowodorku 2,6-lutydyny:

$$n_L = \left(n_L + \frac{yx}{M_L} \right) = \left(\frac{3x}{M_L} + \frac{yx}{M_L} \right)$$

oraz nadmiaru chlorowodoru:

$$\Delta \text{HCl} = \left(\frac{3x + yx}{M_L} \right) 0,01 z_1 \text{ moli}$$

Oczywiście ogólna liczba moli chlorowodoru przed wytrąceniem produktów I, II, III i po ich wytrąceniu muszą być sobie równe:

$$\begin{aligned} \left[\frac{3x}{M_L} + \frac{3(100-x)}{M_P} \right] (1 + 0,01)z &= \\ &= \frac{(3x + yx)(1 + 0,01)z_1}{M_L} \end{aligned}$$

Stąd można obliczyć y .

Zazwyczaj obliczona w ten sposób wartość na y jest za wysoka, gdyż pewna ilość chlorowodorku związana jest z izomerycznymi pikolinami 3P i 4P, które utworzyć muszą nasyczone roztwory soli w wolnych zasadach pikolinowych.

Celem oznaczenia tej ilości związanego chlorowodoru można część cieczy pokrystalicznej, otrzymanej po odwirowaniu trzeciego z kolei osadu LHCl III chlorowodorku lutydyny umieścić w zważonej kolbie Erlenmayera i odparować wolne zasady. Pozostałość można zważyć lub też rozpuścić w wodzie i oznaczyć ilość jonów chlorowych.

Rozdzielanie izomerycznych pikolin

Po odsączeniu LHCl III, zawierającego z reguły niezupełnie czystą sól chlorowodorową 2,6-lutydyny, w cieczy pokrystalicznej pozostają ja-

ko składniki główne 3- i 4-pikoliny jako wolne zasady, oraz częściowo jako chlorowodorowe sole, wysycające w temperaturze odwirowywania wolne zasady 3- i 4-pikoliny. Poza tym w roztworze znajduje się od 1% do 2% chlorowodoru lutydyny oraz małe ilości innych zasad, np. 2-pikoliny zwłaszcza zaś wyżej wrzących izomerycznych lutydyn, których nie zdołała zatrzymać w odcieku kolumna destylacyjna.

W zależności od celu, jaki stawiać będą odbiorcy zasad pikolinowych, oraz w zależności od aparatury, jaką rozporządzać będzie mogła instalacja półtechniczna lub techniczna, obrać należy jeden z wariantów niżej opisanych. Jeden z tych wariantów doprowadza do czystych składników, wymaga jednak bądź to wydajnej, wielopółkowej kolumny, odpornej na korodujące działanie chlorowodorów pikolinowych, bądź też urządzeń chłodniczych, umożliwiających chłodzenie mieszaniny do -35°C i poniżej.

Drugi wariant wymaga urządzeń znacznie prostszych, ale umożliwia otrzymywanie technicznie czystej 4-pikoliny, oraz mieszaniny zawierającej około 80% 3-pikoliny i 20% 4-pikoliny. O ile wytwórnie przerabiające 3-pikolinę, np. na kwas nikotynowy i dalsze jego pochodne, zadowolą się wspomnianym stopniem czystości, wariant drugi jest łatwiejszy do zrealizowania. Zagadnienie oddzielenia kwasu nikotynowego od domieszki około 20% kwasu izonikotynowego jest odrębnym problemem, którym się tu nie zajmujemy.

Wariant I.

Rozdzielanie chlorowodorów 3- i 4-pikoliny za pomocą frakcjonowanej destylacji

W zasadzie zagadnienie destylacji chlorowodorów izomerycznych pikolin sprowadza się do następujących dwóch operacji:

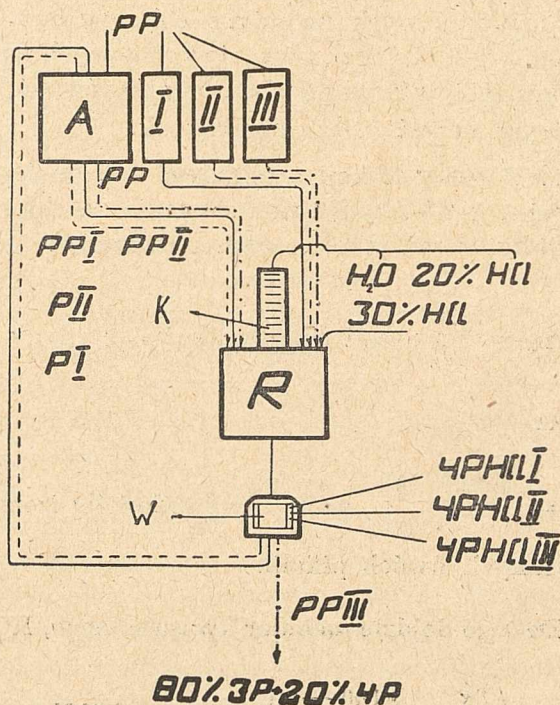
1. Wytworzenie chlorowodorów oraz ich odwodnienie;
2. Destylacja soli chlorowodorowych, w której wyniku otrzymuje się w odbieralniku 90 — 93% chlorowodorek 3-pikoliny, jako produkt zaś dolny kolumny 94% chlorowodorek 4-pikoliny.

Rozporządzalna ilość surowca jest zwykle tak

niewielka, że w grę może wchodzić na razie destylacja nieciągła. W tych warunkach może się okazać bardzo dogodne przerobienie na chlorowodorki całkowitej ilości cieczy pokrystalicznej FP III (schemat I), zawierającej głównie dwie izomeryczne pikoliny. Po oddestylowaniu wody, następnie azeotropu zawierającego 20% kwas solny, oraz po usunięciu przedgonu, który zawiera pewną ilość wolnych zasad, należy poprowadzić destylację tak, aby zebrać możliwie największą ilość 90% chlorowodoru 3-pikoliny. Frakcje dalsze, zawierające mieszaninę chlorowodorów obu izomerów, należy zebrać osobno, celem dołączenia ich do następnej destylacji, a w kotle zebrać chlorowodorek 4-pikoliny, który zawiera zazwyczaj około 94% tej soli.

Można jednak obrać inną drogę, mianowicie można, zgodnie z opisem podanym niżej jako wariant drugi, wydzielić chlorowodorek 4-pikoliny tak, aby otrzymać w cieczy pokrystalicznej mieszaninę 80% 3-pikoliny i 20% 4-pikoliny. Mieszaninę tę należy zadać nadmiarem kwasu solnego i po usunięciu wody, 20% kwasu solnego i przedgonu, zawierającego wolne zasady, oddestylować 90% chlorowodorek 3-pikoliny.

Wybór metody w wykonaniu praktycznym uzależniony będzie od tego czy chlorowodorek 4-pikoliny będzie bardziej lub mniej zanieczyszczony produktami rozkładu, który nastąpił w kolbie.



Rys. 2

Wariant II

Czynności związane z wydzielaniem chlorowodoru 4-pikoliny nie różnią się w zasadzie od wydzielania odpowiedniej soli 2,6-lutydyny. Należy jednak wydzielić chlorowoderek 4-pikoliny w takiej ilości, aby w wyniku otrzymać po odsączeniu osadu ciecz pokrystaliczną, zawierającą około 80% 3-pikoliny i 20% 4-pikoliny.

Wytrącenie to wymaga starannego odwodnienia i utrzymywania w tym stanie mieszaniny, gdy zaczną się wydzielać kryształy chlorowodoru 4-pikoliny. Trzeba bowiem mieć na uwadze, że strącana sól chłonie wilgoć oraz że jej rozpuszczalność w wolnych zasadach pikolinowych wzrasta bardzo gwałtownie wraz ze zmianą zawartości wody. Rozpuszczalność 4-pikoliny, a zwłaszcza 3-pikoliny w bezwodnej mieszaninie pikolin jest o wiele większa, aniżeli rozpuszczalność soli 2,6-lutydyny. Stąd więc po odsączeniu osadu soli 4-pikoliny w roztworze pozostaje dość znaczna ilość tych chlorowodorów. Ponieważ wpływ ujemny wywierają bardzo małe ilości wilgoci trudno jest obliczyć teoretycznie ilość soli, która się wytrąca po otrzymaniu odwodnionej mieszaniny chlorowodorów i wolnych zasad 3 i 4-pikoliny, gdyż nie zawsze można doprowadzić układ do tego samego stopnia usunięcia śladów wilgoci.

Dla każdej więc większej ilości zasad pikolinowych należy ustalić najdogodniejsze warunki wytrącania chlorowodoru 4-pikoliny. Jednak trzeba dążyć do tego, aby w cieczy pokrystalicznej mieszanina posiadała skład około 80% 3-pikoliny i 20% 4-pikoliny oraz, aby osad zawierał sól 4-pikoliny o możliwie najwyższym punkcie topnienia, zbliżonym do 154°C.

W tym celu doświadczenia laboratoryjne powinny ustalić ilość dodawanego kwasu solnego, który powinien być użyty na każde 100 części wagowych mieszaniny zasad. W ten sposób można osiągnąć wydajność możliwie zbliżoną do tej, jaką przewidują rozważania teoretyczne. Ponieważ, jak stwierdzono w czasie badań, można przyjąć, że ilości 3 i 4-pikoliny w mieszaninie FPIII są jednakowe, wyliczenie ilości kwasu solnego potrzebnego do wytrącenia chlorowodoru 4-pikoliny nie przedstawia trudności. Aby otrzymać możliwie czysty chlorowoderek 4-pikoliny, należy przed jego wytrąceniem przedestylować ciecz pokrystaliczną FPIII pozostałą po usunięciu trzeciej porcji chlorowodorów 2,6-lutydyny.

Przebieg procesu wytrącania chlorowodoru 4-pikoliny

Chlorowoderek 4-pikoliny wytrącano z mieszaniny obu izomerów pozostałych po usunięciu chlorowodoru 2,6-lutydyny FPIII w ilości 648 g. Mieszaninę tę przedestylowano na krótkiej kolumnie. W kolbie destylacyjnej pozostało 11 g chlorowodorów, które wysyciły roztwór obu wolnych zasad. (Pozostałość tę należy zawracać do obiegu). Po destylacji otrzymano 635 g mieszaniny obu izomerów. Obliczono, że, aby otrzymać mieszaninę zbliżoną swym składem do eutektycznej złożonej z około 80% chlorowodoru 3-pikoliny i 20% chlorowodoru 4-pikoliny, należy zamienić 238,5 g zasad na chlorowodorki. Postępowano tym razem w ten sam sposób, co i przy wytrącaniu chlorowodoru 2,6-lutydyny. Ilość 238,5 g PP mieszaniny podzielono na trzy porcje po 79,5 g i dodano do każdej z nich nadmiaru kwasu solnego. Za każdym razem oddestylowywano na kolumnie wodę i 20% kwas solny, a następnie przelewano na gorąco chlorowodorki do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, wkraplacz i chłodnicę zwrotną. Następnie ogrzewano i wkraplano, mieszając zawartość kolby, pozostałe 396,5 g mieszaniny izomerów PP. Po wkropleniu zasad przelewano na gorąco do krystalizatora (naczynie emaliowane) i po ostudzeniu odwirowano kryształy 4- PHCl I na wirówce. Do drugiej porcji chlorowodorów otrzymanych w ten sposób, co poprzednio, wkraplano mieszaninę wolnych zasad PPI otrzymaną po odsączeniu I-ej porcji kryształów chlorowodoru 4-pikoliny, i osad 4 PHCl II jak poprzednio odwirowano na wirówce. Do trzeciej porcji chlorowodorów wkraplano mieszaninę PP II otrzymaną po odsączeniu drugiej porcji kryształów chlorowodoru 4-pikoliny. Temperatury krzepnięcia osadów 4 PHCl I i 4 PPHCl II wynosiły 148° C, trzeci osad 4 PHCl III krzepł w temp. 140° C. Otrzymano łącznie 331 g chlorowodoru 4-pikoliny.

Przesącz po odwirowaniu trzeciego osadu 4 PHCl III, zawierający mieszaninę zasad, zbliżoną swoim składem do składu mieszaniny eutektycznej chlorowodorów 80% 3-pikoliny i 20% 4-pikoliny, przedestylowano na krótkiej kolumnie. Otrzymano 355 g mieszaniny zasad.

W kolbie pozostało 49 g chlorowodorków, które wysysały sobą wolne zasady. Pozostałość tę zawrócono z powrotem do obiegu.

Kryształy otrzymywane w wyniku trzeciej krystalizacji są zazwyczaj mniej czyste od otrzymanych w dwóch pierwszych szarżach. Świadczy to, że po wytrąceniu całkowitej ilości soli 4-pikoliny, jaka może się wytrącić w danych warunkach, w osadzie znajdowała się niewielka ilość mieszaniny chlorowodorków, zawierająca 80% 3-izomeru i 20% 4-izomeru.

Przedestylowaną ciecz pokrystaliczną uważano zgodnie z założeniem za produkt końcowy, gdyż rozdzielanie tej mieszaniny na składniki wymaga użycia innych metod, o których będzie mowa w jednym z następnych komunikatów.

Bilans materiałowy całego procesu wytrącania chlorowodorku 2,6-lutydyny i chlorowodorku 4-pikoliny, aż do otrzymania mieszaniny zasad o składzie mieszaniny zawierającej około 80% 3-pikoliny i 20% 4-pikoliny przedstawia się następująco:

	lutydyny	—	312 g	31,2 %
	4-pikoliny	—	309 g	30,9 %
	3-pikoliny	—	284 g	28,4 %
zwrócono do obiegu ,	do obiegu	—	43 g	4,3 %
	straty	—	52 g	5,2 %
Razem:			1000 g	100 %

Należy zaznaczyć, że procentowe zawartości poszczególnych składników we frakcji pikolinowej 142°—145° C zmieniają się w zależności od procesów zachodzących w piecach koksowniczych oraz w toku dalszej przeróbki smoły pokoksowej. Dlatego też podany skład mieszaniny zasad należy uważać jako orientacyjny.

Zestawienie wyników:

1. Opisano metodę rozdzielania 2,6-lutydyny i trzech izomerycznych pikolin. Podano dwa warianty rozdzielania mieszaniny 4-pikoliny i 3-pikoliny.
2. Stwierdzono zgodnie z obserwacją E. A. Coulsona i I. Jonesa, że po oddzieleniu za pomocą destylacji 2-pikoliny, wbrew temu, czego by się można było spodziewać, temperatura zbieranych frakcji wzrasta stopniowo i powoli od 130° do 142° C.

3. Wytrącanie chlorowodorku 2,6-lutydyny, a następnie chlorowodorku 4-pikoliny zachodzi po zmieszaniu i oziębieniu mieszaniny bezwodnych wolnych zasad z pewną ilością ich chlorowodorków. Bezwodne sole chlorowodorowe zasad pikolinowych otrzymuje się działaniem stężonego kwasu solnego po odparowaniu wody i azeotropu woda-chlorowodór.
4. Pierwsze dwa osady chlorowodorku 2,6-lutydyny i pierwszy osad chlorowodorku 4-pikoliny zawierają około 95% tych soli. Trzeci osad chlorowodorku lutydyny i drugi osad 4-pikoliny są zazwyczaj mniej czyste. W razie potrzeby mogą one być zawracane do obiegu.
5. Po usunięciu 2,6-lutydyny i 4-pikoliny pozostała mieszanina zawiera około 80% 3-pikoliny i 20% 4-pikoliny.
6. Opisano metodę destylacji chlorowodorków 3-pikoliny i 4-pikoliny w wyniku której otrzymuje się 90—92% chlorowodorek 3-pikolinowy jako produkt destylacji i 94% chlorowodorek 4-pikolinowy jako produkt dolny kolumny.

Summary

1. A method for separation of the components constituting the so called tar base fraction 142—145° has been described.

2. 2-picoline is distilled off as usually by simple fractional distillation in a batch process.

3. In accordance with the observation of E. A. Coulson and I. Jones no sharp transition from the temperature 130°C to 142°C was noticed, on the contrary, the distillation curve showed a gradually increase of the condensation temperature, rising from 130° up to 142°C.

4. A convenient method for separating 2,6-lutidine, and afterwards 4-picoline, as hydrochloric salts precipitated from dehydrated free picoline bases has been described. It consists in stepwise threefold precipitation of 2,6-lutidine hydrochloride by mixing an adequately chosen amount of dehydrated hydrochlorides of all of the three bases with free tar base fraction 142—145°C. The hydrochlorides are obtained by mixing the three degree tar base fraction with an excess of concentrated hydrochloric acid by distillation. The precipitation of 4-picoline hydrochloride is carried out in the same manner as that of the lutidine salt.

5. The remaining product containing approximately 80 percent of 3-picoline and 20 percent of 4-picoline should undergo further purification in another way.

Literatura

1. Wyniki prac wykonanych przez W. Świętosławskiego w USA nie ogłoszone drukiem.
2. E. A. Coulson i J. Jones, J. Soc. Chem. Ind., 65, 169 (1946).
3. W. L. Głowacki, H. Freiser, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2575 (1948).
4. W. Świętosławski, Metody rozdzielania i oczyszczania substancji — monografia oddana do druku.

Otrzymywanie katalizatorów mieszanych na drodze galwanicznej

N. Majcher-Planeta

Streszczenie

W ramach zagadnienia otrzymywania na drodze galwanicznej ilościowo określonych stopów metali w zastosowaniu do produkcji katalizatorów, artykuł omawia stop cynkowo-żelazowy.

Przed nowoczesną elektrochemią otwiera się jeszcze jedna ciekawa dziedzina zastosowania, a mianowicie wyrób katalizatorów mieszanych do różnych reakcji organicznych.

Katalizatory otrzymane galwanicznie mają szereg zalet, a między innymi — wysoką czystość metali, a nade wszystko możliwość otrzymania ich w dowolnych trwałych kształtach np. w postaci rurek, pierścionków, wstęgi itp.

Pierwszą pracą z tej dziedziny było otrzymanie katalizatora zawierającego około 85% cynku i 15% żelaza.

Katalizator ten został zaproponowany przez mgr E. Treszczanowicza do reakcji odwodornienia cykloheksanolu do cykloheksanonu.

W literaturze fachowej nie znaleziono żadnej wzmianki odnośnie odkładania stopu cynkowo-żelazowego. Spotkano jedynie uwagi, że w elektrolitach do cynkowania należy wystrzegać się zanieczyszczeń żelazem, gdyż obecność jego prowadzi do tworzenia się gąbczastej struktury pokrycia cynkowego (Pfanhauser). Maksymalną ilością żelaza, przy której cynk się wydziela, jest mg/ltr (Homiakow).

Warunkiem równoczesnego wydzielania się z elektrolitu dwu (lub więcej) rodzajów równoważnych jonów jest równość lub bliskość ich potencjałów wydzielania.

Przez zmniejszenie stężenia jonów metalu szlachetniejszego, można tak zmienić potencjał własny tego metalu, że umożliwi to jednoczesne wydzielanie się jego jonów z jonami drugiego metalu. W tym celu stosuje się zwykle jony zespolone, w skład których wchodzi atomy jednego z metali. Jony te, ulegając jedynie częściowej dysocjacji w miarę wydzielania się ich na katodzie, utrzymują stałe i odpowiednio małe stężenie jonów danego metalu w roztworze. Jeżeli przy tym drugi metal wcale nie tworzy jonów zespolonych z czynnikiem kompleksującym, lub tworzy je tylko w minimalnej ilości, — to możliwe jest takie uregulowanie stężenia, aby

leżało ono powyżej stężenia jonów metalu szlachetniejszego.

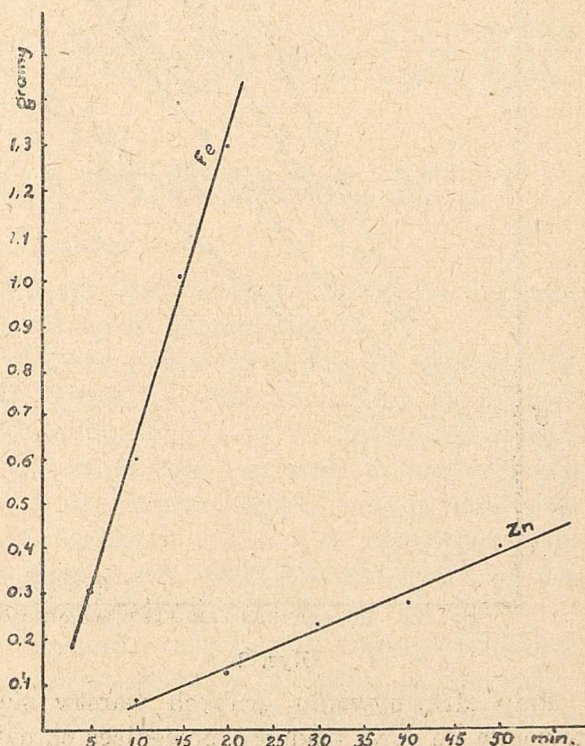
Poważną trudnością było dobranie czynnika kompleksującego. Eksperymenty poszły po linii wypróbowania nieorganicznych i organicznych substancji (koloidów).

Według Schlöttera, Lisseganga i innych każdemu elektrolitowi odpowiada jemu tylko właściwa ilość danego koloidu, przy czym nie każdy koloid jest odpowiedni.

Najlepsze wyniki otrzymano stosując sole glinu i przy tych się zatrzymano.

Ustalając skład elektrolitu zbadano ilościowe wydzielanie się cynku i żelaza z oddzielnych roztworów. Wszystkie składniki pomocnicze każdej kąpieli były jednakowe, a różnica polegała tylko na użyciu siarczynu cynku, bądź siarczynu żelaza.

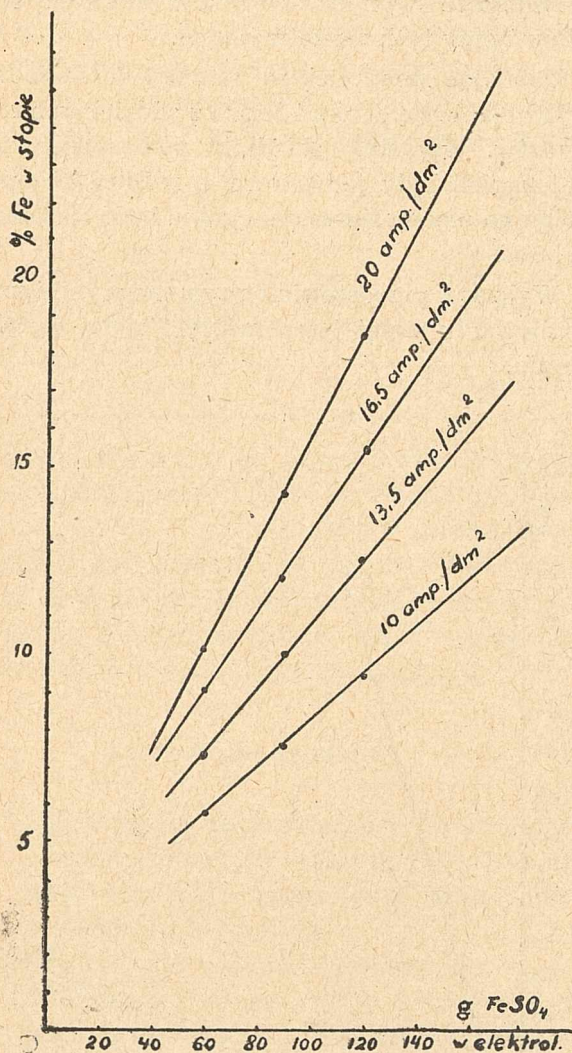
Wykres 1 przedstawia otrzymane wyniki przy zachowaniu stałej temperatury i stałej gęstości prądu.



Rys. 1

Jak widać, w danych warunkach żelazo wydziela się znacznie szybciej (prawie 10 razy) w stosunku do cynku. Ponieważ stosunek wzajemny tych metali w stopie powinien być 15 : 85 więc zmieszano elektrolity w odpowiedniej ilości (10 : 56,6), lecz otrzymane warstwy wykazały tylko minimalny procent żelaza. Drogą prób dobrano właściwy stosunek elektrolitów.

Badając wpływ gęstości prądowej i temperatury na ilościowy skład warstwy ustalono, że przy dużych gęstościach prądowych otrzymywano nieodpowiednią strukturę warstwy. Wykres 2 podaje zależność procentowej zawartości żelaza w warstwie od gęstości prądowej i ilości siarczanu żelaza w elektrolicie, przy stałej temperaturze i stałej zawartości pozostałych składników.



Rys. 2

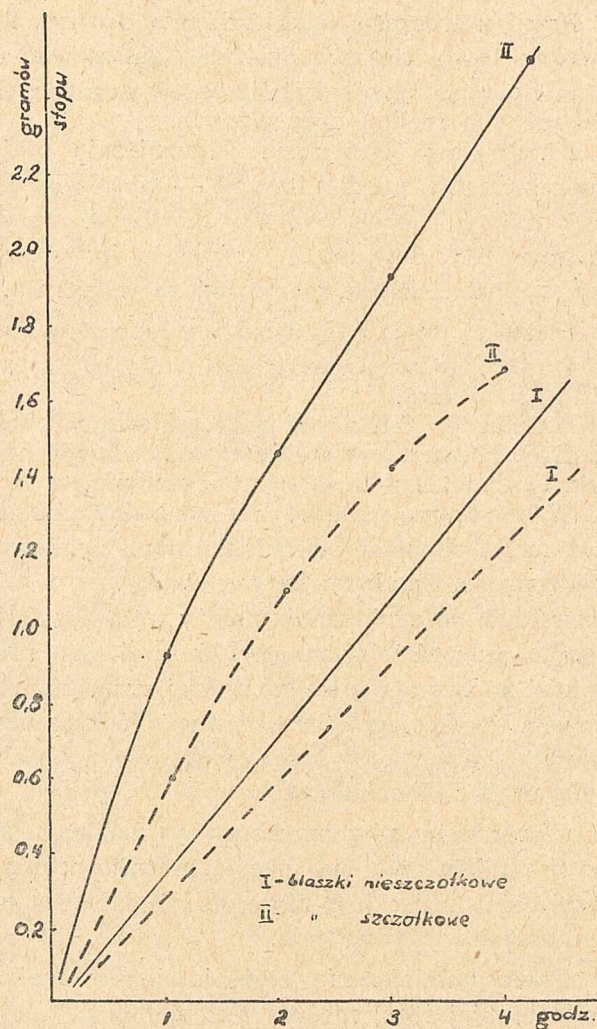
Przy otrzymywaniu grubych warstw stopu wyłoniła się nowa trudność, polegająca na nara-

staniu dendrytów w miarę odkładania się warstwy.

Spowodowane to było zawartością w kąpeli substancji koloidalnych wprowadzonych celowo, aby wyrównać potencjały wydzielania obu metali.

Zastosowano mechaniczne, okresowe wygładzanie powierzchni (szczotkowanie) w czasie pracy.

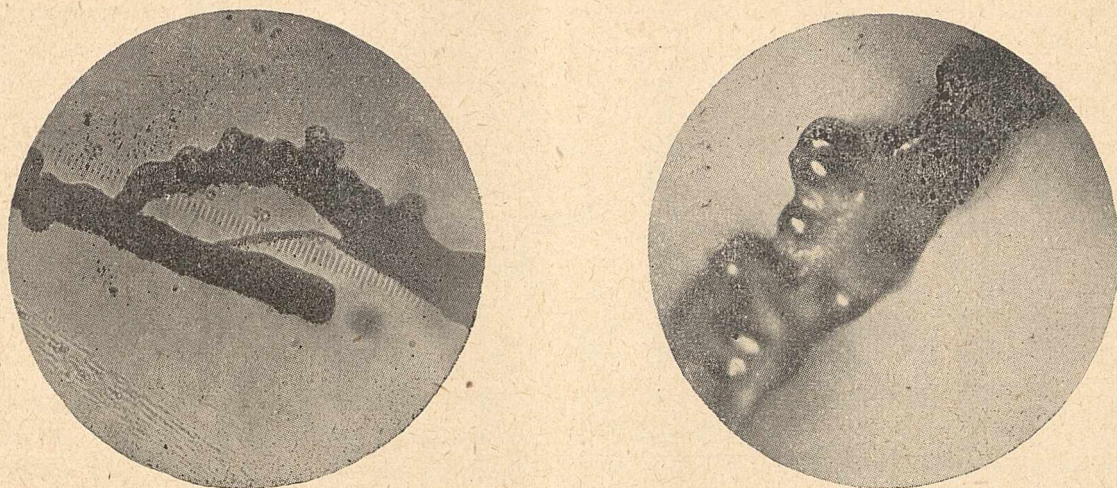
Wykres 3 ilustruje wpływ szczotkowania na ilość wydzielanego stopu.



Rys. 3

Jak widać z wykresu, aktywowanie powierzchni wybitnie podnosi szybkość narastania warstwy, przy czym stwierdzono w niej większy procent żelaza niż w warstwach nieszczotkowanych. Próbę prowadzono w ten sposób, że jedna blaszka pozostawała w elektrolicie przez cały czas próby, a drugą szczotkowano co godzinę.

Ponieważ otrzymywanie stopu o stałym składzie wymaga zachowania przez cały czas proce-



Rys. 4

su stałego składu elektrolitu, wyłoniła się kwestia właściwego dosycania kąpeli w sposób ciągły, oraz utrzymywania stałego stężenia jonów wodorowych.

Z wielu różnych rozwiązań tego zagadnienia wybrano zasilanie z dwóch anod żelaznej i cynkowej, umieszczonych w oddzielnych diafragmach i podłączonych do oddzielnych źródeł prądu. Ustalono przy tym, że powierzchnia anod powinna być mniejsza, a co najwyżej równa powierzchni katody. Kąpiel zaś musi być mieszana i często filtrowana.

Minimalne nawet zmiany warunków pracy prowadziły do powstawania dendrytów, przy czym przybierały one rozmaite formy. Otrzymy-

wano dendryty o kształcie liści, kulkowatych maczug, cienkich silnie rozrośniętych gałązek itd.

Stwierdzono przy tym, że w dendrytach jest znacznie więcej żelaza niż w stopie, co dowodzi, że procent żelaza w stopie zależy od gęstości prądu.

Dalsze prace w tej dziedzinie idą w kierunku opanowania techniki otrzymywania stopu cynkowo-żelazowego od razu w postaci rurek i pierścionków, a prócz tego otrzymywania stopów innych metali.

S u m m a r y

The work on electrolytic production of the definite metal alloys for the catalysts manufacture was carried out. The preparation of zinc-iron alloy is described.

Oznaczanie wilgoci w tłuszczach

S. Hempel i M. Jędraszko

S t r e s z c z e n i e

Podano metodę oznaczania wilgoci (zawartości wody) w tłuszczach i opisano aparaturę skonstruowaną dla tego celu (podano schemat tej aparatury).

Tłuszcze płynne lub stałe mają zdolność pobierania wody ze swego otoczenia i utrzymywania jej w formie rozpuszczonej w stężeniu zależnym od temperatury.

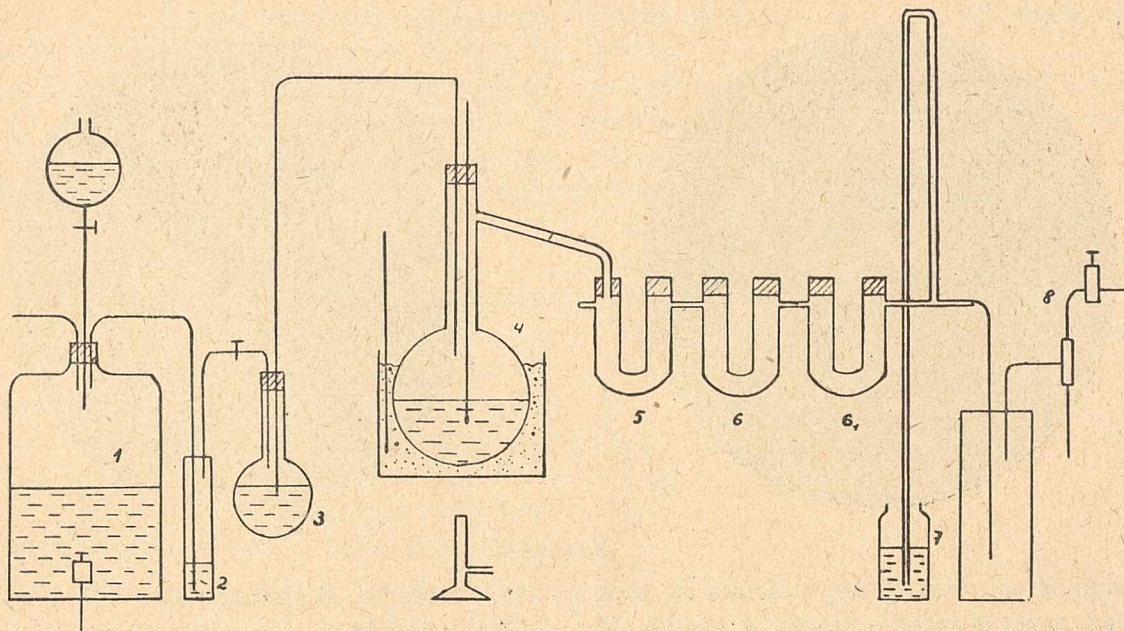
Podniesienie temperatury powoduje podniesienie cząstkowej prężności pary wodnej, co umożliwia osuszenie oleju.

Zawartość wody w oleju powoduje hydrolizę glicerydów, a w procesie uwodornienia zatruwa katalizator i osłabia jego aktywność. Dlatego oznaczenie zawartości wody w tłuszczach płyn-

nych ma duże znaczenie techniczne w pracach badawczych i przemysłowych.

Toluenowa metoda oznaczania zawartości wody (przez jej oddestylowanie z toluenem lub ksylenem) nie daje się tu zastosować ze względu na małą zawartość wody w tłuszczach płynnych. W technologicznych pracach badawczych nad tłuszczami w Gł.I.Ch.P. zastosowano metodę destylacji w próżni oraz absorpcję pary wodnej pięciotlenkiem fosforu.

Zastosowano do tego celu aparat według załączonego schematu. W kolbie (4) znajduje się odważona ilość badanego oleju. Kolba jest



Rys. 1

ogrzewana za pomocą łaźni piaskowej lub olejowej. Pompa wodna (8) wytwarza próżnię w kolbie i w tarowanych U — rurkach. Rurka (5) jest pusta, zaś rurki (6) i (6₁), zawierają pięciotlenek fosforu na wacie szklanej. Manometr (7) wskazuje otrzymaną próżnię. Dla przepędzenia resztek pary wodnej z kolby przepuszcza się przez cały czas destylacji azot, zmagazynowany w butli (1), suszony w płuczce (2) i dozowany przez przepływ przez kapilarę w kolbie (3).

Różnica wagowa pomiędzy tarą rurek i ich ciężarem po destylacji daje ilość wody oddestylowanej z oleju.

Dobra pompa wodna winna zredukować ciśnienie w aparacie do 15—20 mm słupa rtęci. Przy takiej próżni można odpędzić wodę, stosując temp. 100—115° C, przy czym przekroczenie temperatury może spowodować oddestylowanie, absorpcję i rozkład wolnych kwasów tłuszczowych przez pięciotlenek.

Ściemnienie pięciotlenku fosforu w U — rurkach dowodzi oddestylowania wolnych kwasów tłuszczowych.

S u m m a r y

A method of moisture determination in fats, and the apparatus used is described.

Synteza tiochlorku fosforu

B. Boehwic

S t r e s z c z e n i e

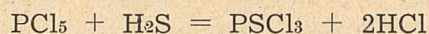
Opisano metodę otrzymywania tiochlorku fosforu za pomocą ogrzewania w zamkniętym naczyniu do t. 130° mieszaniny trójlorku fosforu i siarki w obecności chlorku siarki w roli katalizatora. Wydajność otrzymanego produktu jest prawie teoretyczna.

Tiochlorek fosforu jest ważnym produktem wyjściowym do syntez organicznych związków tiofosforowych.

Przy wyborze metod otrzymywania tego związku, opisanych w literaturze chemicznej

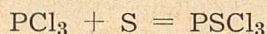
odrzucałem syntezę wymagające trudno dostępnych produktów wyjściowych, jak na przykład wielosiarczoków fosforu, tiocyjanianów itp. Chodziło również o wybór syntez, dającej najlepszą wydajność.

Tiochlorek fosforu otrzymał po raz pierwszy G. S. Sérullas (1) w 1829 r. z pięciochlorku fosforu i siarkowodoru:



Metoda ta jednak po sprawdzeniu okazała się niezbyt korzystna ze względu na mierną wydajność (66%) oraz na zanieczyszczenia produktu reakcji siarką i trójlorkiem fosforu.

Prosta metoda otrzymywania tiochlorku fosforu podana została przez L. Henry'ego (2). Syntezę tiochlorku fosforu według tej metody stosowali również Niemcy w okresie ostatniej wojny (3). Synteza ta polega na ogrzewaniu równocząsteczkowych ilości siarki i trójdchlorku fosforu w zatopionej rurze szklanej lub w autoklawie z ołowianą wkładką do t. 130°:



Zgodnie ze wskazówkami zawartymi w pracy Henry'ego ogrzewałem mieszaninę siarki i trójdchlorku fosforu w zatopionej rurze szklanej do temp. 130° w ciągu ośmiu godzin. Jednak już po oziębieniu rury do temp. pokojowej wykrył się w niej duża ilość siarki; po otworzeniu zaś rury, odsączeniu siarki (której waga równała się ilości użytej do przeprowadzenia doświadczenia) i przedestylowaniu ciekłego produktu reakcji, otrzymałem niezmienny trójdchlorek fosforu i zaledwie ślady wyżej wrzącej frakcji.

Wobec tego postanowiłem powtórzyć doświadczenie w obecności substancji katalizującej reakcję. Po dokonaniu szeregu prób w poszukiwaniu odpowiedniego katalizatora spróbowałem przeprowadzić syntezę Henry'ego w obecności małych ilości chlorku siarki. Doświadczenie wykonałem w sposób następujący: mieszaninę 41,2 g trójdchlorku fosforu (0,3 mola), 11,0 g siarki (0,3 mola z małym nadmia-

rem) i 3 g chlorku siarki (0,05 mola), ogrzewałem w grubościenniej, zatopionej rurze szklanej, umieszczonej w piecu bombowym do t. 130—135° w ciągu trzech godzin. Po oziębieniu i otwarciu rury produkt reakcji odsącałem od małej ilości wydzielonej siarki i poddawałem go destylacji przy użyciu małej kolumny rektyfikacyjnej Hempla z pierścieniami Raschiga. Otrzymałem ok. 49 g produktu wrzącego w 124—125°/760 mm bez śladu przedgonu. Wydajność tiochlorku fosforu otrzymanego za pomocą powyższej metody wynosi 96% teoretycznej.

Ze względu na to, że wydajność produktu jest prawie teoretyczna, a substancjami wyjściowymi są łatwo dostępne związki, ponadto synteza i destylacja mogą być wykonane w naczyniach z wkładkami ołowianymi, sposób otrzymywania tiochlorku fosforu z trójdchlorku fosforu i siarki w obecności chlorku siarki znakomicie nadaje się do produkcji na dużą skalę.

Summary

Preparation of phosphorus thiochloride has been achieved by heating a mixture of phosphorus trichloride and sulphur with sulphur chloride as catalyst in closed vessel at a temp. of 130°, with a theoretical yield.

Literatura

1. G. S. Sérullas. Ann. Chim. Phys. (2) 42, 25 (1829).
2. L. Henry. Ber. 2, 638 (1869).
3. FIAT, Final Report Nr. 949, October 14, 1946 (PB-60890). J. T. Thurston; p. 20.

ZE ŚWIATA

Porównanie różnych metod oznaczania wolnego chloru i chloramin w wodzie

J. J. Lurie i Z. W. Nikołajewa (Instytut Wodgeo), Zawodzkaja Laboratoria 7, 1950 r.

Chlorowana woda do picia zawiera pewne ilości tak zw. „resztek chloru“, które bywają oznaczane sposobem jodometrycznym lub kolorymetrycznym z o-tolidyną w specjalnych ośrodkach kontroli procesów odkażania wody. Przy tej okazji zostało zaobserwowane zjawisko, którego nie można było wyjaśnić w ciągu dłuższego czasu. Przy zwiększaniu mianowicie ilości chloru, wprowadzonego do wody podczas chlorowania, ilość pozostałego chloru początko-

wo wrastała, następnie zmniejszała się do minimum bliskiego zeru, wreszcie jednak znów wzrastała.

Zjawisko to można wytłumaczyć niedokładnością stosowanych metod analitycznych, przy pomocy których wykrywano nie tylko wolny chlor, ale również różne inne substancje, jak niezdisocjowany kwas podchlorawy, jony podchlorynowe i chloraminy czyli produkty wzajemnego działania chloru i soli amonowych,

które się zawsze znajdują w wodach naturalnych. Działanie utleniające tych substancji na mikroorganizmy jest przy tym dosyć różne. Najwyższy potencjał utleniający posiada wolny chlor i kw. podchlorawy, szczególnie w środowisku b. kwaśnym. W środowisku mniej kwaśnym kwas podchlorawy przechodzi w jony podchlorynowe, których potencjał utleniający jest niższy wg reakcji:



Znając ogólny skład tych substancji (nadal nazywać je będziemy „wolnym chlorem“) i pH wody, możemy obliczyć ilość każdego z nich.

Utleniające potencjały chloramin są znacznie niższe i utleniające działanie najważniejszej z nich — jednochloroaminy można wytłumaczyć jej hydrolizą i powstawaniem nieznacznej ilości jonów podchlorynowych:

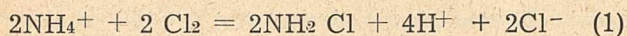
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OCl}^-$ które reagują z reduktorem. Potencjały utleniające roztworów mieszaniny chloru i soli amonowych przy różnych stężeniach i różnych pH są w praktyce zgodne z danymi obliczonymi na podstawie naszych teorii. Stała hydrolizy chloraminy okazała się równa

$$3,6 \cdot 10^{-21} \text{ (pK} = 20,44\text{)}.$$

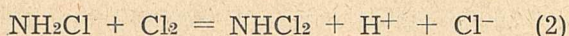
$$\frac{(\text{NH}_4^+) (\text{OCl}^-)}{(\text{NH}_2\text{Cl})} = K$$

Działanie chloraminy na mikroorganizmy jest słabsze, lecz dłuższe niż działanie chloru.

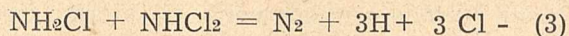
Opisane powyżej zjawisko zwiększania i zmniejszania się stężenia „resztek chloru“ w wodzie wraz z powiększeniem ilości chloru, która zostaje wprowadzona do wody, można wytłumaczyć w sposób następujący. Pierwsze porcje chloru wprowadzonego do wody reagują z jonami amonu, tworząc jednochloroaminę



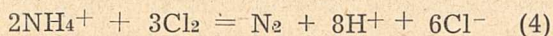
Krzywa „resztek chloru“, oznaczonego metodą jodometryczną wzrasta, lecz w rzeczywistości resztkami chloru są tu chloraminy. Po dodaniu pięciokrotnej w stosunku do azotu soli amonowych ilości chloru ($\text{Cl}_2 : \text{N}_2 = 70 : 14$) krzywa przestaje wzrastać. Dalsze dodawanie chloru prowadzi już do reakcji:



Wytworzona w tej reakcji dwuchloroamina reaguje z jednochloroaminą i przechodzi w azot:



Ilość pozostałego chloru zmniejsza się i krzywa spada. Gdy dodamy taką ilość chloru, która odpowiada sumarycznej reakcji:



tzn. w stosunku $\text{Cl}_2 : \text{N} = 7,6 : 1$, zawartość pozostałego chloru powinna spaść do zera. Dalsze dodawanie chloru do wody prowadzi do zjawienia się znów resztującego chloru i do powiększenia jego ilości. W tym wypadku uwarunkowane to jest nie chloraminą, lecz kwasem podchlorawym i jonami podchlorynowymi. W wodzie są jednocześnie obecne w małej ilości jedno- i dwuchloroaminy, które nie przereagowały jeszcze podług reakcji (3) i wolny chlor. Należałoby więc mieć taką metodę analityczną, która umożliwi oznaczenie wolnego chloru i chloraminy w wodzie. Takich metod zaproponowano trzy: pierwsza z zastosowaniem oranżu metylowego, druga — z p-aminodwumetyloaniliną i trzecia z arsenotolidyną. Ponieważ pierwsza metoda jest mało wypróbowana, a wyniki dwóch pozostałych otrzymane w niektórych laboratoriach są bardzo różne, należało przeprowadzić badania porównawcze.

Dla każdej wody odkażanej chlorem (ściekowej lub wody do picia) należy oznaczyć jej stosunek do chloru. W tym celu traktujemy wodę różnymi ilościami chloru w ciągu dosyć długiego czasu i na podstawie ilości chloru i chloraminy, które pozostały w roztworze, wykreślamy krzywe. Poza tym poddaje się kontrolnej analizie próbki wody podczas procesu chlorowania, przy czym oznacza się zawartość chloru chloraminy. Należy przy tym wziąć pod uwagę, że analizie poddaje się niestale układy, w których równowagę osiąga się po upływie dłuższego czasu, szczególnie gdy stężenie chloru i chloraminy jest niewielkie.

Wykonane zostało chlorowanie czystych roztworów, które zawierały jony amonowe przy pH = blisko 7 z oznaczeniem zawartości chloru i chloraminy przez stosowanie różnych dawek wprowadzanego chloru.

Oznaczenie wykonano przy pomocy wyżej wzmiankowanych metod po dwugodzinnym stanie w naczyniu zamkniętym. W większości wypadków znajdowaliśmy w punkcie załamania krzywej niewielkie ilości chloru, co

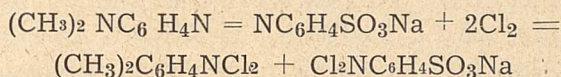
wskazuje na to, że reakcje nawet w ciągu dwóch godzin nie dobiegały końca.

Metoda jodometryczna

Metoda jodometryczna daje sumaryczną zawartość chloru i chloraminy, opisana poniżej metoda z zastosowaniem oranżu metylowego daje jedynie zawartość wolnego chloru. Przez kombinację obydwu metod można oznaczyć każdą składową część oddzielnie. Zasada metody jodometrycznej jest ogólnie znana. Do kolby z dobrze dopasowanym korkiem szklanym dajemy 100 ml analizowanej wody, zakwaszamy 2 ml kwasu siarkowego (1:3), dodajemy 2 ml 10% roztworu jodku potasu i 3 ml chloroformu, mocno wstrząsamy i miareczkujemy wydzielony jod roztworem tiosiarczanu sodowego (1 ml tegoż odpowiada 0,02 ml aktywnego chloru) aż do zaniku różowego zabarwienia w warstwie chloroformu. Po każdorazowym dodaniu miareczkującego roztworu należy płyn w kolbie mocno wstrząsnąć.

Zastosowanie metody z oranżem metylowym

Metoda ta polega na tym, że potencjał utleniający chloraminy (ok. 0,7 V) jest niewystarczający dla utlenienia oranżu metylowego, podczas gdy wolny chlor, którego potencjał utleniający równy jest 1,3 V, łatwo go utlenia. Przypuszczalne utlenianie oranżu metylowego zachodzi w myśl reakcji:



Celem oznaczania umieszczamy 100 ml badanej wody w naczyniu porcelanowym, dodajemy 2 krople 5n kwasu solnego i szybko miareczkujemy 0,005% roztworem oranżu metylowego, ciągle mieszając pałeczką szklaną do momentu ukazania się nieznikającego różowego zabarwienia. Z równania reakcji wynika, iż ilość zużytego 0,005% roztworu oranżu metylowego odpowiada dokładnie 0,0217 mg Cl_2 .

Przy miareczkowaniu małych ilości wolnego chloru (od 0,07 do 1 mg/l) należy wnieść poprawkę = 0,04 mg chloru, gdyż małe ilości chloru zbyt powoli reagują z oranżem metylo-

wym. Przy miareczkowaniu dużych ilości wolnego chloru poprawka ta nie ma znaczenia. Potwierdza to doświadczenie. Miareczkowanie jodometryczne i przy pomocy oranżu metylowego tej samej próbki pozwala, na podstawie różnicy otrzymanych wyników, oznaczyć zawartość w wodzie chloru w postaci chloraminy.

Taka kombinowana metoda oznaczania chloru i chloraminy jest prosta, dokładna i może być stosowana bezpośrednio bez rozcieńczenia badanej próbki wody. Jest to metoda objętościowa i błąd względny jest mniejszy niż przy stosowaniu niżej opisanych metod kolorymetrycznych. Przy stosowaniu metody jodometrycznej sumarycznego oznaczania chloru i chloramin należy brać pod uwagę możliwość obecności w badanej wodzie różnych domieszek, jak tlenki żelaza, które wytrącają jod z jodku potasu w środowisku kwaśnym.

Metoda z zastosowaniem arseno-tolidyny

Metoda ta oparta jest na tym, że szereg reakcji wolnego chloru z o-tolidyną prowadzi bardzo szybko do otrzymania barwnego związku, ta sama zaś reakcja z chloraminą (zamiast wolnego chloru) idzie b. powoli. Po dodaniu o-tolidyny do badanej wody już po 15 sek. następuje zakończenie reakcji między tym odczynikiem a chlorem, natomiast reakcja z chloraminą jeszcze się nie zaczyna. Wprowadzony do roztworu w tym momencie arsenian sodu szybko redukuje chloraminę i zabarwienie roztworu zależne będzie jedynie od wolnego chloru.

Do drugiej próby nie dodajemy arsenianu sodu i czekamy na zjawienie się zabarwienia zarówno od chloru jak chloraminy. Wreszcie do trzeciej próby dodajemy od razu arsenian sodu, który redukuje zarówno chlor, jak chloraminy i powstałe słabe zabarwienie uwarunkowane jest obecnością takich substancji, których arsenian nie redukuje, jak np. żelazo.

Bieg analizy

Do 3 naczyń A, B i C (pożądane jest, by naczynia były przyrządzone z białego szkła, by w nich bezpośrednio można było zrobić oznaczenie kolorymetryczne) nalewa się po 50 ml analizowanej wody.

Do naczynia A dodaje się 0,75 ml o-tolidyny*), szybko mieszając roztwór. Otrzymujemy żółte zabarwienie, które wywołane jest obecnością wolnego chloru, chloraminy i domieszek (np. żelaza).

Do naczynia B dodaje się 0,75 ml roztworu o-tolidyny, miesza się, a po upływie 15 sek. dodaje się 0,75 ml rozcieńczonego arsenianu sodu, który zawiera 5 g NaAsO_2 w litrze. Jak powyżej wyjaśniliśmy zabarwienie w tym wypadku zależne jest od obecności wolnego chloru i domieszek, których arsenian sodu nie redukuje.

Wreszcie do naczynia C dodajemy 0,75 ml arsenianu sodu, a następnie 0,7 ml o-tolidyny. Arsenian redukuje chlor i chloraminę, zabarwienie roztworu zależne jest w tym wypadku od domieszek.

Po upływie 3 minut oznaczamy zawartość chloru w naczyniu B.

Możemy w tym wypadku zastosować miareczkowanie kolorymetryczne, używając mieszaniny dwuchromianu i chromianu potasu, która ma także zabarwienie jak produkt reakcji chloru z o-tolidyną.

Do 50 ml wody destylowanej dodajemy z biurety roztworu 1 lub 2 w zależności od stężenia chloru do momentu wyrównania zabarwienia płynu z zabarwieniem roztworu w naczyniu B**).

Chlor mg/l	Roztwór 1 ml	Chlor mg/l	Roztwór 2 ml
0,01	0,3	0,5	2,6
0,02	0,7	0,7	3,6
0,03	1,1	1,0	5,2
0,05	1,9	1,5	8,0
0,07	2,8	2,0	11,2
0,10	4,4	3,0	18,0
0,15	7,4		
0,20	10,0		
0,25	13,0		
0,30	16,0		
0,40	21,0		

*) 1 g o-tolidyny rozciera się w porcelanowym moździerzu z 5 ml kwasu solnego (1:4) i rozpuszcza się w 150—200 ml wody i dopełnia się wodą w cylindrze miarowym do 500 ml i następnie kwasem solnym (1:4) do 1 litra.

**) „Roztwór 1” zawiera 0,25 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i 0,75 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ na litr, zaś „roztwór 2” także ilości soli na 100 ml.

Powyższa tabela pozwala obliczyć ilość chloru na podstawie zużycia płynu 1 lub 2.

Po upływie 4 minut oznacza się w taki sam sposób zawartość aktywnego chloru w naczyniu C, a po upływie 15 min. w naczyniu A.

Metoda arseno - tolidynowa oparta jest na różnej prędkości przebiegu 2 reakcji i to ponieważ jest jej minusem. Wszystkie dane, dotyczące czasu zakończenia reakcji (15 sek., 3 min., 4 min., 15 min.) uwzględnione są dla temperatury pokojowej, która nie zawsze jest jednokowa.

Metoda ta jest przy tym dosyć długotrwała.

Metoda z zastosowaniem p-aminodwumetyloaniliny.

Metoda ta oparta jest na tym, że w środowisku obojętnym ($\text{pH} = 6,8$) wolny chlor szybko reaguje z p-aminodwumetyloaniliną, dając czerwone zabarwienie. Wolny jod reaguje w podobny sposób, natomiast chloramina w tych warunkach ($\text{pH} = 6,8$) nie daje reakcji z p-aminodwumetyloaniliną. Po oznaczeniu intensywności zabarwiania uwarunkowanej obecnością w wodzie wolnego chloru, wprowadzamy do roztworu kryształek jodku potasu. Chloramina wydziela wówczas równoważną ilość wolnego jodu, która reaguje z p-aminodwumetyloaniliną, dając odpowiednio bardziej intensywne zabarwienie.

Bieg oznaczenia

a. Oznaczanie wolnego chloru.

Do cylindra (Nesslera) wlewamy 100 ml badanej wody, dodajemy 2 ml mieszaniny buforowej (35,5 g Na_2HPO_4 i 34 KH_2PO_4 na 1 litr), 0,5 ml 0,2% roztworu p-aminodwumetyloaniliny*) w czystym alkoholu metylowym i po dokładnym wymieszaniu przystępujemy szybko do kolorymetrycznego miareczkowania.

Do drugiego cylindra wlewamy 50 ml wody destylowanej, także ilość mieszaniny buforowej i roztworu p-aminodwumetyloaniliny; następnie dodajemy z biurety roztwór jodu, którego 1 ml odpowiada 0,5 mg aktywnego chloru.

Roztwór jodu dolewamy tak długo, aż zabarwienie płynu osiągnie taką samą intensywność, jak zabarwienie roztworu w pierwszym cylindrze.

*) Roztwór należy przechowywać w naczyniach z żółtego szkła.

Przy zawartości w wodzie wolnego chloru w ilości większej od 0,5 mg/l, bierzemy do próby mniejszą jej objętość i rozcieńczamy w cylindrze wodą destylowaną do 100 ml.

b. Oznaczanie chloraminy.

Do pierwszego cylindra dodajemy kryształek jodku potasu i mieszamy roztwór. Chloramina wydziela jod z jodku potasu, który reaguje z p-aminodwumetyloaniliną i zabarwienie roztworu wzrasta.

Dodajemy wówczas z biurety jod do drugiego cylindra do chwili zrównania intensywności zabarwienia w obu cylindrach.

Ogólne zużycie jodu w obu miareczkowaniach daje ogólną zawartość aktywnego chloru.

Oznaczenie należy wykonywać szybko.

Metoda ta jest szybsza od metody arseno-tolidynowej.

Fotokolorymetryczne oznaczanie małych ilości bezwodnika siarkawego w powietrzu

T. N. Kozlajewa, Wsiesiojuznyj Nauczno-issldowatelskoj Institut Ochrany Truda, Leningrad
Z. AN. Chim. IV, 2 (1949)

Z różnych ogłaszanych w literaturze metod oznaczania bezwodnika siarkawego (1—4) zwróciliśmy uwagę na reakcję jakościową, zalecaną przez Steigmanna (5) dla wykrycia SO_2 w sprzedażnej (a specjalnie fotograficznej) żelatynie. Wymieniona reakcja, oparta na tworzeniu kompleksu o zabarwieniu fioletowym, w rezultacie działania na SO_2 kwaśnego odczynnika fuksynowo - formaldehydowego, wydała nam się najodpowiedniejsza dla ilościowego fotokolorymetrycznego oznaczania małych ilości tego gazu.

Przed wszystkim niezbędne było wyjaśnienie warunków, które by zapewniały możliwość zużytkowania tej reakcji jakościowej dla ilościowego określenia przy pomocy fotokolorymetru. Poza tym należało znaleźć rozpuszczalnik aktywny dla pochłaniania bezwodnika siarkawego, wreszcie — zbadać możliwość stosowania metody przy obecności innych domieszek występujących w powietrzu w pomieszczeniach przemysłowych.

Przy przeprowadzaniu tej pracy stosowano podstawowy stężony roztwór bezwodnika siarkawego, otrzymanego z siarczku sodu przez działanie H_2SO_4 (o c.wł. 1,84) i pochłoniętego przez wodę destylowaną. Ilość bezwodnika siarkawego określano jodometrycznie. Z podstawowego roztworu drogą rozcieńczania otrzymywano roztwór o zawartości 0,01 mg SO_2 w 1 ml. Odczynnik przygotowywano w sposób następujący: Do 50 ml wody destylowanej dodawano 12 ml 5n H_2SO_4 i 1 ml 0,1% zasa-

dy fuksyny, roztwór silnie wstrząsano i po kompletnym odbarwieniu, (które następowało w ciągu 30 minut), dodawano 0,25 ml 40% formaliny. Pomiar intensywności promieniowania niepochłoniętego przez roztwór przeprowadzano przy pomocy układu fotokolorymetrycznego LIOT (6) z fotokomórką selenową i dwiema przenośnymi kiuwetami (każda długości 100 mm i pojemności 5 ml).

Intensywność zabarwienia, które powstaje po dodaniu odczynnika do roztworu zawierającego SO_2 , zmienia się stopniowo, jak to widać z wyników pomiaru, przytoczonych w tablicy 1. Ustalenie wskazań galwanometru nastę-

Tablica 1
Zmiana intensywności zabarwienia z upływem czasu przy temp. 20°C.

Czas w min.	Podziałki skali galwanometru Ilość mg SO_2 w 10 ml roztworu	
	0,005	0,01
0	85,0	82,0
10	53,0	43,0
20	46,0	33,0
30	45,0	32,0
40	45,0	32,0
50	45,0	32,0
60	47,0	33,0
70	49,0	34,0
80	51,0	36,0
90	53,0	37,0

puje w ciągu 20 minut od momentu zlania roztworów i pozostaje bez zmiany w ciągu 30 minut. Dlatego we wszystkich następnych próbach odczyt ze skali galwanometru przeprowadza się dopiero po upływie 20—30 minut po zlaniu roztworów.

W dalszym ciągu wyjaśniono wpływ temperatury na reakcję bezwodnika siarkawego z kwaśnym odczynnikiem fuksynowo-formaldehydowym.

Do 6 ml roztworów, zawierających różne ilości wolnego kwasu siarkawego dodawano po 4 ml odczynnika. Odczyty ze skali galwanometru przeprowadzano po dłuższym pozostawieniu roztworów w różnych temperaturach. Otrzymane dane podano w tablicy 2. Z przy-

T a b l i c a 2

Wpływ temperatury na intensywność zabarwienia roztworów przy zawartości SO_2 od 0,002 do 0,01 mg w 10 ml.

t° C	Podziałki galwanometru Ilość mg SO_2 w 10 ml roztworu		
	0,002	0,005	0,01
10	65,0	47,0	33,0
15	65,5	47,5	33,0
20	64,0	45,0	32,5
25	65,0	47,0	32,0
30	69,0	50,0	35,0
35	72,0	52,0	37,0

toczonych liczb wynika, że podwyższenie temperatury do 25° nie wpływa na reakcję oznaczania SO_2 , dalsza zmiana temperatury od 25° do 35° wywołuje zmniejszenie intensywności zabarwienia.

Badanie spektrofotometryczne zabarwionych roztworów o różnym stężeniu wykazało, że maksimum pochłaniania leży w żółto-zielonej części widma. Przez zastosowanie filtru świetlnego od koncentracji bezwodnika siarkawego ciach od 500 do 600 m μ udało się podwyższyć czułość metody.

Przy zachowaniu wyżej ustalonych warunków obliczono zależność prądu fotoelektrycznego od koncentracji bezwodnika siarkawego w 10 ml roztworu. Rezultaty tych pomiarów podano w tablicy 3. Widzimy z niej, że najmniejsza ilość bezwodnika siarkawego, którą można tą metodą oznaczyć, wynosi 0,0005 mg w 10 ml roztworu.

T a b l i c a 3

Zależność natężenia prądu fotoelektrycznego od stężenia bezwodnika siarkawego przy temp. 20°C.

Ilość mg. SO_2 w 10 ml roztworu	Podziałki galwanometru	
	bez filtru światlnego	z filtrem światlnym
0,0	100,0	100,0
0,0005	86,0	83,0
0,001	76,0	67,0
0,002	63,0	48,0
0,005	45,0	27,0
0,0075	36,0	21,0
0,010	31,0	16,0
0,015	20,0	—

Na zasadzie otrzymanych danych wyliczono rozbieżności między ilościami SO_2 , użytymi do przygotowania roztworu, a ilościami znalezionymi (tablica 4).

T a b l i c a 4

Absolutne i względne błędy oznaczeń SO_2 w roztworach przy temp. 20°C.

Wzięto: Ilość mg SO_2 w 10 ml roztworu	Znaleziono: Ilość mg SO_2 w 10 ml roztworu	Błąd absolutny w mg	Błąd w %
0,0005	0,00045	0,00005	+ 10,0
0,001	0,0009	—0,0001	— 10,0
0,002	0,0021	+0,0001	+ 5,0
0,003	0,0029	—0,0001	— 3,3
0,005	0,0048	—0,0002	— 4,0
0,01	0,0105	+0,0005	+ 5,0
0,01	0,0095	—0,0005	— 5,0

Przy stężeniu SO_2 od 0,005 do 0,001 mg w 10 ml, względny błąd doświadczenia dochodzi do 10%, przy większych stężeniach — od 0,002 do 0,01 ml — błąd nie przewyższa $\pm 5,0\%$. Dokładność taka wystarcza w zupełności.

W związku z badaniem sanitarno-higienicznych warunków pracy, zastosowaliśmy metodę butelkową dla pobierania prób badanego powietrza. Jako ciecz pochłaniającą bezwodnik siarkawy stosowano wodę destylowaną, która jest bardzo aktywnym rozpuszczalnikiem

SO₂ (7). Dla zbadania stopnia pochłaniania w ciągu różnych odcinków czasu, postępowano w sposób następujący. W ewakuowanych uprzednio naczyniach kulistych o pojemności 1—2 l wytwarzano sztucznie pewne stężenie SO₂ w mieszaninie z powietrzem (6), następnie wprowadzano do nich po 10 ml wody destylowanej i przeprowadzano okresowo oznaczanie bezwodnika siarkawego metodą wyżej podaną. Otrzymane wyniki podano w tabeli 5.

T a b l i c a 5

Wpływ czasu pochłaniania SO₂ na wyniki analizy

Czas pochłaniania przy 18—20° C w godzinach	Wzięto: SO ₂ w mg	Znaleziono SO ₂ w mg	Błąd absolutny w mg	Błąd w %
1	0,005	0,0048	—0,0002	—4,0
1	0,010	0,0095	—0,0005	—5,0
1	0,185	0,177	—0,008	—4,3
1	0,0585	0,056	—0,0025	—4,2
2	0,135	0,188	+0,0030	+1,6
2	0,0585	0,057	—0,0015	—2,5
3	0,185	0,189	+0,004	+2,1
3	0,0585	0,0547	—0,0038	—6,4
4	0,005	0,0047	—0,0003	—6,0
4	0,185	0,180	—0,005	—2,7
4	0,0585	0,055	—0,0035	—5,9
6	0,01	0,0095	—0,0005	—5
6	0,185	0,175	—0,010	—5,4

W granicach tych stężeń SO₂, w których prowadzono badania, osiągnęto kompletne pochłonięcie tego gazu przez wodę destylowaną w ciągu pierwszej godziny. We wszystkich próbach względny błąd doświadczenia nie przewyższał 5—6% w stosunku do znanych (stosowanych) stężeń. Wyprowadzono stąd wniosek, że woda destylowana może być z powodzeniem stosowana w charakterze cieczy chłonnej dla małych stężeń SO₂.

Dalszym etapem opisywanych prac było wyjaśnienie, czy można metodę tę stosować w obecności dwutlenku azotu, siarkowodoru i par siarczku węgla.

Próby wykazały, że przy równocząsteczkowych ilościach SO₂ i dwutlenku azotu oznaczanie SO₂ w ogóle nie dawało rezultatu. Gdy ilość SO₂ przewyższała ilość dwutlenku azotu, wyniki analizy SO₂ były zbyt niskie, gdyż bez-

wodnik siarkawy w obecności pary wodnej w powietrzu wchodzi w reakcję z dwutlenkiem azotu i utlenia się do kwasu siarkowego.

W celu wyjaśnienia wpływu obecności H₂S na wyniki analizy, tworzone sztucznie znane stężenie bezwodnika siarkawego i siarkowodoru w mieszaninie z powietrzem. Dla zaabsorbowania tych gazów do tychże naczyń wprowadzano po 10 ml wody destylowanej i (po upływie godziny) oznaczano ilość SO₂.

T a b l i c a 6

Wyniki oznaczenia SO₂ w obecności H₂S

Wzięto SO ₂ w mg	Wzięto: H ₂ S w mg	Oznaczono: SO ₂ w mg	Błąd absolutny w mg	Błąd w %
0,025	—	0,023	—0,002	—8,0
0,025	0,05	0,024	—0,001	—4,0
0,025	0,75	0,027	+0,002	+8,0
0,025	0,10	0,0265	+0,0015	+6,0
0,025	0,15	0,0275	+0,0025	+10,0
0,025	0,20	0,0275	+0,0025	+10,0

Jak widać z tablicy 6 rozbieżności w wynikach oznaczania SO₂ nawet w obecności bardzo znacznych stężeń H₂S nie przewyższają błędów, jakie powstały przy poprzednio omawianych oznaczeniach.

Szereg następnych prób, przeprowadzonych w celu oznaczenia SO₂ w sztucznych mieszaninach z powietrzem, które zawierało pewne stężenia CS₂, wykazał, że obecność CS₂ nie wywiera spostrzegalnego wpływu na wyniki końcowe. Nie spotykamy tu większych błędów niż w tablicy 6.

Wysoka czułość opisanej metody określania SO₂ pozwala na pobieranie prób badanego powietrza w naczynia ewakuowane o pojemności 1—2 l. Absorpcję SO₂ przeprowadza się w tymże naczyniu przez wprowadzenie do niego 10 ml destylowanej wody. Po upływie godziny (przy 18—20°) odmierzaamy przez przelewanie do suchej próbówki miarowej z dobrze doszlifowanym korkiem 6 ml badanego roztworu i dodajemy 4 ml odczynnika. Po 20—30 minutach pozostawienia roztworu w temp. 20° C, wlewamy go do kiuwety i odczytujemy wskazania galwanometru.

Wnioski

1. Granicę czułości metody fotokolorymetrycznej oznaczania bezwodnika siarkawego, przy zastosowaniu odczynnika fuksynowo - formaldehydowego, stanowi 0,0005 mg SO₂ w 10 ml roztworu; maksymalny błąd doświadczenia nie przewyższa 10%.
2. Maksymalna intensywność zabarwienia po dodaniu odczynnika do roztworu bezwodnika siarkawego występuje w temp. 20° po 20 minutach.
3. Otrzymana intensywność zabarwienia nie ulega zmianie przy 20° w ciągu następnych 30 minut.
4. Próbkę badanego powietrza pobieramy do ewakuowanych naczyń.
5. Obecność H₂S lub CS₂ w powietrzu nie wywiera wpływu na wyniki oznaczania SO₂.

Literatura

1. Żitkowa A. S. Metodika opredielenja wriednych gazow i parow w wozduchie, Moskwa, Oborongiz, 1939, str. 60.
2. Gurewicz W. G. i Wend W. P. Żoch 6, 7 (1936).
4. Kastner E. P., Zaw. Łab., 1, (1940).
5. Steigmann A. A., J. Soc. Chem. Ind., 61, 1 (1942).
6. Pronin Ju. B., Trudy Leningradskogo Inst. ochrany truda, 12, 14 (1937).
7. Tomas a. Abersold, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1, (1929).

Odporność termiczna i chemiczna tworzyw sztucznych

R. Reicherzer, Wiedeń, Öster. Chem. Zeit. Nr 9 (1950)

Gdy mówimy o zachowaniu się tworzyw wobec wpływów chemicznych i termicznych, w pierwszym rzędzie zachodzi potrzeba sprecyzowania pojęcia „odporności”. Fakt, że odnośna literatura tak często podaje sprzeczne dane co do własności tworzyw sztucznych należy głównie przypisać różnej interpretacji tego pojęcia.

Autor określa jako odporność to najwyższe naprężenie dopuszczalne, które przy stałym działaniu nie zmienia w sposób dostrzegalny tworzywa i tylko w bardzo nieznacznym stopniu lub nawet wcale nie narusza jego własności chemicznych czy mechanicznych. (Wpływ na własności dielektryczne pomijamy tutaj, gdyż ma on znaczenie tylko dla tworzyw stosowanych w charakterze materiałów izolacyjnych i w pewnych wypadkach prowadzi do zasadniczo innych wyników). Wydaje się wobec tego, że nie jest celowe mówić o określonej odporności cieplnej, gdyż — jakkolwiek temperatura ta nie doprowadza jeszcze do występowania zjawisk rozkładu — to jednak już w znacznie niższej od niej odporność na trwałość kształtu obniża się tak dalece, że tworzywo zaczyna w mniejszym lub większym stopniu płynąć.

Ze względu na ten brak jednolitego określania pojęć autor musiał się wielokrotnie opierać na wynikach własnych badań, które dotychczas nie zostały ogłoszone. Z literatury czerpać mógł tylko te dane, które opierały się na pra-

cach, wychodzących z założeń analogicznych (patrz tablica).

Większość tworzyw stosowanych w przemyśle stanowi wysokocząsteczkowe substancje zasadnicze z różnymi dodatkami, jak napelniacze, zmiekczacze, stabilizatory itp. Zastosowanie takiego czy innego dodatku wpływa na własności produktu końcowego w nie mniejszym stopniu, niż chemiczna zmiana substancji zasadniczej. Poza tym stosowanie specjalnych chemicznych lub mechaniczno - technologicznych „chwytów” umożliwia dalszą pożądaną modyfikację własności ostatecznego produktu. Wobec tego nie należy się dziwić, że poszczególne rubryki tablicy podają podwójne wartości, czasem nawet dość rozbieżne.

Zrozumiałe jest, że podane liczby stanowią tylko przybliżone punkty oparcia pomocne przy ocenie danego tworzywa sztucznego; nawet nie zawsze będzie możliwe **jednoczesne** odnalezienie podanych wartości optymalnych w tym samym produkcie. Ostateczny wybór tworzywa dla zakładu chemicznego, czy to na budowę aparatury, czy do innych celów (np. opakowanie) nastąpić musi przez kompromis, któryby uwzględniał aktualne warunki danego zakładu oraz wymagania stawiane co do mechanicznej, termicznej i chemicznej odporności, przy równoczesnym uwzględnieniu takich cech, jak wygląd zewnętrzny, łatwość obróbki, a nawet cena tworzywa.

Własności niektórych tworzyw:

	Fenoplasty	Aminoplasty	Poliamidy	Tioplasty	Polimetakrylany	Polistyren	Kauczuk	Hydrochlorokauczuk (Pliofilm)	Perbunan	Polichlorek winylu	Polietylen	Polifluoroetylen	Kauczuk silikonowy	Żelazo lane	Porcelana twarda
Wytrzymałość na rozciąganie kg/cm ²	300 3200	500	700	40 75	800	300 600	225 700	400	220	160 600	90 200	50 150	35	1500	400
Wydłużenie przy rozrywaniu %	0,3 1,0	0,4	500	250	3,0	1,0	600 15	300*	600	350 40	600	400 50	200	0,3	—
Udarność cmkg/cm ²	3,5 100	7,0	>150	—	20	10 25	—	—	—	175	—	8	—	12	2
Odporność na temperaturę °C od do	— +150	— +100	— +160	-40 +70	+90	+70	100 130	+90	—	+60	-60 +80	-100 +200	-60 +250	—	—
Nasiąkliwość po 7 dniach/20° mg/cm ²	0,5 40,0	2,0	30,0	0,6	1,2	0,1 0,7	0,1 1,2	0,0	0,1 1,2	0,2 1,4	0,06	0,0	—	—	—
Odporność na:	Woda	2 5	3	2	5	4	5	5	5	5	5	5	5	1	5
	Kwasy	4 5	3	2	2 4	3	5	4	5	4	5	5	5	4	5
	Ługi	1	3	2	2 4	3	5	5	5	5	5	5	5	4	4
	Chlor (gaz wilgotny)	4	.	.	0	.	4	.	.	4	5	5	.	0	5
	Benzyna	5	5	4	0 4	5	2 4	0	0	1	4	0	4	4	5
	Benzen	5	5	4	1 4	2	0	0	0	1	2	1	1	5	5
	Chlorowane węglowodory	4	5	0	.	0	0 3	0	0	1	1	.	.	.	5
	Siarczek węgla	5	5	0	0 2	.	2	.	.	2	1	.	.	.	5
	Alkohole	3	4	3	3 4	0	4	3 5	4	3	5	5	.	2	5
	Ketony/estry	2	4	.	3	0	0	3 5	2	0	0	4	.	3	5
	Oleje roślinne	5	5	4	5	4	5	0	4	4	4	2	5	5	5
	Starzenie się	5	5	3	2 4	5	5	2 4	4	4	5	4	4	5	5
Palność	1 5	3 4	1	1	1	1	1 3	3	1 3	2 4	1	4	2 4	5	5

Oznaczenia: 0 = najniższa odporność, 5 = najwyższa odp., 5 = absolutna odp.

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

Światło i Praca — inż. Ignacy Baran (II wydanie).

Nakładem Ministerstwa Pracy i Opieki Społecznej, Warszawa 1950 r. Objętość książki — 148 str. formatu A5, na papierze satynowanym (V kl.), 30 wykresów i ilustracji. Cena 200 zł.

Sprawa racjonalnego oświetlenia w zakładach pracy została uwzględniona w planie 6-letnim w zakresie, na jaki zasługuje. W związku z tym realną i palącą kwestią stało się szersze zaznajomienie czynników, odpowiedzialnych za realizację planów na odcinku bezpieczeństwa i higieny pracy oraz kierowników zakładów z zagadnieniem właściwego oświetlenia.

Nowe, drugie wydanie omawianej książki spełnia właśnie to zadanie. W części I autor omawia fizyczne własności światła, wpływ należytego oświetlenia na bezpieczeństwo pracy i opłacalność racjonalnie rozplanowanego oświetlenia warsztatów, podaje również zasadnicze pojęcia i jednostki, stosowane w technice oświetleniowej.

Część II zajmuje się światłem dziennym, podaje analizę różnych systemów tego oświetlenia (boczne, górne) i określa ich wady i zalety. Podane są również normy wymiarów otworów świetlnych i sposoby określania ich wielkości w zależności od warunków miejscowych. Poza tym autor zwraca uwagę na sprawę racjonalnej konserwacji dobrego oświetlenia dziennego (utrzymywania w czystości szyb, ścian i sufitów) oraz podkreśla wagę właściwego rozmieszczenia miejsc pracy odpowiednio do wymaganej jasności.

W części III znajdujemy zestawienie różnych systemów oświetlenia sztucznego oraz zakres stosowania różnego typu opraw oświetleniowych, a także wskazówki co do doboru jasności i barwy oświetlenia w zależności od rodzaju pracy. W części tej podano również praktyczne wskazówki, dotyczące obliczania jasności wewnątrz oraz racjonalnej instalacji opraw oświetleniowych.

Część IV zawiera tabele jasności, omawia wpływ barw na widzenie jak również podaje odnośną literaturę.

Transport w zakładach przemysłowych — P. Dubiński i I. Kostin

Podręcznik przeznaczony głównie do użytku biur projektowania w szczególności przemysłów kopalnianego (w pierwszym rzędzie torf, węgiel), hutniczego (wielkie piece, stalownie, walcownie) i maszynowego.

Niemniej jednak i projektanci zakładów przemysłu chemicznego znajdą tu również dużo materiału ciekawego, dotyczącego założeń planu generalnego zakładu — z punktu widzenia ruchu materiałowego (np. rozwiązania torów dla obsługi hałd odpadkowych itp.). Dzieło to nie wyczerpuje jednak całości zagadnień, związanych z projektowaniem transportu w zakładach przemysłowych (jak należałoby się domyślać z tytułu), nie zajmuje się bowiem zupełnie transportem ciągłym, odgrywającym b. poważną rolę w dziedzinie transportu, a dominującym w przemyśle chemicznym.

Autorzy zajmują się głównie — wykazując przy tym wszechstronną znajomość tematu — transportem kolejowym i dają szereg przykładów właściwego rozwiązania problemów.

Jeśli chodzi o przekład polski, to zarzucić mu można pewne niedopatrzzenia. Dla przykładu parę zauważonych usterek: na str. 8, wiersz 5 od dołu: „normalnotorowe o rozstawieniu szyn 1524 mm” — należało poprawić na 1435 mm, gdyż mowa oczywiście w oryginale rosyjskim o torze normalnym w Rosji, który u nas nosi miano toru szerokiego.

Rys. 18 str. 46 u dołu: na schemacie torowym połączono przejazdem tor kolei ze ścianą budynku?

Na str. 54, wiersz 3 od dołu: „łączącej przedsiębiorstwa komunikatu między sobą...”, ma być chyba: „kombinatu”. Str. 56, wiersz 4 od dołu: „Oprócz transportu na szynach zewnętrzny przewóz pracowników nie może być zrealizowany autobusami... itd. Wydaje mi się, że jest wręcz odwrotnie: że może być zrealizowany.

Drobne te usterki i niedomagania nie umniejszają w żadnym wypadku dużej wartości dzieła, które powinno się znaleźć jak najszybciej w bibliotekach biur projektowania.

KRONIKA RACJONALIZACJI

PRACA KLUBÓW TECHNIKI I RACJONALIZACJI

W lokalu Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego w Gliwicach odbyła się konferencja robocza przedstawicieli Klubów Techniki i Racjonalizacji woj. Śląsko-Dąbrowskiego zorganizowana przez Zarząd Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w porozumieniu z Centralnym Zarządem Przemysłu Chemicznego.

Konferencja miała charakter pierwszego zetknięcia się z terenem i zapoznania z osiągnięciami i potrzebami tego terenu. Porządek dzienny obejmował z jednej strony sprawozdanie o dotychczasowej działalności Klubów, z drugiej — wspólne omówienie warunków rozwoju i zadań ruchu racjonalizatorskiego w realizacji planu 6-letniego.

Chodziło o zapoznanie się z postępami ruchu racjonalizatorskiego i sprecyzowanie jakiego rodzaju pomocy ruch ten potrzebuje od Stowarzyszenia Inżynierów i Techników oraz od Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego.

Obok konieczności tworzenia jak największej ilości Klubów Techniki i Racjonalizacji, podkreślono konieczność skłonienia kolegów-chemików do aktywniejszego ustosunkowania się do tego ruchu i potrzebę powiązania działalności Klubów z zagadnieniami i problemami, które wynikają z realizacji planów produkcyjnych.

Racjonalizacja i wynalazczość robotnicza w przemyśle chemicznym w okresie r. 1948, 1949 i I kw. 1950 (patrz cyfry podawane przez nas Nr. 9, 1950 „Przemysłu Chemicznego“) rozwija się pomyślnie.

Temu spontanicznemu ruchowi należy jednak nadać obecnie odpowiedni kierunek, któryby uwzględniał potrzeby planu 6-letniego i powiązać go z planem postępu technicznego.

Ogólne wytyczne akcji planowej tematyki usprawnień i wynalazczości zostały podane przez P.K.P.G.

Konieczne jest, aby Komisje Usprawnień w terenie w porozumieniu z Dyrekcjami:

- 1) ustalały tematy pomysłów, dotyczących przede wszystkim bieżących trudności, jak rozładowania wózków przejeżdż itp.,

- 2) organizowały omawianie tematów, które nadają się dla racjonalizatorów na naradach wytwórczych,

- 3) aktualizowały periodycznie spisy najważniejszych tematów do opracowania i czuwały, aby tematy wysuwane przez racjonalizatorów były podawane do wiadomości kierownictwa zakładów.

Podkreślono znaczenie roli Instytutów Naukowo-Badawczych przy dostarczaniu ramowych tematów postępu technicznego. Należałoby również wzmoczyć aktywność na odcinku tematyki z usprawnień w dziedzinie bezpieczeństwa i higieny pracy, co powinno stać się możliwe w związku z wprowadzeniem kierownika B.H.P. w zakładach pracy do Komisji Usprawnień.

Ułatwieniem w pełnym i szybkim wykorzystaniu usprawnień dokonanych w jednym zakładzie przez inne zakłady powinien być utworzony przy Urzędzie Patentowym RP Wydział Usprawnień Pracowniczych. Wydział ten ma za zadanie segregowanie usprawnień, badanie ich pod względem nowości w znaczeniu patentowym i wydaje opisy usprawnień. Zakłady, które posiadają komórki usprawnień, prenumerują Wiadomości Urzędu Patentowego, skąd czerpią wiadomości o nowych usprawnieniach.

Innym sposobem rozpowszechniania usprawnień jest bezpośrednia wymiana usprawnień między zakładami podległymi Centralnemu Zarządowi Przemysłu Chemicznego, za jego pośrednictwem i pod jego kierunkiem. Ten drugi sposób wymiany usprawnień zostanie ujęty w specjalną instrukcję przez Władze Nadzórne.

Organem, który może się w dużym stopniu przyczynić do rozpowszechniania nowych metod pracy, doświadczeń naszych i obcych zakładów pracy, nie pochodzących z usprawnień ogłoszonych przez pracowników, jest prasa fachowa.

Do wzmocnienia ruchu racjonalizatorskiego w początkach planu 6-letniego przyczynią się niewątpliwie wprowadzone ostatnio przez przewodniczącego P.K.P.G. zmiany sposobu obliczania nagród za usprawnienia. Zarządzenie to znosi współczynnik stanowiska, zastępując go przez współczynnik samodzielności i uzależniając jego wysokość od inicjatywy własnej pracownika.

Współdział robotników i pracowników umysłowych w dziele odbudowy kraju przez racjonalizację metod produkcyjnych jest bardzo żywotny, wzrasta systematycznie, jak to widać z cyfr za okres miniony i kryje w sobie wielkie możliwości.

Czynnikami Nadzórne doceniają przełomowe znaczenie, jakie ma dla gospodarstwa narodowego, pobudzanie intencji racjonalizatorskich wśród załóg zakładowych i wydały polecenie udzielenia jaknajdalej idącej pomocy przy tworzeniu w zakładach Klubów Techniki i Racjonalizacji. Kluby te mają za zadanie krzewienie wiedzy technicznej wśród szerokich mas robotniczych, popieranie możliwości nowatorskich u ogółu pracowników zakładów, niesienie pomocy tym pracownikom, którzy nie są w stanie sami nadać własnym pomysłom formy odpowiedniej dla złożenia ich w Komisji Usprawnień. Kluby te są wreszcie powołane do współpracy z przedstawicielami St. Inż. i Techn. Inst. Naukowo-Badawczych, poradni Racjonalizatorów przy Wyższych Uczelniach oraz Związków Zawodowych. Dla nawiązania współpracy międzyklubowej, zwłaszcza w ramach danego przemysłu, wykaz istniejących Klubów tego przemysłu powinien być podany każdemu z Klubów do wiadomości. W ten sposób Kluby mogą pomagać sobie wzajemnie przy opracowywaniu pomysłów dużej wagi przez organizowanie w miarę potrzeby wspólnych zebrań przedstawicieli zainteresowanych Klubów.

W rb. wprowadzona zostaje stała akcja odczytowa dla racjonalizatorów. Opracowanie rocznych planów odczytów jest zadaniem Klubów Racjonalizatorskich Instytutów Naukowo - Badawczych branży tematowo pokrewnej. Ilość odczytów organizowanych przez dany Instytut ma wynosić co najmniej dwa na kwartał. Treść odczytów ma być powielana i przekazywana przez odpowiednie Centralne Zarządy do wygłaszania na zebraniach Klubów Techniki i Racjonalizacji w Zakładach Pracy.

W sprawozdawczej części zebrania wysłuchano komunikatów z działalności Klubów techniki i Racjonalizacji w poszczególnych zakładach pracy.

Na podkreślenie w sprawozdaniach zasługuje fakt przejawiania przez Kluby działalności w następujących dziedzinach:

- 1) współpraca i wymiana doświadczeń pomiędzy poszczególnymi klubami, wzajemne przysyłanie sobie sprawozdań kwartalnych z usprawnień, wspólne zebrania racjonalizatorów w sprawie omawiania zagadnień większej wagi (Kluby Zakładów Zw. Azotowych). Zainicjowano nawet przez Zarząd Główny Zawodowych Pracowników Przem. Chem. współpracę z klubami Techniki i Racjonalizacji w państwach Demokracji Ludowej (Klub Techniki i Racjonalizacji przy Z. Z. A. Chorzów).

- 2) Prenumeratę czasopism fachowych zrealizowały już Kluby przy Nr 6 wytw. Z. Z. Koks. i przy Wytw. Nr 2 Z. Z. Przem. Chem.

- 3) wyłanianie poszczególnych sekcji jak: chemików mechaników, elektrotechników, dokumentacji technicznego (organizują dwa kluby).

Sprawozdanie z działalności Klubów Techniki i Racjonalizacji za okres od chwili powstania do 1. 6. 50

Klub przy Zakładach	Data założenia	Ilość wniosków zgłoszonych	Ilość wniosków w opracow. i zatw.	Ilość wniosków zatwierdzonych	Ilość wniosków odrzuc.	Suma osiągniętej oszczędności	Suma wypłac. premii
Zakł. 1 Maja Raciborz	5.4.50.	11	4				
Z. P.A. Chorzów	24.8.49.	83	3	74	6	34.735.100	1.788.944
Wytwórnie Nr 6 Z. Z. Koks.	24.9.49.	21	10	8		1.678.821	270.460
Fabryka Odcz. Chem.	21.9.49.	10	7	3			
Wytwórnia Nr 4 Z. Z. Koks.	29.8.49.			28		9.412.667	2.211.600 + premie funduszu D. F. W.
Wytwórnia Nr 2 Z. Z. Przem. Chem.	21.12.49.	10	3	6	1		
Zakłady Elektrochemiczne	9.2.50.	13					
Wytwórnia Nr 2 Z. Z. Koks.	9.49.	41	30	11		467.726	134.626

R a c j o n a l i z a t o r z y.

Z.P.A. Chorzów:

Wnioski wpłynęły od 62 robotników, 12 techników i 9 inżynierów. Specjalnie wyróżnieni: Kołodziej, Machnicki i Jaszko.

Wytwórnia Nr 4 ZZKoks.

Racjonalizatorzy specjalnie wyróżnieni: Czekaj Jan i Kałuża Wincenty.

Wytwórnia Nr 6 ZZKoks.

13 wniosków od robotników, 8 wniosków od prac. umysłowych. Wnioski zatwierdzone: Galbas, Więcgola, Rakowski, Kłaczek, Majza, Stoż i Szczotka.

Wytwórnia Nr 2 ZZKoks.

Wyróżnieni: Nimecz, Gunter, Kiel, Rygel i Gnida, Bochenek, Laby, Skubacz, Morawski, Schönborn i Grochol.

4) organizowanie kursów dla doskonalenia fachowego (organizują dwa kluby).

Trudności i postulaty — Kluby poszczególne walczą z następującymi trudnościami: brak funduszy na bibliotekę, warsztaty, przyrządy kreślarskie, zbyt mała aktywność ze strony ogółu pracowników wytwórni. Należałoby również wpłynąć na Komisję Usprawnień przy Zjednoczeniach i na Centralny Zarząd Przem. Chem., aby usprawnienia nie czekały zbyt długo na zatwierdzenie, gdyż to zniechęca racjonalizatorów. Poszczególne kluby również podkreślały konieczność położenia nacisku na łączność z Wyższymi Uczelniami i Stow. Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego. W sprawozdaniach podkreślono specjalną wagę niektórych pomysłów, np. usprawnienie ob. Hamkały, który skonstruował specjalny piec do przetapiania starych kabli, dzięki któremu można z nich otrzymać oddzielnie czysty glin i czysty ołów zamiast mało użytecznego stopu, który otrzymywano dotychczas. W dziedzinie współzawodnictwa — klub przy Zakładach Elektrochemicznych w dniu 28. 3. rb. podjął wezwanie klubu przy P. Z. P. Dz. Marii Konopnickiej w Łodzi i zobowiązał się do końca rb. wprowadzić w życie minimalnie 10 pomysłów racjonalizatorskich, a dolożyć starań, aby przekroczyć tę ilość. Przedstawiciel „Biprochemu“ zaofiarował w imieniu swej Instytucji pomoc i doradę za pośrednictwem Stow. Inżynierów i Techn. Przem. Chem. tym wszystkim zakładom, które są technicznie słabo obsadzone. Następnie został scharakteryzowany ruch racjonalizatorski na terenie „Montochemu“, w skład którego wchodzi 3 zakłady. Dotychczas zorganizowano dwa Kluby Techniki i Racjonalizacji w Wyrach i Gliwicach.

KONFERENCJA W WARSZAWIE W SPRAWIE DZIAŁALNOŚCI KLUBÓW TECHNIKI I RACJONALIZACJI

W dniu 24.VIII. br. została zorganizowana w Warszawie przez MPC konferencja w sprawie działalno-

ści Klubów T. i R. W konferencji wzięli udział przedstawiciele P.K.P.G., C.R.Zw. Zaw., Urzędu Patentowego, wszystkich Centralnych Zarządów resortu MPC, terenowych Klubów T. i R., oraz przedstawiciele Ośrodka Racjonalizacji i Wynalazczości przy Okr. Radzie Zw. Zaw. w Krakowie i Ośrodka Racjonalizacji Politechniki w Gliwicach. Sam skład uczestników konferencji wykazuje jak wielką wagę przywiązuje MPC do zagadnienia racjonalizacji, a obecność delegatów terenowych świadczy, że MPC docenia konieczność oparcia całej akcji na pracy komórek bezpośrednich tj. Klubów T. i R.

Przedmiotem konferencji było przeanalizowanie dotychczasowej działalności Klubów T. i R., ich dorobku i błędów, by na tej podstawie można było opracować wytyczne dla dalszej pracy.

Dyskusja skupiała się na czterech zasadniczych punktach:

- 1) Rola Przedstawiciela Technicznego,
- 2) Opieka Dyrekcji Zakładów nad Klubami T. i R.,
- 3) Opieka Rad Zakładowych nad Klubami T. i R.
- 4) Działalność Zarządu Klubów T. i R.

Przedstawiciel Techniczny stanowi zasadniczy czynnik koordynujący prace Klubu z Dyrekcją Zakładu. Do niego należy ocena przydatności zgłoszonych wniosków. Jego zadaniem jest udzielanie wskazówek racjonalizatorom, w jakim kierunku mają oni kierować swoją myśl twórczą. On udziela rad fachowych i służy swoim doświadczeniem robotnikom racjonalizatorom, nie posiadającym potrzebnego w tym celu wykształcenia technicznego.

Opieka Dyrekcji Zakładów przejawia się jak dotąd raczej w jak najbardziej pozytywnym ustosunkowaniu się do prac Klubów. Natomiast sprawa realnej pomocy, jak przydział lokalu, zakup biblioteki, czasopism pomocy technicznych natrafia na duże trudności. Powodem tego jest brak odpowiednich kwot w planie finansowo - gospodarczym na rok 1950, co jest zrozumu-

miale z uwagi na to, że większość Klubów została założona dopiero w IV kwartale 1949 roku.

Zainteresowanie Rad Zakładowych działalnością Klubów sprowadza się do obecności na zebraniach Klubów i ponagłaniu załatwiania wniosków zgłoszonych usprawnień. Rady Zakładowe naogół nie rozumieją, że ogólny nadzór nad Klubami T. i R. sprawować powinny właśnie Rady Zakładowe. Ostatnio C.R. Zw. Zaw. jak również Okręgowe Rady Zw. Zaw. wykazują duże zainteresowanie działalnością Klubów T. i R., przypuszczając należy, że w ślad za tym pójdzie ożywienie działalności na tym odcinku ostatnich ogniw związkowych, to jest Rad Zakładowych.

Trzeba przyznać, że w obecnej chwili poza nielicznymi wyjątkami, Kluby T. i R. nie spełniają w pełni tej roli, jaką przewiduje dla nich zarządzenie PKPG z dnia 18.X.49 i regulamin Klubów. Wpływa na to wiele przyczyn: brak lokali, bibliotek, czasopism, po-

mocy technicznych, a w mniejszych zakładach — personelu technicznego. Niemalże wpływ posiada również zbyt małe uświadomienie idei racjonalizatorstwa i wynalazczości wśród mas robotniczych. Są to trudności wstępne, organizacyjne, które zostaną przewyciężone w roku bieżącym, a stale rosnące uświadomienie zarówno wśród robotników jak inteligencji technicznej zapewni Klubom T. R. odpowiedni styl i poziom pracy. Pozwoli to na całkowitą realizację zadań i to zadań o bardzo dużym ciężarze gatunkowym, jakie stoją przed Klubami T. i R. Nowe wytyczne opracowane przez MPC, wprowadzają i ustalają szczegółowy zakres i kompetencje działalności Zarządów Klubów, Rad Zakładowych i Dyrekcji Zakładów, ograniczają do minimum czynności administracyjne i stworzą lepsze warunki pracy. Pozwola one na skierowanie całego wysiłku na rozwiązywanie problemów technologicznych i jak najszerze rozpowszechnianie idei racjonalizacji i wynalazczości.

Informator dla kandydatów na stopień inżyniera

W najbliższym czasie rozpoczną znów prace Komisje Weryfikacyjno - Egzaminacyjne dla kandydatów na stopień inżyniera.

Nawiązując do ogłoszenia Zarządu Głównego Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego z przed kilku miesięcy przypominamy, że ustawa o stopniu inżyniera z dn. 28.I.1948 r. umożliwia uzyskanie tego stopnia osobom, które nie posiadają ukończonych studiów wyższych.

Tak na przykład koledzy, którzy mają *ukończoną średnią szkołę zawodową* lub równorzędnne kursy zawodowe, mogą uzyskać tytuł inżyniera po złożeniu egzaminu ze swej specjalności, jeżeli wykażą się po studiach conajmniej 5-letnią praktyką w danym zawodzie, w tym przynajmniej 3 lata na stanowisku powierzonym zazwyczaj inżynierom.

Bez konieczności składania egzaminu tytuł inżyniera mogą uzyskać koledzy ze średnim wykształceniem zawodowym, jeśli wykażą się po studiach w danej specjalności conajmniej 12-letnią praktyką zawodową i wydatną pracą fachową na stanowisku kierowniczym lub samodzielnym.

Koledzy, którzy *nie posiadają wykształcenia średniego zawodowego*, mogą uzyskać tytuł inżyniera po złożeniu egzaminu ze swej specjalności, jeśli wykażą się conajmniej 10-letnią praktyką fachową, w tym nie mniej niż 5 lat na stanowisku powierzonym zazwyczaj inżynierom.

Wszyscy, ubiegający się o tytuł inżyniera w myśl ustawy z dn. 28.I. 1948 r. muszą oprócz po-

dania przedłożyć obszerne sprawozdanie, obrazujące poznane zagadnienia techniczne w swej specjalności. Mogą to być opisy udoskonaleń i pomysłów, techniczne opisy ciekawszych rozwiązań ruchowych, ocena krytyczna istniejących rozwiązań technicznych, dalej wykonane projekty, prace badawcze itp. Sprawozdanie takie winno być ujęte w formę techniczną i wykazywać, że kandydatowi nie obce są problemy techniczne oraz sposoby ich rozwiązywania.

Liczby, objęte tajemnicą przedsiębiorstwa, nie są wymagane. Składający podanie winien wskazać, o jaki tytuł inżyniera się ubiega i w jakiej specjalności, np. inżyniera chemika ze specjalnością produkcji kwasu siarkowego lub inżyniera elektryka ze specjalnością montażu urządzeń rozdzielczych wysokiego napięcia itp.

Podania należy składać do swego oddziału Stowarzyszenia Inż. i Techn. Przem. Chem., załączając:

- a) kwestionariusz,
- b) życiorys własnoręcznie napisany z 2 fotografiami,
- c) świadectwo urodzenia,
- d) „ obywatelstwa,
- e) „ niekaralności,
- f) świadectwa szkolenia zawodowego
- g) „ pracy,
- h) sprawozdanie z praktyki inż.

Wszystkie dokumenty winny być przedłożone w oryginałach lub odpisach uwierzytelnionych przez notariusza albo Wydział Personalny zakładu pracy, w którym kandydat jest zatrudniony. W razie zniszczenia lub zaginięcia ory-

ginalnych dokumentów i niemożności uzyskania potrzebnych zaświadczeń odnośnych instytucji (np. wskutek ich likwidacji) należy przedłożyć oświadczenia przynajmniej dwóch wiarygodnych świadków, złożone wobec notariusza i zaopatrzone w uwierzytelnione przez niego podpisy tych świadków. Oświadczenie winno z największą ścisłością stwierdzać czas pracy w danym zawodzie, rodzaj tej pracy i charakter. Poświadczenie ostatniego zatrudnienia winno być potwierdzone przez Radę Zakładową oraz właściwy Związek Zawodowy.

Porad i wyjaśnień udziela Komisja dla spraw ustawy o stopniu inżyniera przy Zarządzie Głównym Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przem. Chemicznego w Gliwicach, ul. Zwycięstwa 17 (przewodniczący kol. J. Kawa, Raciborz, Piastowska 30, tel. służb. 501, prywatny 830).

W następnych numerach PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO podamy dalsze szczegóły, dotyczące procedury uzyskania stopnia inżynierskiego jak również dane o przygotowywanych kursach.

Komunikat Naczelnej Organizacji Technicznej

Jednym z zasadniczych statutowych celów Stowarzyszeń technicznych jest podnoszenie kwalifikacji oraz formowanie światopoglądu stowarzyszonych. Między innymi środkami, zmierzającymi do tego celu, pierwsze miejsce przypisać należy czasopismom technicznym.

Opierając się na powyższych zasadach, Rada Główna NOT, na posiedzeniu w dniu 26 maja br., uchwaliła obowiązek prenumeraty czasopism technicznych dla wszystkich członków Stowarzyszeń. W uchwale przewidziany był obowiązek stałej składki prasowej w wysokości zł 150, przy czym każdy z członków miał otrzymywać „Przegląd Techniczny” oraz do wyboru jedno z czasopism branżowych.

W międzyczasie zaszły zmiany w kierunku uporządkowania i znormalizowania nakładów, formatów, objętości i cen czasopism technicznych. W rezultacie powyższego, opierając się całkowicie na linii wytkniętej przez Radę Gł. NOT, po porozumieniu z odpowiednimi czynnikami społecznymi i PKPG oraz uzyskaniu możliwości dalszych ulg dla członków Stowarzyszeń — Naczelna Organizacja Techniczna podaje do wiadomości wszystkich Stowarzyszeń, co następuje:

1. Każdy członek Stowarzyszenia *obowiązany* jest do prenumerowania jednego czasopisma branżowego wg swego wyboru, korzystając z cen ulgowych zł 50.— wzgl. zł. 100.— miesięcznie wg zestawień. Prenumerata „Przeglądu Technicznego” nie jest obowiązkowa, lecz członkowie Stowarzyszeń, którzy interesują się ogólnymi zagadnieniami technicznymi oraz zagadnieniami koncepcyjnymi techniki, mają prawo do prenumerowania „Przeglądu

„Technicznego” na specjalnie ulgowych warunkach zł. 50 zamiast zł. 150.

2. Zarządy Gł. obowiązane są do jaknajszybszego nadesłania do Działu Czasopism Technicznych NOT aktualnych adresów swych członków, którym rozesłane będą zeszyty okazowe „Przeglądu Technicznego”.
3. Do każdego wysłanego egzemplarza „Przeglądu Technicznego” dołączona będzie karta zamówienia. Każdy członek Stowarzyszenia obowiązany jest, w przeciągu tygodnia od daty otrzymania karty zamówienia zwrócić ją wypełnioną do Działu Czasopism Technicznych NOT, podając wysokość deklarowanej składki prasowej, wynikającej z zamówionych czasopism.
4. Składką prasową objęte są narazie tylko czasopisma techniczne NOT. Odnosnie do czasopism technicznych, wydawanych przez PWT i Wydawn. Komunikacyjne, nastąpi oddzielne zawiadomienie.
5. Wszystkie czasopisma NOT podzielone zostały na następujące grupy:
gr. „A”

1. Przegląd Mechaniczny
2. Przegląd Spawalnictwa
3. Technika Lotnicza
4. Przegląd Elektrotechniczny
5. Przegląd Telekomunikacyjny
6. Inżynieria i Budownictwo
7. Przegląd Geodezyjny
8. Przemysł Chemiczny
9. Przegląd Papierniczy
10. Gospodarka Wodna
11. Technika Morza i Wybrzeża

12. Przemysł Rolny i Spożywczy

gr. „B“

1. Mechanik
2. Energetyka
3. Przegląd Budowlany
4. Gaz, Woda i Technika Sanitarna
5. Przemysł Drzewny
6. Gazeta Cukrownicza
7. Materiały Budowlane
8. Szkło i Ceramika

gr. „C“

1. Wiadomości Elektrotechniczne
2. Wiadomości Telekomunikacyjne
3. Papiernik

6. Wysokość składki miesięcznej prasowej ustala się jak następuje:

- a) za jedno czasopismo gr. „A“ lub „B“ zł. 100.—
- b) za jedno czasopismo gr. „A“ lub „B“ i za „Przegląd Techniczny“ zł. 150.—
- c) za jedno czasopismo gr. „C“ i za „Przegląd Techniczny“ zł. 100.—
- d) za jedno czasopismo gr. „C“ zł. 50.—

Należność za zamówione pisma należy wpłacać do PKO na konto I-16598, „Prenumerata ulgowa Czasopism Technicznych NOT“, z podaniem na odwrocie przekazu nazwy Czasopism, na które opłata została dokonana.

1. Prenumerata ulgowa czasopism technicznych NOT w ramach uchwalonej przez Radę Główną NOT składki prasowej obowiązuje od 1 lipca br. W związku z tym począwszy od tego terminu Stowarzyszenia nie będą inkasowały składki prasowej od swych członków.
2. Składkę prasową każdy członek Stowarzyszenia powinien wpłacić najmniej za kwartał do P.K.O. na konto I-16598 „Prenumerata ulgowa czasopism technicznych N.O.T.“ przy jednoczesnym zadeklarowaniu w karcie zapotrzebowania wysokości jej wynikającej z zamówionych czasopism.
3. Wysokość składki prasowej uzależniona jest od zadeklarowanej ilości i grupy czasopisma.

Przykład:

- a. przy prenumeracie Przeglądu Technicznego składka prasowa wynosi zł 50 miesięcznie.
- b. przy prenumeracie jednego czasopis-

ma branżowego grupy A lub B składka prasowa wynosi miesięcznie 100 zł.

- c. przy prenumeracie jednego czasopisma branżowego grupy A lub B i Przeglądu Technicznego składka prasowa wynosi miesięcznie zł 150.
 - d. przy prenumeracie jednego czasopisma branżowego grupy C składka prasowa wynosi miesięcznie zł 50.
 - e. przy prenumeracie jednego czasopisma branżowego grupy C i Przeglądu Technicznego składka prasowa wynosi miesięcznie zł 100.
4. Każdy członek otrzymuje okazowy zeszyt Przeglądu Technicznego, do którego dołączona będzie karta zapotrzebowania. Kartę każdy członek Stowarzyszenia powinien dokładnie wypełnić, wskazując nazwę czasopisma, które w ramach składki prasowej będzie otrzymywał. Wysyłka okazowych zeszytów Przeglądu Technicznego za mies. lipiec i sierpień rozpocznie się w b. miesiącu, dalsze zeszyty wysyłane będą w miarę ich ukazywania się.
5. W wypadku, gdyby składka prasowa za mies. lipiec została przez członka wpłacona do Stowarzyszenia, Stowarzyszenie obowiązane jest wpłacić ją do P.K.O. na konto I-16598. „Prenumerata ulgowa czasopism technicznych N.O.T.“, przesyłając jednocześnie do działu czasopism technicznych N.O.T. wykaz imienny członków, którzy składkę wpłacili.
6. W wypadku gdy wpłacona już do Stowarzyszenia składka prasowa za miesiąc lipiec i następne miesiące jest niższa od zadeklarowanej w karcie zapotrzebowania, różnicę powinien członek Stowarzyszenia wpłacić do P.K.O. na wyżej podane konto.
7. W wypadku gdy składka prasowa wpłacona przez członka do Stowarzyszenia lub do P.K.O. jest większa od zadeklarowanej w karcie zapotrzebowania, wówczas różnica będzie zaliczana na poczet prenumeraty następnych miesięcy.
8. W wypadku gdy członek Stowarzyszenia za wpłaconą już do Stowarzyszenia składkę prasową za miesiąc lipiec br. otrzymał pismo branżowe, powinien o tym nadmienić w karcie zapotrzebowania dołączonej do okazowego zeszytu „Przeglądu Technicznego“.

Wykaz książek, które Biblioteka Techniczna CZPCh Gliwice zakupiła w czasie od 1 do 31. XII. 1949 r.

Nr.	A u t o r	T y t u ł	Miejsce wydania	Rok wydania
1	2	3	4	5
1355	E. Clar	Aromatische Kohlenwasserstoffe	Berlin	1941
1356	T. D. Łysenko	Agrobiologia	Moskwa	1949
1357	A. M. Dymow	Techniczeskij Analiz Rud i Metałow	Moskwa	1949
1358	Roddatis, Romm i inni	Kotelnyje Ustanowki. II Tom	Moskwa	1946
1359	M. L. Johnson	New Biology	London	1946
1360	W. Moszyński	Wykład Elementów Maszyn	Warszawa	1949
1361	A. J. Kiprijanow	Elektronnaja Teorja Organiczeskoj Chimji	Kijew	1949
1362	Ja. M. Mejtin	Plastyczeskije Massy	Kijew	1949
1363	E. F. Bełenkij i Riskin	Chimja i Technologija Pigmentow	Leningrad	1949
1364	K. A. Jegorow	Mechanizacija Transporta Osnownych Cechow Maszynostroitelnych Zawodow	Moskwa	1949
1365	A. W. Topczijew	Nitrowanije Uglewodorodow i drugich Organi- czeskich Sojedinienij	Moskwa	1949
1366	Arutiunow i Walickij	Elektroizmeritielnyje Pribory	Leningrad	1949
1367	Ł. M. Niewiażskaja	Ispytanie Niemetaliczeskich Materialow	Moskwa	1949
1368	N. I. Smirnow	Sintetyczeskije Kauczuki	Leningrad	1949
1369	G. W. Pigulewskij	Chimja Tierpienow	Leningrad	1949
1370	A. F. Joffe	Osnownyje Predstawlenia Sowremiennoj Fizyki	Leningrad	1949
1371	N. W. Degtiarew	Kontrolno Izmieritelnyje Pribory dla Otopitelno- wentilacionnych Ustanowok	Moskwa	1949
1372	W. Kieczom	Gelij	Moskwa	1949
1373		Kontrol Sriedstw Izmierienija Razmierow w Maszynostrojeniji	Moskwa	1948
1374	Horrabin Gregory	An Atlas of the USSR	London	1945
1375	M. Balszin	Poroszkowoje Metałowiedienie	Moskwa	1948
1376	Borok i Olchow	Poroszkowaja Metałurgia Czornych i Cwietnych Metałow	Moskwa	1948
1377	W. Goriaczkin	Technologia Dobyczi i Suszki Torfa	Moskwa	1948
1378	J. B. Rapoport	Iskustwiennoje Żidkoje Topliwo	Moskwa	1949
1379		Fizyczeskaja Chimia Razdzielenia Smiesej Nr 1. Destilacija i Rektifikacija	Moskwa	1949
1380	A. W. Sapożnikow	Montaż Siłowych Transformatorow	Leningrad	1948
1381	P. M. Łukjanow	Istoria Chemiczeskich Promysłow i Chemiczeskoj Promyszlenosti Rossiji		
1382	O. Barth	Metallverflüchtigungsverfahren mit besonderer Berücksichtigung der Herstellung von Zinkoxyd	Halle	1935
1383	I. H. Korenman	Mikrokristalloskopia (Kaczestwiennyj, Mikro- chimizeskij analiz Nieorganiczeskich Wie- szczestw)	Moskwa	1947
1384	Bernhard Neumann	Lehrbuch der Chemischen Technologie und Me- tallurgie. Tom I	Berlin	1939
1385	Winding i Hasche	Plastics (Theory and Practice)	New York	1947
1388	Szymański T.	Organizacja Przedsiębiorstw. Tom. I	Gliwice	1949
1396	Appleton	Lampy Elektronowe	Wrocław	1949
1397	Porry	Chemical Engineers Handbook	New York	1941
1398		Sintezy Organiczeskich Preparatow	Moskwa	1949
1399	Uells	Strojenije Nieorganiczeskich Wieszczestw	Moskwa	1948
1401	P. T. Puchalski	Gospodarka światowa w liczbach	Poznań	1949
1512	E. H. Hempel	The Economics of Chemical Industries	New York	1939
1513	A. M. Patterson	A German-English Dictionary for Chemists	New York	1949
1514	P. R. Rider	An Introduction to Modern Statistical Methods	New York	1948
1515	O. A. Hougén, K. M. Watson	Industrial Chemical Calculations	New York	1947
1516	C. I. Brockmann	Electro-organic Chemistry	New York	1926
1517	I. H. Creighton	Principles and Applications of Electrochemistry Vol. I i II	New York	1948
1518	A. Ferski, E. Weber	Tablice obliczania zarobków	Warszawa	1949
1519	I. Wojtyniak	Zarys statystyki	Warszawa	1950
1520	A. P. Bładziejewskij M. O. Jakobcew	Montaż eksploatacji i remont metalłoreżuszczych stankow	Moskwa	1946
1521	S. H. Kożewnikow	Tieoria mechanizmow i maszyn	Moskwa	1949
1522	E. M. Fatiejew	Wietrodwigatieli i wietroustanowki	Moskwa	1948

Nr.	A u t o r	T y t u ł	Miejsce wydania	Rok wydania
1	2	3	4	5
1523	G. W. Tiepłow	Planowanie na maszynostroitelnych zawodach	Moskwa	1949
1524	S. I. Polkin			
	S. O. Gnatowski	Cwietnaja metallurgia zapadnoj Ewropy	Moskwa	1947
1525	I. A. Nechendzi	Stalnoje litie	Moskwa	1948
1526	M. D. Maczyński	Tieplotekhniceskije osnovy stroitelstwa	Moskwa	1949
1528	A. G. Josyfan	O techniceskich putiach razwitija elektryfikacii sielskawo choziajstwa	Moskwa	1948
1529	B. E. Wołowik	Trojnyje i czetwiernyje systemy	Moskwa	1948
1530	S. W. Szestopierow A. I. Zaszczypin	Nowyje issledowania w oblasti cementnawo betona	Moskwa	1947
1531	S. N. Kan, I. G. Panowko	Elementy stroitelnoj mechaniki tonkostiennych konstrukcji	Moskwa	1949
1532	P. W. Krepisz	Razczoty niezawierszennawo proizwodstwa w maszynostrojenii	Moskwa	1948
	—	Marocznik konstrukcionnych stali stanko- strojenia	Moskwa	1949
1533	W. W. Łoskutow	Szlifejnoje dieło	Moskwa	1949
1534	K. A. Koczeszkow			
1535	T. W. Takalajewa	Synteticeskije metody w oblasti metalloorgani- czeskich sojedinenij. T. I	Moskwa	1949
1536	A. A. Bobrow	Promyslennyj železnodorožnyj transport	Moskwa	1949
1537	N. G. Girsowicz	Czuginnoje litie	Moskwa	1949
1538	T. I. Gułajew	Organizacja raboczewo miesta w maszyno- strojenii	Moskwa	1949
1539	W. M. Andrejew	Osnovy technologii litiejnych form	Moskwa	1949
1540	L. K. Ramzin	Priamotocznyje kotły Ramzina	Moskwa	1949
1541	C. C. Barret	Struktura metalłow	Moskwa	1949
1542	T. W. Tolczenow	Techniceskoje normirowanie stanocznych i sle- sarnosborocznych rabot	Moskwa	1947
1543	A. W. Sapożnikow	Siłowyje transformatory	Moskwa	1947
1544	N. A. Polak	Paroturbinyje generatory	Moskwa	1947
1545	W. P. Priebrażenski	Tieplotekhniceskij kontrol i uprawlenie tieplosi- łowych ustanowok	Moskwa	1947
1546	W. E. Lisyczkin B. I. Szejnin	Kompresornyje ustanowki	Moskwa	1949
1547	G. A. Tiagunow A. A. Żygarew	Elektronnyje pribory	Moskwa	1949
1548	W. P. Prieobrażenski	Tieploizmeriteliynyje pribory	Moskwa	1949
1549	R. Adams	Organic Syntheses. Vol. 1	New York	1921
1550	C. F. Allen	" — " Vol. 20	New York	1940
1551	N. L. Drake	" — " Vol. 21	New York	1941
1552	L. I. Smith	" — " Vol. 22	New York	1942
1553	L. I. Smith	" — " Vol. 23	New York	1943
1554	N. L. Drake	" — " Vol. 24	New York	1944
1555	W. E. Bachmann	" — " Vol. 25	New York	1945
1556	H. Adkins	" — " Vol. 26	New York	1946
1557	R. L. Shriner	" — " Vol. 27	New York	1947
1558	A. H. Blatt	" — " Col. Vol. I	New York	1932
1559	A. H. Blatt	" — " Col. Vol. II	New York	1943
1560	I. Kubias	Smernice po chemicky rozbor a hodnoceni novo- dobytych pracich prostredku, emulgatorn, di- spersgatorn, smacedel a penidel	Praha	1949
1561	M. Kuras	Kaucuk jako surovina	Zlin	1947
1562	L. Svejcar, C. Blattny	Prostredky na ochranu rostlin	Praha	1947
1563	O. Tomicek	Chemicke indikatory	Praha	1946
1564	L. Spirk	Technologie organických nových hmot	Praha	1948
1565	K. Komarek	Mikrochemie I (Mikroanalýsa kvalitatívni)	Praha	1948
1566	I. Lauschemann	Rozbory v promyslu fotografickem	Praha	1948
1567	R. Prochazka	Dehtova Barviva	Praha	1949
1568	F. Sorm	Technologie lucebných organických	Praha	1947
1569	I. Milbauer	Technologie anorganických latek	Praha	1948
1570	B. Stary	Moderní ochrana rostlin	Praha	1948
1571	I. Smolak	Rostlinná patologie	Praha	1945
1572	N. S. Dujnbaum	Ježegodnik architektořa	Moskwa	1947
1573	N. S. Dujnbaum	Ježegodnik architektořa	Moskwa	1949
1574	W. C. Jablonski			
	G. I. Wietr	Sooruzenje i eksploatacija nefteprowodow	Moskwa	1948
1575	A. J. Michajlenko	Topliwo i metallurgiceskije pieczy	Moskwa	1949
1576	—	Paszportyzacija metallořezuszczich stankow	Moskwa	1948

Nr.	A u t o r	T y t u ł	Miejsce wydania	Rok wydania
1	2	3	4	5
1577	N. N. Muracz	Sprawocznik metalurgia po cwieitnym metalłam. II tom	Moskwa	1947
1578	A. A. Wosniesienskij	Puti ekonomii topliwa w neftepererabatywa- juszczey promyszl.	Moskwa	1945
1579	L. L. Lunc	Blagoustrojstwo i ozielenie territorii zawodow	Moskwa	1948
1580	P. P. Kromlewskij	Kontrolno - izmieriitelnyje pribory w gidroliznoj promyslennosti. Tom II	Moskwa	1947
1581	M. Ceplajew	Niekotoryje woprosy mechanizacji i awtomaty- zacji potocznowo proizwodstwa	Moskwa	1948
1582	G. P. Jewstygnew F. F. Łaptiew	Organizacja mechanizirowannawo uczeta	Moskwa	1949
1583	—	Sanitarno - tiechniczieskoje oborudowanie	Moskwa	1949
1584	A. S. Szajkiewicz	Woprosy kaczestwa promyslennawo oswieszczenia	Moskwa	1948
1585	Dr H. Wagner	Taschenbuch der Farben- und Werkstoffkunde	Stuttgart	1949
1586	M. Nierenstein	The Natural Organic Tannins	London	1934
1587	K. Pajewski	Walka z korozją metali	Warszawa	1949
1588	T. Dobrzański	Rysunek techniczny	Warszawa	1949
1589	W. Westphal	Fizyka. Cz. I (Mechanika, Akustyka, Nauka o Ciepłocie)	Warszawa	1950
1590	—	Termiczieskije konstanty nieorganicz. wieszczestw	Moskwa	1949
1591	J. W. Lechin, F. N. Pietrow	Słownik inostrannyh słow	Moskwa	1949
1592	A. A. Prokofiew	Lokalizacja, obrazowanie i sostoianie kauczuka w rasteniach	Moskwa	1948
1593	St. Niewiadomski	Maszynoznawstwo chemiczne. Cz. III, IV, V (Transportery, Rozdrabniarki, Mieszadła)	Warszawa	1949
1594	St. Niewiadomski	Cz. X. (Urządzenia grzejne).	Warszawa	1949
1595	St. Niewiadomski	Cz. XIII (Suszarnie)	Warszawa	1949
1596	H. W. Simpson	Modern Office Management	London	1948
1597	T. Bedford	Basic Principles of Ventilation and Heating	London	1948
1598	S. R. Trotman	Textile Analysis	London	1948
1599	S. T. Glasstone	Textbook of Physical Chemistry	London	1948
1600	G. Wagner	Gasanalytisches Praktikum	Wien	1946
1601	M. S. Litwienko	Koksochimizieskaja promyslennost SSZA (USA)	Moskwa	1947
1602	W. A. Priklonskij, F. F. Łaptiew	Fiziczieskije swoistwa i chimiczieskij sostaw pod- ziemnyh wod	Moskwa	1949
1603	W. I. Atroszczenko, S. I. Kargin	Technologia azotnoy kisłoty	Moskwa	1949
1604	M. A. Michiejew	Osnovy tiełopieredacz	Moskwa	1949
1605	A. E. Poraj-Koszyk	Izbrannyje trudy	Moskwa	1949
1606	J. J. Sudborough	A Textbook of Organic Chemistry	London	1946
1607	O. P. Golowa, W. I. Iwanow	O molieekularnom wiesie celłulozy	Moskwa	1949
1608	H. Tropper	Electric Circuit Theory	London	1949
1609	S. H. Miall	A new Dictionary of Chemistry	London	1949
1610	G.W. Kaye, T.H. Laby	Tables of Physical and Chemical Constants	London	1949
1611	—	The British Pharmacopeia 1948	London	1948
1612	K. Prökl, J. Kowalczewski	Polskie Prawo Sanitarne (1918—1946). Tom I (cz. 1 i 2), Tom II, Tom dodat.	Warszawa	1946
1613	Dr J. Rutkowski	Wstrząs i zapaść	Warszawa	1947
1614	Dr B. Stępowski	Choroby narządów rodnych w życiu kobiety pra- cującej zawodowo	Warszawa	1947
1615	Dr F. Walter	Nowotwory zawodowe skóry	Warszawa	1947
1616	Dr Mierzecki	Zagadnienia dermatologii pracowniczey	Warszawa	1946
1617	Dr E. Paluch, inż. W. Szamborska	Badania toksykologiczne nad zatruciami dwu- siarczkiem węgla i siarkowodorem	Warszawa	1946
1618	Dr St. Rudziński	Orzecznictwo lekarskie inwalidzkie w ubezpie- czeniu społecznym	Warszawa	1947
1619	Dr J. Bogusz, Dr E. Paluch	Pierwsza pomoc w zakładach pracy	Warszawa	1947
1620	—	Inspekcja zakładów leczniczych	Warszawa	1947
1621	Dr W. Gądzikiewicz	Podręcznik Higieny Ogólnej. Tom II	Warszawa	1949
1622	Dr J. Jasiński	Orzecznictwo lekarskie wypadkowe	Warszawa	1947
1622	Dr J. Szumski	Problemy lecznictwa społecznego	Cieszyn	1947
1624	St. Krauze, F. Szymczyk	Analiza toksykologiczna	Warszawa	1946
1625	P. I. Syniew	Technika bezopasnosti w maszynostrojenii	Moskwa	1949
1626	W. Biltz	Ausführung qualitativer Analysen	Leipzig	1942

Nr.	A u t o r	T y t u ł	Miejsce wydania	Rok wydania
1	2	3	4	5
1627	H. Czetsch-Lindenwald	Pharmazeutische Technologie	Wien	1948
1628	G. Vassogne	La pratique des machines frigorifiques	Paris	1947
1629	R. Poutiers	Atlas des parasites des cultures	Paris	1947
1630	H. Colin	La chimie des plantes	Paris	1947
1631	W. R. Żurawskij	Apparatezyki proizvodstva sulfata ammonia na koksochimizeskich zawodach	Moskwa	1936
1632	Z. Makowski	Zwalczanie szkodników i chorób drzew i warzyw	Bydgoszcz	1948
1633	F. Halamek	Uvod do nauky o cistení odpadních vod	Brno	1947
1634	K. Sandera	Polarisacni pristroje v analytické, tovární a vedecké laboratorii	Wesmir	1946
1635	J. Hybl	Strojni chlazení Díl. I, I—tabl. II.	Praha	1948
1636	G. Kogan	Kliničeskaja receptura i farmakoterapia	Moskwa	1948
1637	—	Paszportyzacija metallorežuszczich stankow	Moskwa	1948

Książki zakupione w czasie od 15. V. do 15. VII. 1950 r

Nr.	A u t o r	T y t u ł	Miejsce wydania	Rok wydania
1	2	3	4	5
1638	T. S. Work, E. Work	The Basis of Chemotherapy	London	1948
1639	Dr W. Germershausen	Die moderne Hochvacuumtechnik	Leipzig	1926
1640	P. Fleury, P. Balatre	Les inositols	Paris	1947
1641	N. A. Naumov	Clés des mucérinées	Paris	1939
1642	H. R. Rodde	Das technische Rechnen	Berlin	1944
1643	A. Morley	Strength of Materials	London	1943
1644	N. L. Aliport	Chemistry and Pharmacy of Vegetable Drugs	London	1943
1645	K. Gottwein	Schlosserei- und Montage-Arbeitszeitermittlung	Berlin	1928
1646	V. Mann	Rohre unter besond. Berücksichtigung der Rohre für Wasserkraftanlage	München	1928
1647	—	Jahrbuch 1939 der Kaiser-Wilhelm Gesellschaft	Leipzig	1939
1648	K. A. Ganszyna	Francusko-ruskij słowar	Moskwa	1946
1649	W. I. Grekow, M. F. Rozwadowska	Słownik polsko-rosyjski	Warszawa	1949
1650	"	" — "	"	1949
1651	"	" — "	"	1949
1652	"	" — "	"	1949
1653	"	" — "	"	1949
1654	"	Słownik rosyjsko-polski	"	1949
1655	"	" — "	"	1949
1656	"	" — "	"	1949
1657	"	" — "	"	1949
1658	"	" — "	"	1949
1659	—	Kalendarz Chemiczny 1950—51	Łódź	1949
1660	"	" — "	"	1949
1661	"	" — "	"	1950
1662	"	" — "	"	1950
1663	"	" — "	"	1950
1664	"	" — "	"	1950
1665	"	" — "	"	1950
1666	"	" — "	"	1950
1667	"	" — "	"	1950
1668	"	" — "	"	1950
1669	Praca zbiorowa	Normalizacja	Warszawa	1949
1670	Praca zbiorowa	Chemia i Technika. T X. Osiągnięcia i problemy współcz. technologii	Warszawa	1949
1671	O. Diels	Wstęp do chemii organicznej. Cz. I i II	Poznań	1948
1672	L. Toft, A. T. Kersey	Theory of Machines	London	1947
1673	I. Goodman	Mechanics Applied to Engineering. Vol. I i II	London	1947
1674	Sir H. Osborne	The Road and Rail	London	1941
1675	W. S. Ibbetson	Accumulator Charging	London	1948
1676	G. G. Rabinowicz, S. W. Adelson	Processy i aparaty w naftopiererabotywujszejej promyszlennosti	Moskwa	1949

Nr.	A u t o r	T y t u ł	Miejsce wydania	Rok wydania
1	2	3	4	5
1677	F. F. Wolkonsztejn	Elektroprowodnost' poluprowodnikow	Moskwa	1947
1678	A. D. Kryłow	Albom po technikiie bezopasnosti	Moskwa	1946
1679	G. J. Judenin	Obogaszczenie rud czernych metałłow	Moskwa	1948
1680	B. W. Bokin	Gornoje dzieło	Moskwa	1949
1681	W. I. Michiejewa	Chimiczeskaja priroda wysokoprocnych splawow aluminia z magniēm i cynkom	Moskwa	1947
1682	W. M. Araszkievicz, F. I. Nagirniak	Selektiwnaja flotacja	Moskwa	1948
1683	N. M. Emanuel	Promieżutocznyje produkty słożnych gazowych reakcji	Moskwa	1946
1684	—	Tiechniczeskije usłowja i normy projektirowania iskusstwiennych sooruzenij na gorodzkich pu- tiach	Moskwa	1948
1685	W. I. Szarkow	Gidroliznoje proizwostwo. Tom I i II	Moskwa	1948
1686	L. Bronsztejn, B. Budryn	Planировanie i uczet awtomobilnawo transporta	Moskwa	1948
1687	G. T. Bachwałow, L. N. Byrkagan	Sprawocznik galwanostega	Moskwa	1948
1688	N. D. Żołotnickiej	Tiechnika bezopasnosti w stroitielstwie	Moskwa	1949
1689	K. W. Pawłow	Tiechnika bezopasnosti w gornom dziele	Moskwa	1949
1690	—	I Polski Kongres Inżynierów. Lwów 1937 r. T. I	Warszawa	1938
1691	E. Dolensky	Sestijazeczny plynaresky słownik (cesky, srbsko- hrvatskij, polski, français, english, deutsch)	Praha	1939
1692	Tilek A., Kota J.	Važkowa analiza a elektroanalysa. Dil. I	Praha	1946
1693	Dunin M. S.	Odolnost rostlin a žiwocihu proti chorobam	Praha	1946
1694	Macha F.	Odborne nauky pro drogisticky dorost	Praha	1946
1695	Dr H. White	Fizyka klasyczna i współczesna. Tom I i II	London	1948
1696	"	"	London	1948
1697	D. N. Uszakow	Tolkowyj słowar "ruskawo" jazyka T. I, II, III, IV	Moskwa	1935
1698	M. Dobb	Sowiet Economic Development since 1917	London	1949
1699	M. Davies	The Physical Principles of Gaz lique faction and Low Temperature Rectification	London	1949
1700	—	Dostawy i roboty. Tom II	Warszawa	1949
1701	—	" — "	Warszawa	1949
1702	A. S. Gelman	Kontaktная elektrowarka	Moskwa	1949
1703	A. I. Szatensztajn	Teoria kisłot i osnovanij	Moskwa	1949
1704	G. I. Izraelit	Mechaniczeskije ispytania rieziny i kauuczuka	Moskwa	1949
1705	K. Gehring	Amerykańska Administracja przedsiębiorstw przemysłowych	Kraków	1930
1706	J. Brix, H. Heyd	Die Wasserversorgung	München	1936
1707	Dr E. Sadlaczek	Die Krackverfahren unter Anwendung von Druck	Berlin	1929
1708	A. Schlomann	Dictionnaire technique illustré. Tom VI. Chemins de fer (materiel roulant)	Paris	1901
1709	A. Schlomann	Illustrierte Technische Wörterbücher. Band VII. Hebemaschinen u. Transportvorrichtungen	München	1910
1710	H. Meyer	Mechanische Technologie der Maschinenbau- stoffe	Leipzig	1944
1711	H. v. Lüptner	Wärmetechnische Grundlagen der Industrieöfen	Leipzig	1927
1712	W. V. Thorpe	Biochemistry for Medical Students	London	1947
1713	R. Rapatz	Die Edelmstähele	Berlin	1942
1714	J. Leick	Das Wasser in der Industrie und im Haushalt	Dresden	1941
1715	Gmelins	Gmelins Handbuch der anorg. Chemie. Syst. Nr 54 (Wolfram)	Berlin	1933
1716	R. Belcher, A. Godbert	Semi — micro Quantitative Organic Analysis	London	1945
1717	V. Pöschl	Deutsche Werkstoffe	Stuttgart	1943
1718	Dr J. Greifzu	Das neuzeitliche Rechnungswesen	Hamburg	1941
1719	R. K. Allan	Rolling Bearings	London	1946
1720	J. Muszyński	Podręczniki do mikroskopowego rozpoznania su- rowców lekáarskich	Warszawa	1934
1721	F. Przesmycki	Zarys bakteriologii praktycznej	Warszawa	1927
1722	Ch. Tyler	Chemical Engineering Economics	New York	1948
1723	F. Schneider	Organic Qualitative Microanalysis	New York	1946
1724	—	British Plastics Year Book 1948	London	1948
1725	Newitt D. M.	Chemical Industries 1939	London	1939
1726	Newitt D. M.	" — " 1941	London	1941
1727	Newitt D. M.	" — " 1948	London	1948
1728	—	Organizacja i wiedenje smazocznawo choziaj- stwa	Moskwa	1950
1729	Taylor M. S.	Fundamentals of Practical Cataloguing	London	1947

Nr.	A u t o r	T y t u ł	Miejsce wydania	Rok wydania
1	2	3	4	5
1730	D. S. Beliankin, W. W. Łapin	Fizyko-chimiczskie sistemy sylikatnoj technologii	Moskwa	1949
1731	W. N. Aleksiejew	Kurs kaczestwiennawo chimiczskawo połumikroanaliza	Moskwa	1950
1732	Aleksiejewa M. W., Andronow B. E.	Opredielenie wrednych wieszczestw w wozduchie proizvodstwiennych pomieszczenij	Moskwa	1949
1733	—	Chemia stosowana (cykl wykł. Wszechnicy Radiowej)	Warszawa	1950
1734	Efros M. M.	Pierewod promyszlennych pieczej s židkawo topliwa na twierdoje i gazoobraznoje	Moskwa	1946
1735	Gulajew A. S.	Wyroby z żywic polichlorowinytowych	Warszawa	1950
1736	Czapłygin S. A.	O gazowych strujach	Moskwa	1949
1737	Baszkis G. A.	Organizacja zdrowochranienja	Moskwa	1948
1738	Buchhold T., dr	Elektrische Kraftwerke und Netze	Berlin	1938
1739	Roth A.	Hochspannungstechnik	Berlin	1938
1740	Burn J. N.	Recent advances in public health	London	1947
1741	—	Chambers's mineralogical dictionary	London	1948
1742	Beklemiszew W. N.	Uczebnik medicinskoj entomologii	Moskwa	1949
1743	Wenger P. E.	Traite de chimie analytique qualitative minérale	Genève	1946
1744	Wendling E.	Technische Formelsammlung. II. Dynamik	Zürich	1946
1745	—	Deutsche Färberkalender 1940	Frankfurt	1940
1746	Leśkiewicz J. dr	Żarys chemii ogólnej	Warszawa	1948
1747	Braunsztejn A. E.	Biochimia aminokisłotnawo obmiena	Moskwa	1949
1748	Namietkin S. S.	Izbrannyje trudy	Moskwa	1949
1749	—	Działowy spis czasopism wychodzących w Polsce	Warszawa	1950
1750	Popow W. F.	Proizwodstwo i montaż sudowych turbokotielnych ustanowok	Moskwa	1949
1751	Polewickij K. A., Karpieńk A. N.	Sielskochoziajstwiennyje maszyny i orudia	Moskwa	1949
1752	Jodyn W. A.	Mechanizmy priborow	Moskwa	1949
1753	Głazunow G. I.	Obszczaja tiechnologia reziny	Moskwa	1949
1754	Borodaczew N. A.	Osnownyje woprosy tieorii tocznosti proizvodstwa	Moskwa	1950
1755	Korszun M. O., Gelman N. E.	Nowyje metody elementarnawo mikroanaliza	Moskwa	1949
1756	Carew B. M.	Kontaktная raznost' potencjałow	Moskwa	1949
1757	Zinowiew W.	Analiticheskie metody rasczeta płoskich mehanizmw	Moskwa	1949
1758	Erwajs. A. W.	Remont i jostyrowka instrumentalnych mikroskopow	Moskwa	1948
1759	Pokład I. I.	Tiechniko-ekonomiczeskij analiz raboty litiejnych cehow	Moskwa	1950
1760	Archangielskij N. K.	Elektroborudowanje neftianych promysłow	Moskwa	1948
1761	Jankielew L. F.	Termoizolacja i ognieupornaja futerowka w neftianoj promyszlenosti	Moskwa	1947
1762	Żukow A. I.	Ekspluatacja neftianych skważyn	Moskwa	1946
1763	Moskwin A. W.	Katodoluminescencja	Moskwa	1948
1764	Sztrauf E. A.	Moliekularnaja Moliekularnaja fizyka	Moskwa	1949
1765	Wajnsztejn E. M.	Prakticheskie zaniatia po chimii	Moskwa	1949
1766	—	Orgatiechnika w uprawlenii i planirowanii proizvodstwa	Moskwa	1949
1767	Panow A. A.	Abrazywnyje instrumenty	Moskwa	1949
1768	Iliczew A. S.	Rudnicznije pneumaticzeskie ustanowki	Moskwa	1949
1769	Szczegolew O. M.	Rudnicznije wody	Moskwa	1948
1770	Danczyz W. W.	Motoryst otkatocznych, skrepernych lebidok i konwejerow	Moskwa	1949
1771	Abramowicz M. W.	Poiski i razwiedka zależej nefti i gaza	Moskwa	1948
1772	Bazilewskij W. M.	Wtoricznije dragociennyje metally	Moskwa	1947
1773	—	Normirowanie niezawierszennawo proizvodstwa	Moskwa	1949
1774	Gisman St.	Słownik Górniczy	Katowice	1949
1775	Tokarzewski L.	Technologia Gazownictwa	Katowice	1949
1776	Dencker H.	Landwirtschaftliche Stoff und Maschinenkunde	Berlin	1944
1777	—	Schweizer Ingenieurkalender 1946	Zürich	1946
1778	Brinkhaus H. P.	Das Rohrnetz städtischer Wasserwerke	München	1930
1779	Overhoff T.	Der Iperit-Leichtbeton	Berlin	1940
1780	Biechele M., Briegr R.	Anleitung zur Prüfung der Arzneimittel des deutschen Arzneibuches	Berlin	1929
1781	a) Krause A. b) Kapitańczyk K.	Teoria katal. rozkładu wody utlenionej Koloidalny hel	Poznań	1948

Wykaz raportów, które wpłynęły do biblioteki Centralnego Zarz. Przemysłu Chemicznego w Gliwicach

1. Research on Preparation and Reactions of Nitroparaffins
2. Stickstoffwerk — Hibernia Wanne — Eickel — Ruhr (Recovery of Hydrocarbons from Coke-Oven Gas)
3. I. G. Farbenindustrie A. G. Works, Leuna
4. German Petroleum Industry Hamburg District
5. Brabag I Plant Bohlen
6. Wintershall A. G., Lutzkendorf
7. Gas Turbine Developments
8. Stuttgardt Technische Hochschule Forschungs Institut für Kraftfahrwesen u. Fahrzeug Motoren
9. Kukuck I Plant — Niedersachs — werfen
10. Deutsche Erdöl A. G. Regis
11. Deutsche Erdöl A. G. Mineralölwerke Rositz
12. Huls Chemical Works — I. G. Farben Huls
13. Compilation of German Fuels and Lubricants Specifications
14. Fuel Research Activities, The A. G. Der Kohlenwerkstoff Verbands Bochum
15. Krupp-Lurgi Low-Temperature Carbonizations Plant Wanne-Eickel
16. Fuel Technology and The Reichsvereinigung Kohle
17. Coal Extraction of Ruhrol G. M. B. H.
18. Fuel Research and Technology at Rheinisch-Westfälisches Kohlen-Syndicat Essen
19. Oil Recovery from Wurttemberg Shale
20. Synthetic Lubricating Oils
21. The High-pressure Hydrogenation Plant especially for brown coals Wesseling
22. Deutsche Erdöl A. G. Erdölwerker „Nova“ Dachs II Plant, Ebensee, Austria
23. Production of Fatty Acids from by-products of the Fischer-Tropsch Process
24. Dachs I Lubricating Oil Plant Porta, Germany
25. French Oil Shale Industry
26. Steinkohlen — Bergwerk Rheinpreussen Moers-Meerbeck
27. Wirtschaftliche Forschungs G. M. B. H. Ausenstelle München I (Wifo I). Stockdorf near Munich
28. I. G. Farbenindustrie Plant Frose, Germany
29. Activities of dr. Hans Erich Hollmann
30. Synthetic Lubricating Oil Productions in France
31. CIOS Evaluation Report No. 19
32. German Diesel Fuels
33. Refining of Light Oil from Coal Gas
34. Synthetic Oil Production in Germany, Interrogation of dr. Bütefisch
35. Production of Synthetic Fatty Acids
36. The production of acetylene from methane in a regenerative furnace Ruhrchemie A. G. Oberhausen-Holten
37. The production of acetylene by the partial combustion of methane
38. Fluorobenzene Manufacture
39. Ethylene from acetylene by hydrogenation
40. The German Bottled Gas Industry
41. Control Instruments in the German Chemical Industry
42. Alcohols by hydration of olefins
43. Polymerization of acetylene to cyclo - octatetraene
44. Butadiene Catalysts
45. The influence of Oxygen on the chlorination of methane
46. Chlorinated Hydrocarbons from acetylene
47. The production of potassium permanganate and manganese chloride
48. Polymers and copolymers at I. G. Farben, Ludwigshafen, supplemental report
49. Study of production of shale oil from shale in Wurttemberg
50. Synthetic Lubricating Oil Manufacture Rhénania-Ossag Mineralwerke A. G. Hamburg Refinery
51. Continuous Chlorination of Benzene Process at I. G. Farbenind. Bitterfeld and Wolfen, for Manufacture of paradichlor benzene as primary product
52. Ethylene oxide by direct oxidation of ethylene at Zweckel I. G. Farbenindustrie
53. Lüneburger Wachswerke A. G. Lüneburg — Germany Waxes
54. Polymerization of ethylene
55. Chemical Laboratory Instrumentation in Germany
56. Polymerization of ethylene in Germany with special reference to high pressure design and techniques
57. Pilot Plant Manufacture of vinyl — acetylene at I. G. Hoechst
58. Manufacture of Fatty Acids by oxidation of paraffins, hydrogenation of the Fatty Acids at I. G. Ludwigshafen-Opau
59. Chemical Laboratory Instrumentation in Germany
60. Preparation and Polymerization of vinyl ethers and preparation of acetaldehyde from methyl vinyl ether at I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen
61. Fire Protection of Oil Installations in Germany
62. I. G. Farbenindustrie A. G. Ludwigshafen (Fuels and Lubricants)
63. Additional Information concerning the Fischer-Tropsch Process and its Products
64. Major developments in synthetic Lubricants and additives in Germany
65. German Acetylene Chemicals Industry Chlorinated Solvents
66. Fundamental Work on Friction, Lubrication and Wear in Germany
67. Rhénania Ossag A. G. Hamburg-Germany Fuels and Lubricants
68. The separation of methane and ethylene from coal gas

PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII

Opracowany przez

OSRODEK DOKUMENTACJI GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK 1

WARSZAWA, PAŹDZIERNIK 1950

NR 2

Przegląd Bibliograficzny Chemii ujęto w osiem następujących grup:

1. Chemia Fizyczna
2. Chemia Nieorganiczna
3. Chemia Organiczna
4. Analiza Chemiczna
5. Technologia Nieorganiczna
6. Technologia Organiczna
7. Inżynieria Chemiczna
8. Aparatura Chemiczna, Materiały Konstrukcyjne.

Nagłówek każdej analizy dokumentacyjno-bibliograficznej składa się z trzech części:

pierwsza cyfra oznacza bieżący numer analizy bibliograficznej w danym roczniku „Przeglądu”, przy czym gwiazdką oznaczono dokumenty znajdujące się w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej, środkowe cyfry dziesiętne są symbolem klasyfikacji znak L₁ jest symbolem Ośrodka Dokumentacji Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej, ostatnie cyfry oznaczają bieżący numer i rok „Przeglądu Bibliograficznego”.

INŻYNIERIA CHEMICZNA

69x: 31:66.01 L1 — 2,50 72x 541.12:66.03 L1 — 2,50

Gore W. L.: Metody statystyczne w badaniach chemicznych. „Statistical Procedures in Chemical Investigations” Ind. Eng. Chem., Easton — mies., t. 42, Nr. 2, luty 50, s. 320; A4, 4 str., 2 tab., 9 poz. bibl. — Za pomocą metod statystycznych można rozwiązać pewne trudne zagadnienia z zakresu technologii lub inżynierii chemicznej.

Przykłady zastosowania: a) projektowanie serii doświadczeń tak, aby uzyskać najlepszy obraz wpływu parametrów, b) analiza danych doświadczalnych w celu powiększenia skali procesu.

Reed T. M., Fenske M. R.: Hydrodynamika przepływu ciecz — para w kolumnach destylacyjnych z wypełnieniem „Hydrodynamics of Liquid-Vapor Flow in Packed Distillation Columns” Ind. Eng. Chem., mies., t. 42, nr. 4, kwiec. 50, s. 654; A4, 6,5 str., 5 wyk. 4 tabl. 13 poz. bibl. — Badano współzależność parametrów przepływu ciecz — para w kolumnach destylacyjnych z wypełnieniem, a mianowicie wpływ: wymiarów wypełnienia i własności fazowych warunków operacyjnych. Zaproponowano równanie ujmujące te zależności dla różnych kolumn laboratoryjnych.

70x: 536.2 L1 — 2,50 73x: 541.183 L1 — 2,50

Skaperdas G. T.: Przenoszenie ciepła „Heat Transfer” Ind. Eng. Chem., — mies., t. 42, Nr. 1, stycz. 50, s. 62; A4 — 3,5 str., 80 poz. bibl. — Oprócz typowych zagadnień przenoszenia ciepła (konwekcja, przewodnictwo, wrzenie i kondensacja), opublikowane w r. 1949 prace obejmują: zjawisko „powierzchniowego wrzenia”, cechujące się wielką intensywnością przenoszenia ciepła (do 2.000.000 B. t. u/godz. stopę kw.), wymianę ciepła w układach fluidalnych, oraz przenoszenie ciepła przy przepływie gazu z szybkością dźwięku.

Harris B. L.: Adsorpcja „Adsorption” Ind. Eng. Chem., — mies., t. 42, Nr. 1, stycz. 50, s. 20; A4 — 5 str., 208, poz. bibl. — Ilość prac o adsorpcji była w r. 1949 znacznie większa niż w latach poprzednich, przy czym większość prac dotyczyła równowagi fizyko-chemicznej, oraz część — zastosowań przemysłowych. Kierunki prac: ujęcie matematyczne operacji adsorpcji, oznaczanie całkowitej powierzchni i porowatości adsorbenta, kinetyka chromatografii, zastosowania chromatografii, specjalne prace o adsorpcji w fazie ciekłej.

71x: 541.1:541.8 L1 — 2,50 74x: 541.18 L1 — 2,50

Walenda H. (Wien, Austria Mineralöl GmbH): Zmiany stężeń w układach z przepływem ciągłym „Konzentrationsänderungen in durchströmten Systemen”. Chem. Ing. Technik, Frankfurt a/M., dwutyg., t. 22, nr. 3, luty 50, s. 59; A4, 3 str. 2 wyk. — Wyprowadzono dokładne wzory dla obliczenia zmiany składu mieszaniny w zbiorniku, z którego produkt odprowadza się, a jednocześnie doprowadza się nową substancję o innym składzie. Dla pięciu technicznie ważnych przypadków proponowane są nomogramy, umożliwiające szybkie i wygodne obliczenie.

Pigford R. L.: Absorpcja i nawilżanie „Absorption and Humidification” Ind. Eng. Chem., mies., t. 42, Nr. 1, stycz. 50, s. 17; A4 — 3 str., 1 rys., 40 poz. bibl. — Postępy teorii procesów dyfuzyjnych z uwzględnieniem klasyfikacji różnych liczb bezwymiarowych, pomocnych do obliczeń procesu. Szybkość przenoszenia masy w wieżach z wypełnieniem, oraz w złożu fluidalnym. Absorpcja i reakcje chemiczne. Elementy pomocnicze w projektowaniu absorberów. Zestawienie bibliografii dotyczącej absorpcji i nawilżania.

Inżynieria chemiczna

75x 542.4 L1 — 2,50

Garber H. J. Tiller F. M.: Ogrzewanie promieniowaniem podczerwonym. „Infrared Radiant Heating“ Ind. Eng. Chem., mies. t. 42, nr. 3, marz. 50, s. 456.; A 4, 7 str., 2 fot., 10 wyk., 3 tabl., 9 poz. bibl. — Praca obejmuje teorię i dane doświadczalne ogrzewania z pomocą promieniowania podczerwonego grubych przedmiotów (bloków) z materiału o małym przewodnictwie cieplnym. Zastosowania: możliwość silnego ogrzania „powierzchniowego“ (bez zmiany temperatury w samej masie materiału) np. w celu wypalenia specjalnych powłok ochronnych na drewnie. Ogrzewanie drewna, ogrzewanie metalu.

76x 621 L1 — 2,50

Austin C. T. (State College of Washington, Pullman.): Zbiorniki dozujące z wolnym odpływem „Pot. Pipe and Hole“ Chem. Eng., mies. t. 57, Nr. 3 marz. 50, s. 97: 29x21 cm., 2 str., 1 rys., 2 wyk. — Dawny system: zbiornik i odpływ, może być zastosowany w nowoczesnych procesach, a specjalnie w procesach periodycznych.

77x 622.76 L1 — 2,50

Guyer A.: Podstawa i zagadnienia flotacji „Grundlagen und Probleme der Flotation“ Chimia (Switz) mies. t. 4, nr. 1, 15 stycz. 50, s. 9; A4, 0,5 str. — Zastosowanie metody flotacyjnej do wzbogacania rud przy boksycie, fosforanach, siarce, węgla i fluszpacie. Jako zwilżacz stosuje się sole wyższych kwasów tłuszczowych, naftenowych, ksantogeniany itp. Rozdzielanie sylwinitu na chlorek potasu i chlorek sodu. Próby stosowania metody flotacyjnej do rozdzielania substancji organicznych.

78x 66 : 621.004.15 L1 — 2,50

Williams G.C., Stigger E. K. i Nichols J. H. (University of Louisville, Kentucky.): Stosunek wydajności pólek w kolumnach frakcjonujących. „A Correlation of Plate Efficiencies in Fractionating Columns“ Chem. Eng. Progr., mies., t. 46, Nr. 1, stycz. 50, s. 7; 29 x 21 cm, 7,7 str. 17 wyk., 9 tab., 10 poz. bibl. — Badania przeprowadzono dla układów: 1) etanol — woda, 2) metanol — woda; 3) benzol — toluen, 4) benzol — czterochlorek węgla, 5) aldehyd octowy — woda, 6) aceton — woda, 7) keton metylowoetylowy — woda, 8) toluen — pentan.

79x 66 : 621.004.15 L1 — 2,50

Parsly L. F., Molstad M. C., Cress H. i Bauer L. G. (University of Pennsylvania, Pa): Wydajność wypełnień rusztowych wież. Dodatkowe współczynniki wymiany przez film gazowy. „Performance of Drip-Point Grid Tower Packings. IV. Additional Gas-Film Mass-Transfer Coefficients“ Chem. Eng. Progr., mies. t. 46, Nr. 1, stycz. 50, s. 17; 29x21 cm, 3 str., 1 fot., 2 wyk., 9 poz. bibl. — Zbadano na sześciu różnych szybkościach przepływu cieczy zależność wymiany masy przez film gazowy.

80x 66.03:66.08 L1 — 2,50

Rushton J. H.: Mieszanie „Mixing“ Ind. Eng. Chem.—mies., t. 42, nr. 1, stycz. 50, s. 74; A4 — 3 str., 2 fot., 8 poz. bibl. — Postępy operacji mieszania: mieszanie inżektorowe, zastosowanie wstrząsów do mieszania zawartości autoklawów, wpływ mieszania na przenoszenie masy, przyrządy do mieszania cieczy.

81x

66.03 : 66.08

L1 — 2,50

Leva M.: Dynamika płynów „Fluid dynamics“ Ind. Eng. Chem. — mies., t. 42, Nr. 1, stycz. 50, s. 55; A4 — 6,5 str., 1 fot., 1 rys., 237 poz. bibl. — Prace opublikowane w 1949 r. obejmują: przepływ płynów przez rury, kanały, wypełnienia profilowe, przepływ układów dwufazowych ze szczególnym uwzględnieniem fluidyzacji, technikę pomiarową (lepkość, ciśnienie) oraz zagadnienia aparaturowe (pompy, inżektory).

82x

66.03:66.08

L1 — 2,50

Elgin J. C.: Ekstrakcja „Solvent extraction“ Ind. Eng. Chem., mies., t. 42, Nr. 1, stycz. 50, s. 47; A4 — 4,5 str., 131 poz. bibl. — Operacja ekstrakcji, jako metoda rozdzielania mieszanin jest przedmiotem licznych prac w r. 1949, o charakterze naukowym (teoretyczne obliczenia równowagi, przenoszenie masy, układy ciecz-ciecz lub ciecz-ciało stałe) oraz technicznym (aparatura, wydajność, obliczenia i projektowanie). Zastosowanie ekstrakcji.

83x

66.03:66.08:542

L1 — 2,50

Friedman S. J.: Suszenie „Drying“ Ind. Eng. Chem. — mies., t. 42, Nr. 1, stycz. 50, s. 38; A4 — 6,5 str., 237 poz. bibl. — Przegląd prac (za r. 1949) dotyczących suszarnictwa: suszenie za pomocą promieni podczerwonych, w polu o wysokiej częstotliwości, suszenie sublimacyjne (sublimowanie wilgoci z zamrożonego materiału pod bardzo wysoką próżnią). Suszarnictwo w zastosowaniu do różnych materiałów: tekstylia, papier, drewno, żywność, materiały ceramiczne, skóra, węgiel, powłoki ochronne, materiały odlewnicze itp. Postępy w budowie aparatów suszarniczych. Szybkość suszenia oraz przenoszenia ciepła i masy.

84x

66.03:66.08

L1 — 2,50

Work L. T.: Rozdrabnianie i mielenie „Crushing and grinding“ Ind. Eng. Chem. — mies., t. 42, Nr. 1, stycz. 50, s. 26; A4 — 2 str., 59 poz. bibl. — Postępy techniki rozdrabniania i mielenia w ostatnich latach, szczególnie na tle zastosowania kontaktów i procesów fluidyzacyjnych.

85x

66.03:66.08

L1 — 2,50

Maloney O. J.: Wirowanie „Centrifugation“ Ind. Eng. Chem. — mies., t. 42, Nr. 1, stycz. 50, s. 25; A4 — 2 str., 3 tab., 37 poz. bibl. — Główne kierunki prac (za rok 1949) dotyczących operacji wirowania: metody oznaczania wielkości cząsteczek, ultrawirówka, rozdzielanie substancji białkowych, różne zastosowania w przemyśle.

86x

66.048:66.08

L1 — 2,50

Hickman K. C. D.: Destylacja pod wysoką próżnią „High vacuum distillation“ Ind. Eng. Chem. — mies., t. 42, Nr. 1, stycz. 50, s. 36; A4 — 2 str., 1 fot., 59 poz. bibl. — Przegląd prac dotyczących destylacji pod wysoką próżnią, ze szczególnym uwzględnieniem destylacji molekularnej i jej zastosowań.

87x

66.048.001.24

L1 — 2,50

Murdoch P. G. (The A. und M. College of Texas, College Station, Texas.): Destylacja produktów wieloskładnikowych. II — Zastosowanie równań algebraicznych do separacji 2-ch składników. „Multicomponent Distillation. II — Application of Algebraic Equations to Doublet Separations“ Chem. Eng. Progr., mies. t. 46, nr. 1, stycz. 50, s. 36; 29 x 21 cm, 8 str., 2 wyk., 2 tab., 5 poz. bibl. — Przykłady rozwiązań matematycznych w procesach destylacyjnych.

Inżynieria chemiczna

93x

542.2:546.11

L1 — 2,50

88x 66.048.001.24 L1 — 2,50

Alder B. J. i Hanson D. N.: (University of California, Berkeley, California): **Obliczenia algebraiczne kolumn destylacyjnych.** „Algebraic Calculation of Distillation Columns“. Chem. Eng. Progr., mies., t. 46, nr. 1, stycz. 50, s. 48; 29 x 21 cm. 7 str., 2 wyk., 3 poz. bibl. — Dwie metody obliczania za pomocą równań algebraicznych ilości potrzebnych pól przy destylacji wieloskładnikowych układów.

89x 66.08:66.08 L1 — 2,50

Struck R. T., Kinney C. R.: **Sprawność kolumn do frakcjonowania, z wypełnieniem „Efficiency of Packed Fractionating Columns“** Ind. Eng. Chem., 42, Nr. 1, stycz. 50, s. 77; A4 — 6 str., 5 wyk., 8 tabl., 33 poz. bibl. — Wpływ zmniejszonego ciśnienia na sprawność frakcjonowania kolumn z różnym wypełnieniem. Sprawność kolumny zmienia się nieznacznie ze zmianami ciśnienia i jest nieco większa przy ciśnieniach absolutnych 50 i 100 mm Hg niż przy 10, 20 i 730 mm Hg. Wynik badań 4 rodzajów wypełnienia, oraz dane równowagi ciecz — para dla mieszanin (n-hepta-metylo-cykloheksan) i (n-dekan-transdekalin).

90x 66.048:612.39 L1 — 2,50

Masch L. W. (Hauptlabor d. Chem. Fabrik Promonta, Hamburg): **Destylacja molekularna w laboratorium i w technice.** „Die Molekulardestillation in Laboratorium und in der Technik“ Chem. Ing. Technik, Frankfurt a/M, dwutyg., t. 22, nr. 7, kwiec. 50, s. 141; A4, 6 str., 5 wyk., 43 poz. bibl. — Historyczny rozwój destylacji molekularnej. Zastosowania jej i wyniki w dziedzinie chemii organicznej. Wprowadzenie pojęcia „maksimum rozdziłu“ (zamiast brakującej temperatury wrzenia). Przykład destylacji z tranu witaminy A i D.

91x 66.002.56:534 L1 — 2,50

Thompson D. (Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia): **Fale ultradźwiękowe jako nowe narzędzie w dziedzinie inżynierii chemicznej.** „Ultrasonics — A New Chemical Engineering Tool.“ Chem. Eng. Progr., mies., t. 46, nr. 1, stycz. 50, s. 3; 29x 21 cm., 4 str., 5 fot., 44 poz. bibl. — Zastosowanie fal ultradźwiękowych przy procesach i operacjach chemicznych dla badania jakości, ilości i stadium produkcji.

8. APARATURA CHEMICZNA. MATERIAŁY KONSTRUKCYJNE

92x 541.183:542.2 L1 — 2,50

Michejew G. F. (Wschodni Badawczy Instytut Bezpieczeństwa Pracy): **Aparat sorbcjometryczny „Sorbcjometricheskij apparat“** Zaw. Lab., mies. t. 16, nr. 1, stycz. 50, s. 119; B5, 1 str., 1 rys. — Opisany aparat do mierzenia adsorpcji różni się od aparatów Kryma z Karajewa tym, że nie posiada kranów próżniowych z zamknięciem rtęciowym. Jako zamknięcie służą robocze części aparatu, mianowicie manometr i biureta pomiarowa. Aparat typu Mig-Wostnii może być użyty do badania adsorpcji zarówno w statycznych jak i w dynamicznych warunkach.

94x

620.191

L1 — 2,50

Fetter E. C. (Managing Editor C. E.): **Dziedzina korozji. Soda kaustyczna a materiały konstrukcyjne.** „The Corrosion Forum. Caustic Soda Versus Construction Materials“ Chem. Eng., mies., t. 57, Nr. 2, luty 50, s. 215; 29 x 21 cm., 8 str., 6 fot., 1 wyk., 3 tab. — Praca zbiorowa różnych firm odnośnie następujących materiałów:

1) węgiel, grafit, 2) krzem, 3) żelazo lane i stal węglista, 4) guma naturalna i syntetyczna, winyle, związki furanowe, metakrylany, polistyreny, polietyleny, Saran i Nylon, 5) nikiel, 6) stal austenityczna kwasoodporna.

95x

620.191:669.1:546.621:546.56

L1 — 2,50

Fontana M.: **Korozja „Corrosion“** Ind. Eng. Chem., mies., t. 42, nr. 3, marz. 50, s. 83A; A4, 1 str. — Nowe stopy glin/stal z zawartością glinu oraz miedzi i ich zastosowanie.

96x

620.191:669.3

L1 — 2,50

Fontana M. G.: **Korozja — postępy w zastosowaniu miedzi i stopów miedziowych.** „Corrosion“. Ind. Eng. Chem., mies., t. 42, nr. 2, luty 50, s. 73A; A4, 1 str., 2 fot. — Nowe stopy miedzi w budowie chłodziw, skraplaczy, części aparatury itp., gdzie wymagane jest dobre przenoszenie ciepła lub elektryczności. Stopy miedź — nikiel — żelazo, oraz miedź — tellur.

97x

620.191:669:546.74:621.85

L1 — 2,50

Flowers L. C., Kelley J. B.: **Korozja elektrolitycznych powłok niklowych.** „Corrosion of Electrodeposited Nickel“. Ind. Eng. Chem., mies., t. 42, nr. 4, kw. 50, s. 719; A4, 8 str., 1 rys., 6 wyk., 4 tabl., 14 poz. bibl. — Praca doświadczalna, wykazująca, że elektrolityczne powłoki niklowe, otrzymane z kąpieli, zawierających sole kwasu naftalenodwusulfonowego, są szybko korodowane w temperaturze pokojowej przy zanurzeniu w wodzie destylowanej, przez którą przechodzi strumień CO₂ lub powietrza. Powłoki niklowe z kąpieli nie zawierających powyższych soli, są bardziej odporne na korozję. Stwierdzono zasadniczą rolę tlenu w strumieniu gazu.

98x

621.002.2:672

L1 — 2,50

Sloan R. G. jr. (Armco Steel Corp., Middletown, Ohio): **Kiedy i jak wykładać zbiorniki stalą kwasoodporną.** „When and how to line process vessels with stainless steel“, Chem. Eng., mies., t. 57, nr. 3, marz. 50, s. 117; A4, 5 str., 8 rys. — Podano cztery metody: 1) umocowanie przez spaw w otworze, 2) przez spaw podłużny, 3) spawanie punktowe i 4) spawanie z osłoną gazową. Zastosowanie powyższych metod i sposób przygotowania zbiornika do wyłożenia.

Aparatura chemiczna

- 99x 669.14:541.452 L1 — 2,50
 Rapatz F., Wetternik L. (Kapfenberg): **Granice stosowności stali odpornych chemicznie.** „Grenzen der Anwendbarkeit chemisch beständiger Stähle“. Oesterr. Chem. Ztg., Wiedeń, mies., t. 51, nr. 3, marz. 50, s. 42; A4, 5,5 str., 13 rys., 1 tab., 10 poz. bibl. — Przez współdziałanie środków techniki przygotowania stopów konstruktywnych i chemicznych znacznie rozszerzono granice stosowności stali odpornych na działanie chemiczne. Tabela podaje zachowanie się różnych stopów w odniesieniu do kwasów: siarkowego, solnego i azotowego.
- 100x 621.64:542.3 L1 — 2,50
 Callisen F. J. (Universidad National Tucuman): **Obliczanie zawartości leżących zbiorników w zależności od wysokości napełnienia.** „Inhalts-berechnung liegender Behälter in Abhängigkeit von der Füllhöhe“. Chem. Ing. Technik, Frankfurt a/M., dwutyg., t. 22, nr. 2, stycz. 50, s. 37; A4, 1,25 str., 1 rys., 1 tab., 2 poz. bibl. — Zestawienie w formie tabeli współczynników, służących do szybkiego obliczania zawartości leżących zbiorników z kulistymi dnami.
- 101x 621 L1 — 2,50
 Jackson W. H. (Laboratory at Augusta Ca.): **Nowe ścinacze śmigłowe oparte na badaniach ostrza kierującego siekają i mieszają.** „New propellers based on study of leading edge chop as well as mix“. Chem. Eng., mies., t. 57, nr. 2, luty 50, s. 132; A4, 2 str., 2 fot., 1 rys. — Opis najnowszej konstrukcji aparatu dla rozdrabniania materiałów mokrych jak wanilia, pomidory, zioła lecznicze i owoce przy ekstrakcji soków. Aparat daje zmniejszenie operacji z 4 na 2 i dużą wydajność przy korzystnym zużyciu siły.
- 102x 621:331.823 L1 — 2,50
 Morgan W. E. jr. (Manager, Industrial Div., Walter Kidde Co.): **Aparaty destylacyjne zabezpieczone przed pożarem.** „Fireproof Still“. Chem. Eng., mies., t. 57, nr. 3, marz. 50, s. 121; A4, 0,5 str., 1 fot. — Automatyczne sterowanie zalewa destylator dwutlenkiem węgla zanim rozluźniona uszczelka dopuści powietrze w ilości powodującej wybuch. Nowością jest kurek regulujący późnie.
- 103x 66.048:66.08 L1 — 2,50
 Walsh T. J.: **Destylacja w wysokich temperaturach.** „High temperature distillation“. Ind. Eng. Chem., mies., t. 42, nr. 1, stycz. 50, s. 32; A4, 4 str., 38 poz. bibl. — Wykonane w 1949 r. prace mają na celu głównie zgromadzenie i opracowanie danych, niezbędnych przy projektowaniu i kontroli aparatów. Dotyczą one: destylacji przemysłowej, teorii destylacji, obliczenia destylacji, kolumn z wypełnieniem, techniki laboratoryjnej oraz destylacji azeotropowej.
- 104x 621.867:531 L1 — 2,50
 Korn A. M. (Airborne Conveyors Corp., New York): **Jak ciała stałe przesuwają się w pneumatycznym systemie transportowym.** „How solids flow in pneumatic handling system“. Chem. Eng., mies., t. 57, nr. 3, marz. 50, s. 108; A4, 3,5 str., 2 rys., 6 poz. bibl. — Teoretyczne rozważania zagadnienia pneumatycznego transportu.
- 105x 650:66.006.3 L1 — 2,50
 Gordon D. (David Gordon & Co. Engineers, N. Y.): **Przegląd inżynierii chemicznej w marcu 1950 r. Działalność biur projektowych.** „Chemical Engineering Report — March 1950. Project Engineering“. Chem. Eng., mies., t. 57, nr. 3, marz. 50, s. 125; A4, 12 str., 4 rys. — Szczegółowe przeanalizowanie wszystkich czynności związanych z projektowaniem i budową zakładów chemicznych. W warunkach amerykańskich biuro projektowe wykonuje poza projektem wszystkie czynności związane z budową (zakup zamówienia, budowa itp.) oraz z ruchem próbnym. Działalność kończy się z chwilą oddania należycie funkcjonującej fabryki właścicielowi.
- 106x 66.03:546.49:537.5:614.7 L1 — 2,50
 Seitz E. O. (Quarzlampen GmbH., Hanau a/M.): **Techniczne zastosowanie promieni ultrakrótkich.** „Technische Anwendungen ultravioletter Strahlen“. Chem. Ing. Technik, Frankfurt a/M., dwutyg., t. 22, nr. 4, luty 50, s. 84; A4, 4 str., 2 wyk., 4 rys., 1 fot., 2 tabl., 2 poz. bibl. — Opis najczęściej używanych typów lamp z parą rtęci wysoko i niskociśnieniowych. Specjalne konstrukcje lamp stosowanych w przemyśle chemicznym (naświetlanie skór lakierowanych), farmaceutycznym i środków spożywczych (szczególnie do wyjaławiania powietrza).
- 107x 66.03 L1 — 2,50
 Slade F. H.: **Problemy mieszania.** „Solving Mixing Problems“. Chem. Products, Londyn, mies., t. 13, nr. 2, stycz. 50, s. 57; B5, 4 str., 5 rys., 1 poz. bibl. — Typy i działanie najczęściej używanych mieszadeł, stosowanych przy sporządzaniu mieszanin: ciała stałe — ciecz i ciało stałe — ciało stałe.
- 108x 66.06:66.08 L1 — 2,50
 Miller A. S.: **Filtrowanie.** „Filtration“. Ind. Eng. Chem., mies., t. 42, nr. 1, stycz. 50, s. 52; A4, 3,5 str., 100 poz. bibl. — Większość opublikowanych w 1949 r. prac oraz patentów w tej dziedzinie dotyczy wynalazków i udoskonaień aparatury do filtrowania. Pewne prace odnoszą się do hydrodynamiki i przepływu przez medium filtrujące.

Na żądanie mogą być wykonane za zwrotem kosztów fotokopie publikacji oznaczonych gwiazdką przy kolejnym numerze publikacji. Zapotrzebowania należy adresować: Główny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej, Warszawa, Al. Sikorskiego 31 lub: Główny Instytut Chemii Przemysłowej, Dział Dokumentacji, Warszawa, Łączności 8.