

A 12559

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (29) VI

NR 12

GRUDZIEŃ 1950



T R E Ś Ć :

	Str.		Str.
S. Pieńkowski — Prof. Joliot-Curie — wielki naukowiec i bojownik sprawy pokoju . . .	706	BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ	
T. Hobler — Próba jednolitego ujęcia i klasyfi- kacji równań przenikania ciepła	711	W. Tomassi i H. Angerstein — Oznaczanie współ- czynników aktywności kwasu solnego w roz- tworach wodnych zawierających glukozę .	739
J. Schroeder — Szybka metoda oznaczania kwa- su fosforowego dla laboratoriów ruchowych	723	I. Chmielewska — Witaminy i Antyvitaminy K.	740
B. Skowrońska - Serafinowa — O mniej znanych antybiotykach (cz. II)	725	J. Ciborowski — O przenoszeniu ciepła w proce- sie fluidyzacji	742
L. Chromy — Kluby Techniki i Racjonalizacji w przemyśle chemicznym a zadania planu 6-letniego	734	A. Kalinowska — Otrzymywanie nitrylu kwasu akrylowego	758
		KRONIKA	765
		PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY	

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

NAKŁADEM NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

С. Пенковский — Проф. Жолио - Кюри — великий ученый и борец мира	706
Т. Гоблер — Попытка однородной оценки и классификации уравнений теплопроводности	711
Г. Шредер — Скоростной метод определения фосфорной кислоты для контрольных лабораторий	723
В. Сковронская - Серафинова — Малоизвестные антибиотики (ч. II)	725
Л. Хромый — Клубы техники и рационализации в химпромышленности и задачи шестилетнего плана	734

БЮЛЛЕТЕНЬ ГЛАВНОГО ИНСТИТУТА ПРОМЫШЛЕННОЙ ХИМИИ

В. Томасси и Г. Ангерштейн — Определение коэффициентов активности соляной кислоты в водных растворах содержащих глюкозу	739
И. Хмелевская—Витамины и антивитамины К	740
Я. Циборовский—Перемещение теплоты в процессе флуидизации	742
А. Калиновская — Получение нитрила из акриловой кислоты	758
ХРОНИКА	765

БИБЛИОГРАФИЯ.

C O N T E N T S

Prof. Joliot-Curie — the Great Scientist and the Great Fighter for Peace — by S. Pieńkowski	706
An Attempt to Classify the Equations of Heat Convection — by T. Hobler	711
A Method for Rapid Determination of Phosphoric Acid in Control Laboratories — by J. Schroeder	723
On the less Known Antibiotics (2 p.) — by B. Skowrońska	725
The Rationalization Clubs in the Chemical Industry and the Problems of the 6 Years Plan— by L. Chromy	734

BULLETIN OF THE CENTRAL INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRIAL RESEARCH

The Determination of the Activity Coefficients of Hydro-Chloric Acid in Water Solutions Containing Glucose — by W. Tomassi and H. Angerstein	739
Vitamins and Antivitamins K — by I. Chmielewska	740
On Heat Transfer in the Fluidization Process — by J. Ciborowski	742
Preparation of Acrylonitrile — by A. Kalinowska	758
CHRONICLE	765

BIBLIOGRAPHY

582

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROK (29) VI

GRUDZIEŃ 1950

Mich. G.

Nr 12

h 347



„Nauka winna służyć życiu i postępowi ludzkości” (Prof. Joliot-Curie)

— o —

II Światowy Kongres Obrońców Pokoju, który odbył się w listopadzie roku 1950 w Warszawie, jest faktem tak doniosłym w całym życiu naszego narodu, tak brzemennym w podjęte uchwały i postanowienia o znaczeniu międzynarodowym, że stanowi dla nas wszystkich datę historyczną. Zasięg Kongresu jest wszechogarniający, gdyż nie ma takiej dziedziny życia politycznego, społecznego, gospodarczego i kulturalnego, których rozwój — a nawet samo istnienie — nie byłoby uzależnione od P O K O J U.

Przemysł chemiczny nie stanowi w tym względzie wyjątku. Realizacja planu 6-letniego, zapewniającego produkcji chemicznej jedno z najpierwszych miejsc w polskiej gospodarce narodowej, może się dokonać tylko w warunkach pokojowych. Pokój oznacza dla nas więcej i ma znaczenie głębsze, niż dla wielu mniej dotkniętych przez wojnę narodów. Pozwoli bowiem na dalsze uprzemysłowienie kraju, na zmianę jego struktury gospodarczej, na wzmocnienie budowanych podstaw socjalizmu w Polsce.

Redakcja „Przemysłu Chemicznego“ pragnie dać swym czytelnikom możliwie pełny obraz najistotniejszych cech Kongresu, tych zwłaszcza, które miały bezpośredni związek z chemią. Zaczynamy od scharakteryzowania postaci wielkiego bojownika o pokój, znakomitego chemika i fizyka francuskiego, laureata nagrody Nobla — prof. F. Joliot-Curie, przewodniczącego Kongresu.

W następnym numerze naszego pisma zamieścimy artykuł, poświęcony Kongresowi Obrońców Pokoju, wiadomości kronikarskie o posiedzeniach i naradach, jakie miały miejsce podczas Kongresu i zetknięciu uczonych zagranicznych, biorących udział w obradach kongresowych, z polskim światem naukowym i studiującą młodzieżą.

— o —

Prof. Joliot-Curie — wielki naukowiec i bojownik sprawy pokoju

Przemówienie prof. Stefana Pieńkowskiego, wygłoszone na uroczystości przyznania doktoratu honorowego nauk matematyczno - przyrodniczych prof. Fryderykowi Jolio - Curie na Uniwersytecie Warszawskim dnia 20 listopada br.

W dniu 20 listopada br. na Uniwersytecie Warszawskim miała miejsce uroczystość przyznania doktoratu honorowego nauk matematyczno - przyrodniczych profesorowi Fryderykowi Joliot-Curie.

Promotorem był **prof. Stefan Pieńkowski**, który na wstępie wygłosił następujące przemówienie:

Jest uzasadnionym zwyczajem akademickim, aby przy uroczystym akcie nadania doktoratu honoris causa przedstawić sylwetkę naukową uczonego i wskazać te jego zasługi, w imię których zostaje mu przyznane najwyższe odznaczenie uniwersyteckie.

W myśl tej tradycji pragnę przedstawić w skrócie pewne cechy działalności profesora Fryderyka Jolio-Curie. Jego droga życiowa to jeden z najpiękniejszych przykładów życia w służbie nauki.

Syn uczestnika Komuny Paryskiej żył w atmosferze domu o charakterze raczej mieszczańskim, owiany jednak kultem postępowych ruchów rewolucyjnych, podtrzymywanym szczególnie przez matkę.

Ten element pozostał w nim na zawsze. Występowało to w jego życiu szkolnym, gdzie w liceum znany był ze swych poglądów postępowych. Wystąpiwszy z liceum przygotowuje się

do znanej uczelni Szkoły Fizyki i Chemii miasta Paryża, gdzie wykładali wówczas Maria i Piotr Curie oraz Paweł Langevin. Ten ostatni wywarł największy wpływ na młodego fizyka i to zarówno pod względem naukowym jak i społecznym. Szkołę tę ukończył w roku 1923 z dyplomem inżyniera.

Wszystkie jednak umiłowania Fryderyka Joliot tkwiły w fizyce. Po pewnych wahaniach, krótkiej pracy w przemyśle i ukończeniu służby wojskowej dostaje się dzięki poparciu Langevina do pracowni p. Curie w charakterze tzw. preparatora. Był to, jak sam profesor Joliot stwierdza, moment, który zadecydował o jego przyszłości naukowej.

Lecz wybór kariery naukowej w dziedzinie fizyki stawiał nowe wymagania, konieczności przeprowadzenia uzupełniających studiów. I oto młody fizyk już ogłaszający prace naukowe staje do egzaminów maturalnych, a następnie przygotowuje licencjat, który uzyskuje w roku 1927. W roku 1930 zdobywa doktorat za pracę nad właściwościami polonu.

Był to okres niezwykle intensywnego rozwoju badań zjawisk promieniotwórczości, a pracownia małżonków Curie stanowiła placówkę przodującą. Badania Fryderyka Joliot (wszystkie doświadczalne) dały niezwykle bogate wyniki. Mając na uwadze skalę osiągnięć badawczych przytoczę tutaj jedynie kilka ważniejszych zagadnień, stanowiących pewne etapy w fizyce jądrowej.

Pierwsze z nich wiąże się z zagadnieniem neutronów. W okresie 1930 roku dane, dotyczące elementarnych składników jądra były zbyt ograniczone, aby można mówić o jego strukturze.

Było pewne, że w skład jądra wchodzi protony. Każdy zaś proton wprowadza nie tylko jednostkę masy lecz również jednostkę naboju dodatniego. Jeśli więc tak, jak to wskazuje doświadczenie, liczba jednostek masy prawie dwukrotnie przewyższa liczbę jednostek naboju elektrycznego jądra atomu, to jasne jest, że musi w nim tkwić jeszcze jakiś inny składnik. Przypuszczenie, że naboje dodatnie części protonów są zubożnione przez elektrony byłoby nie do utrzymania.

Sytuacja wydawała się bez wyjścia bez wprowadzenia zupełnie nowych elementów struktury. Na te wskazały prace prof. F. Joliot-Curie.

W roku 1932 uczony ten wraz z małżonką rozpoczął badania nad tajemniczym promieniowaniem berylowym, które powstało przy bombardowaniu Be silnym strumieniem cząstek alfa. Pomiary wykazały zupełnie dziwaczne właściwości tego promieniowania. Szczególnie uwagę zwrócił fakt silnej jonizacji, jaką te promienie wywołują po przejściu przez substancje zawierające wodór. Przez subtelną analizę wyników tych pomiarów badacze doszli do wniosku, że jonizacja wywołana przez promienie Be zachodzi na drodze wybijania lekkich pocisków atomowych z substancji, przez którą promienie te przechodzą. Stwierdzili to nawet nie tylko na zasadzie interpretacji zjawisk jonizacji, lecz i bezpośrednio w komorze Wilsona. Ponadto wyznaczenie energii tych wtórnych pocisków atomowych doprowadziło do wniosku, iż gdyby przypisać przyczynę ich wyrzucania promieniowaniu gamma (co było do pomyślenia), winny by one posiadać energię 55 MeV. Było to nie do przyjęcia z innych względów. Małżonkowie Joliot-Curie stwierdzili w dalszym ciągu, że w promieniowaniu Be mamy do czynienia z utworami posiadającymi znaczny pęd, a więc i pewną masę, które jednak łatwo przenikają przez materię. Są więc one zapewne pozbawione naboju elektrycznego. Wytwarzali oni strumienie ziarenek elektrycznie obojętnych, opierali nimi i badali ich właściwości. Dzisiaj powiemy — mieli w rękach neutrony. W swej skrajnej skrupulatności nie publikowali niczego, co nie byłoby w sposób jednoznaczny doświadczone doświadczalnie. Nie ogłosili też: mamy neutrony, choć niezaprzeczenie to tkwiło w ich hipotezach roboczych. Uczynił to Chadwick stosując te same źródła i te same metody pracy.

Odkrycie neutronu, jako podstawowego elementarnego ziarenka materii, jest odkryciem o epokowej wprost doniosłości, które wprowadziło atomistykę na nowe tory.

Dalsze badania nad wytwarzaniem neutronów doprowadziły do innego epokowego odkrycia — syntetycznego jak gdyby wytwarzania nowych atomów promieniotwórczych. Wykrycie przez Becquerela w roku 1896 promieniotwórczości naturalnej, a Po i Ra w r. 1898 przez małżonków Curie wprowadziło prawie że przewrót w naszych poglądach na materię. Jednak

trzy znane rodziny promieniotwórcze stanowiły oddzielną grupę pierwiastków, jak gdyby wyodrębnioną i obcą dziesiątkom wszystkich innych rodzajów atomów.

I oto w czterdzieści lat później małżonkowie Joliot-Curie wykrywają niezmiernie interesujący fakt.

Przy bombardowaniu Al cząstkami alfa stwierdzają oni występowanie dwojakiego rodzaju promieniowania: cięższego protonowego i nowego nieznanego pozytronowego. Co więcej to promieniowanie pozytronowe nie ustawało nawet po przerwaniu bombardowania cząstkami alfa. A więc zwykły Al, który nie wykazuje żadnych śladów promieniowania, pod wpływem cząstek alfa zamienia się w coś, co jest materią promieniotwórczą.

Przedziwna właściwość materii samorzutnego promieniowania może być jej nadana czy też wytworzona przez człowieka. Skoro została znaleziona pierwsza droga, badania w tym kierunku rozwijały się lawinowo. Obecnie znamy już powyżej 600 owych nowych atomów, w których promieniotwórczość została wymuszona według woli człowieka.

Ten kierunek badań i zastosowań radio-pierwiastków rozwija się w kolosalnym tempie, rozszerzając horyzonty poznania, dając nowe możliwości badawcze w najróżnorodniejszych dziedzinach w oparciu o tzw. metodę znaczonych atomów, i zwiększając moc dokonań w skali, przed którą cofnęłyby się kiedyś najśmielsze umysły. Te prace małżonków Joliot-Curie zostały odznaczone nagrodą Nobla w r. 1935.

Poza tym zawdzięczamy prof. Joliot-Curie jeszcze może głębiej idące badania dotyczące pięknych zjawisk unicestwiania i wytwarzania elementarnych składników materii, jakimi są elektrony i pozytrony.

Wykazał on, że wiązka pozytronów, które dawały nowe radiopierwiastki, skierowana na płytki Pb czy Al zanika. Natomiast w miejscach ich zniknięcia rodzi się bardzo przenikliwe promieniowanie o energii 0,5 MeV równoważnej unicestwionej masie pozytronu. Stwierdził również zjawisko odwrotne: tworzenia subtelnych składników materii — elektronów, które wraz z pozytronami tworzą pary zrodzone z czystej energii promienistej. Mówiąc ówczesnym językiem — jest to podstawowy fakt genezy materii z energii promienistej.

Przechodząc do badań ostatnich lat przedwojennych, szczególną wagę należy przypisać pracom nad rozpadem U. Normalną postacią rozpadu atomowego jest wyrzucanie przez jądro drobnych okruchów materii, jak e^+ , e^- , n, p, d czasem He. Innych przemian nie znano. Otóż prowadzona przez małżonków Joliot-Curie analiza doświadczalna promieniowania materialnego, wysyłanego przez U przy jego bombardowaniu neutronami, wykazuje nowe ciało promieniotwórcze o czasie życia ca 3,5 godz. Pociski wysyłane w tym okresie, chwytywane za pomocą specjalnych urządzeń, okazały się ciężkimi pociskami o masie odpowiadającej środkowej części układu Mendelejewa. To było rewelacją. Wskazuje to bowiem, że atom U może nie tylko wyrzucać drobne okruchy, lecz rozszczepić się na dwie prawie że równe części.

Oto nowe zjawisko nie rozpadu atomów, lecz jego rozszczepienia. A ten jego charakter wiąże się ze znacznie większą energią, uwolnioną na tej drodze. Zamiast kilku MeV, stwierdzamy tutaj energię powyżej 150 MeV.

Rozwijając dalej te pasjonujące badania Joliot wraz z Halbanem i Kowarskim wykazuje w roku 1939 w najwyższym stopniu ważną właściwość wydzielania się przy akcji rozszczepienia wolnych nadliczbowych neutronów.

Ważność tego odkrycia nie uszła oczywiście uwagi uczonych. Widzieli wyraźnie, że w tym tkwią możliwości otrzymania samorzutnie rozwijającej się czyli tzw. łańcuchowej reakcji atomowej.

Co więcej, w r. 1939 w specjalnej pracy badawczej ci wykazują, że w odpowiednich warunkach istotnie występują takie zjawiska samorzutnego mnożenia się neutronów wprowadzonych do U. Każdy neutron jest potencjalnie zdolny wywołać rozszczepienie nowego atomu U, a więc ich mnożenie staje się samorzutnie działającym źródłem energii. Po wyznaczeniu charakterystyk ilościowych tego zjawiska, można było podać warunki zapalania i prowadzenia reakcji neutronowo-uranowej, co było równoznaczne z określeniem podstawowych cech fizycznych reaktora atomowego.

W r. 1939 prace te posunęły się na tyle, że wyżej wymieniona grupa uczonych opracowała projekt reaktora, który został opatentowany. Po otrzymaniu patentu projekt ofiarowano Na-

rodowemu Ośrodkowi Badań Naukowych. Takim jest prof. Joliot-Curie.

Szałeństwo hitlerowskie zahamowało całą pracę w r. 1940. Natychmiast po wojnie prof. Joliot-Curie ponownie rozpoczyna swe badania. Utworzenie w r. 1946 Komisariatu Energii Atomowej pozwala mu na prowadzenie badań w szerszej skali. I już w r. 1947 rozpoczęto prace nad budową eksperymentalnego reaktora, złożonego z tlenku U i ciężkiej wody. Setki wykwalifikowanych pod kierunkiem prof. Joliot-Curie specjalistów potrafią dać odpowiednie rozwiązania techniki atomowej, umieją przezwyciężyć wszystkie trudności. I oto przedterminowo, bo już 15 grudnia 1948 r. o godz. 12.12 reakcja atomowa neutronowo-uranowa zostaje zapoczątkowana i reaktor atomowy zaczyna działać — zapala się.

Prof. Joliot-Curie potrafił zebrać wiedzę i zdolności indywidualne, w jedną spójną całość, wykrzesać zbiorową wolę i nadać całości kierunek właściwy.

W tym doniosłym przykładzie przejawiała się wybitnie jedna z charakterystycznych cech naszego doktoranta.

Jest nią jego zdolność promieniowania i skupiania wokół siebie czy w zasięgu tego promieniowania wielu pracowników. Prof. Joliot to jeden z nielicznych ludzi, którzy umieją pracować nie tylko dla siebie, lecz rozpalają szerokie ognisko twórczej pracy zespołowej. Jest to cecha o decydującym znaczeniu dla środowiska, w którym to ognisko się rozпали. Człowiek, który potrafi to zrobić, musi posiadać wyjątkowe cechy, ale przede wszystkim — wielkie bogactwo umysłowe, które by wystarczało nie tylko na prace własne, lecz i dla większej liczby współpracowników. Musi mu starczyć tematów i planów dla wszystkich. Co więcej człowiek taki musi być rozrzutny i łatwo dawać swe pomysły innym, aby całość mogła tętnić żywym życiem badawczym.

Takim wyjątkowym człowiekiem jest właśnie prof. Joliot-Curie, który potrafił skupić i ożywić poważne grupy naukowców, tak w swej pracowni w Collège de France jak i w ośrodku badań atomowych w Chatillon. Lecz to jest zbyt mało na skalę jego umysłu i jego charakteru. Znając całą wagę szeroko rozwiniętych badań naukowych dla kraju, staje się on głównym animatorem działalności Narodowego Ośrodka Badań

Naukowych, organizacji, której Francja zawdzięcza poważne rozszerzenie kadr naukowych i rozwój badań.

Pracuje tam jako dyrektor od sierpnia 1944 aż do objęcia stanowiska Wysokiego Komisarza Energii Atomowej w r. 1946. Zadaniom Komisariatu Energii Atomowej pojętym w szerokiej skali oddaje się z całym zapałem, wkłada w nie całą energię, całą swą wiedzę i zdolność twórczą. I tutaj osiąga świetne wyniki. Uruchomienie reaktora we Francji w tak krótkim czasie jest bezsprzecznie osiągnięciem wysokiej klasy. Stanowi ono jeszcze jedno zwycięstwo wielkiego umysłu, talentu i woli prof. Joliot-Curie.

Nazajutrz po uruchomieniu ZOE, takie bowiem imię nosi nowy reaktor, New York Herald Tribune pisał: „Wczoraj o godzinie 12.12 przestał istnieć anglo-amerykański monopol na energię atomową“. A w tym pierwszym we Francji reaktorze atomowym co widzi jego twórca? Może źródło atomowego materiału wybuchowego? Bynajmniej.

Ma on być, jak wyjaśnia sam prof. Joliot, źródłem pierwiastków promieniotwórczych dla badań biologicznych, chemicznych, fizycznych, medycznych i technicznych. Ma być szkołą dla kształcenia nowych specjalistów tak naukowców, jak techników energii atomowej.

Na pytanie dziennikarza amerykańskiego prof. Joliot odpowiada: „Problem bomby atomowej wcale nas nie interesuje“. W zjawisku uwalniania energii atomowej widzi on tylko środek do dalszego opanowania przyrody przez człowieka i dla człowieka.

Przez całe bowiem swoje bogate życie prof. Joliot-Curie walczy o to, aby nauka służyła życiu i postępowi ludzkości.

Wynika to z jego głębokiego przekonania o konieczności ścisłego powiązania życia pracowni naukowych z życiem całego narodu.

Jego postawa społeczna, którą stale zaznaczał i co więcej w życiu przeprowadzał, wynika z przeświadczenia, iż uczeni nie powinni a nawet nie mają prawa zamykać się w swych laboratoriach i pracować w odosobnieniu, lecz winni brać żywy i czynny udział w pełnym życiu narodu. Z tego jego stosunku wypływa głębokie poczucie odpowiedzialności tak wobec swej ojczyzny jak wobec ludzkości.

Prof. Joliot jest szczerym patriotą w głębokim znaczeniu tego wyrazu.

Po zajęciu Francji przez wojska hitlerowskie, Joliot — fizyk mógł bardzo łatwo wyjechać z terenów okupowanych i kontynuować swe prace gdzie indziej.

Nie mógł tego jednak uczynić Joliot — obywatel, ściśle związany z narodem swoim, z masami pracującymi, w ich dobrej czy złej doli — pozostał więc w Paryżu.

Pozostał Joliot — żołnierz, aby po ustaniu walk na frontach dalej prowadzić walkę — walkę podziemną. Zgodne jest bowiem z jego zasadniczą podstawą życiową, że nigdy nie oczekuje biernie na rozwój wydarzeń, lecz podejmuje walkę czynną o wartości, które uważa za ważne dla życia narodu.

To jest jego credo.

Prof. Joliot zostaje też od razu jednym z głównych uczestników Ruchu Oporu, tworzy organizację znaną pod nazwą Frontu Narodowego, od maja 1941 r. jest jego przywódcą. Jego pracownia w Collège de France staje się zbrojownią dla żołnierzy Ruchu Oporu. W dni powstania, przed uwolnieniem Paryża, z bronią w ręku walczy przeciw hitlerowcom.

Słynna jest jego odpowiedź na pytanie o powodach wstąpienia do Partii Komunistycznej: „Zostałem komunistą, gdyż jestem patriotą“.

Za swój wybitny udział w Ruchu Oporu otrzymuje odznaczenie wojenne i Komandorię Legii Honorowej.

Jest to piękna i bardzo charakterystyczna karta jego życia — rozszerzenia działalności daleko poza ramy pracowni naukowej, gdy tego wymaga interes narodowy.

W związku z tym pragnę tutaj silną nutą zaznaczyć nową stronę jego działalności życiowej o jeszcze szerszym zakresie. Widzimy go podejmującego walkę o dobro ludu w szerszej skali i prowadzącego tę walkę z równą wytrwałością i równą mocą, z jaką w laboratorium walczył o prawdy naukowe we Francji.

Walkę tę prowadzi na świecie o sprawiedliwy pokój, łącząc się we wspólnym wysiłku ze Związkiem Radzieckim i innymi miłującymi pokój narodami.

Od samych narodzin tej zbiorowo organizowanej akcji, znajdujemy prof. Joliot-Curie w pierwszych szeregach walczących. Jako przewodniczący światowego Komitetu Obrońców Pokoju bez zastrzeżeń rzuca na szalę swój wielki autorytet. Słowem, pismem i czynem

służy wielkiej idei pokoju, wynika to bowiem z głębi jego przekonania.

Mówi on: „Człowiek, który chce wojny jest jednostką niegodziwą i trzeba przeszkodzić, by stał się niebezpieczny“.

Innym razem stwierdza:

„Nasze umiłowanie pokoju nie jest bierne. Nie wystarczy powiedzieć: ja jestem za pokojem. Trzeba działać. Jeżeli w naszych pracach zawodowych bywa nam coś narzucone (jak mnie się to wydarzyło w dziedzinie, w której pracuję), jeżeli jutro zaproponują nam wykonywanie prac wojennych dla przygotowania bomby atomowej — odpowiemy: — Nie!“

To jest nasze zobowiązanie i dotrzymamy go!“

Dalej znów Joliot — człowiek walki deklaruje: „Jeśli są tacy, którzy sądzą, że mogą i chcą panować nad światem, ponieważ wierzą, że posiadają najskuteczniejsze sposoby niszczenia życia, trzeba aby wiedzieli i przekonali się, że stale wzrastające rzesze Obrońców Pokoju położą kres ich zbrodniczemu przedsięwzięciu i zgniotą ich na zawsze“.

Walkę o pokój łączy prof. Joliot z walką o sprawiedliwość społeczną. Za tę swą działalność stał się celem ostrych i nie przebierających w środkach ataków, które doprowadziły do tak wysoce znamiennej decyzji rządu Bidault, ogłoszonej 28.IV.50 r., mocą której usunięto go ze stanowiska Wysokiego Komisarza Energii Atomowej.

To niebywałe zarządzenie bynajmniej nie pomniejszyło jego stanowiska w świecie. Wprost przeciwnie — pobudziło i pogłębiło cześć dla wielkiego uczonego i bojownika pokoju i uczyniło go specjalnie bliskim masom ludowym.

Z tych kilku cech, które starałem się tutaj nasykować — wyłania się jakże bogata i wszechstronna osobowość prof. Joliot.

Wielki uczony, o wyjątkowym talencie eksperymentatora, na skalę twórców nowych dróg w nauce.

Nauczyciel i kierownik naukowy, porywający całe zespoły ludzi entuzjazmem lecz i twardą dyscypliną pracy.

Głęboki patriotą gotów ryzykować stawkę swego życia w obronie wolności i postępu.

Mocny człowiek, walczący o dobro ogólnoludzkie trwały pokój dla wszystkich i sprawiedliwość społeczną.

We wszystkich tych odłamach swej działalności wykazuje typowe cechy człowieka walki: wiarę w słuszność celu, planowość postępowania, męstwo, wytrwałość, niczym nie dającą się załamać wolę i niewyczerpaną energię.

W odpowiedzi na przemówienie promotora prof. Joliot-Curie między innymi powiedział: „Wzruszający szczególnie jest dla mnie moment uznania ze strony Polski, z którą stale łączyły i łączą mnie najserdeczniejsze więzy zarówno poprzez Marię Curie jak i przez żonę.

Cel nauki — to ułatwienie życia i pobudzenie sił twórczych dla życia i w imię życia, a nie burzenie i niszczenie dóbr i istnień ludzkich. To jest podstawowe credo naukowca!

Wierzę głęboko w zwycięstwo idei twórczej nauki w walce o pokój!

Naczelna Organizacja Techniczna przesłała dnia 5.VI. br. protest do Conference Technique Mondiale przeciw usunięciu prof. Joliot-Curie ze stanowiska Wysokiego Komisarza do spraw

Takim jest człowiek, któremu Uniwersytet Warszawski ma zaszczyt nadać stopień doktora honoris causa nauk matematyczno-przyrodniczych.

Energii Atomowej z wnioskiem o postawienie tej sprawy na porządku dziennym najbliższego zebrania Biura Wykonawczego w dniu 4.XII.1950 r.

Próba jednolitego ujęcia i klasyfikacji równań przenikania ciepła

T. Hobler

Przez wstawienie w wypadkach nieprzymusowej konwekcji ciepła (spływ grawitacyjny cieczy w postaci filmu, kondensacja, konwekcja naturalna) grupy

$$\left(\frac{\eta^2}{\gamma^2 g} \right)^{1/3} = \vartheta_z \text{ do liczby Nusselta } \left(Nu = \frac{\alpha \vartheta_z}{\lambda} \right)$$

otrzymuje się jedno wspólne uogólnione równanie dla wszystkich zasadniczych wypadków przenikania ciepła:

$$Nu = \frac{\alpha l_1}{\lambda} = c \Pi^A Pr^B \left(\frac{l_1}{l_2} \right)^C$$

gdzie $l_1 = d$, $l_2 = L$ dla konwekcji przymusowej

$l_1 = \vartheta_z$, $l_2 = h$ dla konwekcji nieprzymusowej

zaś Π jest modulem wymiennym, przybierającym zależnie od wypadku wartość

$$Re = \frac{gd}{\eta}, Re_z = \frac{4\Gamma}{\eta}, V = \beta \Delta t, K = \frac{r}{c \Delta t}$$

Podobnie stała c i wykładniki A , B , C są związane z każdym szczegółowym wypadkiem.

Proponuje się rozumieć ϑ_z jako grubość filmu spływającego grawitacyjnie, przy $Re_z \cong 1$ oraz jako wielkość pomiarową strumienia w kierunku poprzecznym.

—○—

В случаях невынужденного конвективного теплообмена (гравитационное течение жидкости в форме пленки, конденсация, свободная конвекция) при введении группы $\left(\frac{\eta^2}{\gamma^2 g} \right)^{1/3} = \vartheta_z$ в число Нуссельта

$\left(Nu = \frac{\alpha \vartheta_z}{\lambda} \right)$ получается одно совместное обобщенное уравнение для всех основных случаев теплоотдачи:

$$Nu = \left(\frac{\alpha l_1}{\lambda} \right) = c \Pi^A Pr^B \left(\frac{l_1}{l_2} \right)^C$$

где $l_1 = d$, $l_2 = L$ для вынужденной конвекции

$l_1 = \vartheta_z$, $l_2 = h$ „ невынужденной „

Π — обменная величина, имеющая в отдельных случаях значения: $Re = \frac{gd}{\eta}$, $Re_z = \left(\frac{4\Gamma}{\eta} \right)$, $V = \beta \Delta t$

$$K = \left(\frac{r}{c \Delta t} \right)$$

Аналогично постоянная c и показатели A , B , C связаны с каждым отдельным случаем. Предлагается понимать ϑ_z как толщину пленки стекающей гравитационно при $Re_z \cong 1$ а также как величину измеряющую струю в поперечном направлении,

Substituting the group $\left(\frac{\eta^2}{\gamma^2 g}\right)^{1/3} = \vartheta_z$ on the Nusselt number $\left(\text{Nu} = \frac{\alpha \vartheta_z}{\lambda}\right)$

in cases of unforced heat convection (gravity flow in layer form, condensation, natural convection) one obtains a general dimensionless equation for all principal cases of heat transfer:

$$\text{Nu} = \left(\frac{\alpha l_1}{\lambda}\right) = c \Pi^A \text{Pr}^B \left(\frac{l_1}{l_2}\right)^C$$

where $l_1 = d$, $l_2 = L$ for forced convection

$l_1 = \vartheta_z$, $l_2 = h$ for unforced convection

and where the interchangeable term Π is replaced by

$$\text{Re} = \frac{gd}{\eta}, \text{Re}_z = \left(\frac{4\Gamma}{\eta}\right), \text{V} = (\beta \Delta t),$$

$$\text{K} = \left(\frac{r}{c \Delta t}\right) \text{ depending on the case.}$$

The constant c and exponents A , B , C , are also to any specific case attached. It is proposed to consider ϑ_z as thickness of gravity flow film corresponding to $\text{Re}_z \cong 1$ and as measuring dimension of stream in lateral direction.

Inżynieria chemiczna, korzystając z nauki o ruchu ciepła w najszerszym zakresie, stawia jej pod pewnym względem bodaj większe wymagania, niż jakakolwiek inna dziedzina techniki. Względem tym jest ogromna różnorodność wypadków, tak co do natury czynników, jak i samego mechanizmu ruchu ciepła.

Tylko dla bardzo typowych czynników (gazów i cieczy) mamy dane w literaturze, potrzebne dla rachunku. Zbiór wartości np. współczynników przewodzenia λ , czy też lepkości η itp. jest jeszcze niewystarczający dla projektanta urządzeń chemicznych. Podobnie komplet wzorów, którymi w tej chwili dysponujemy, nie wyczerpuje wszystkich możliwych zagadnień.

Niemniej wypadki zasadnicze są zbadane i ujęte. Krytyczne spojrzenie na całość tego materiału każe jednak zauważyć pewną nierównomierność w traktowaniu badawczym i analitycznym poszczególnych wypadków. Np. przenikanie ciepła od warstwy cieczy spływającej po rurze poziomej badało zaledwie kilku eksperymentatorów, przy czym wyniki niekoniecznie się pokrywają, podczas gdy konwekcji przymusowej w przewodach poświęcono zupełnie niewspółmiernie więcej uwagi. Podobnie np. wykraplanie pary z mieszanek pary i gazu potraktowane jest w literaturze bardzo ubogo i to dostatecznie zapewne jedynie w odniesieniu do mieszanek paro-powietrznych, podczas gdy np.

wypadek konwekcji swobodnej dla kuli rozgrzanej dysponuje wszelkimi danymi, co technikowi przemysłowemu nie na wiele się przyda.

Wreszcie sposób ujęcia zasadniczych wypadków na bardzo zresztą widocznej, ustawicznej drodze ku pewnej syntezie całości tych zagadnień, nie jest jeszcze ostateczny i nie dość jednolity.

Więcej danych, odnośnie parametrów, wchodzących w grę w nauce o ruchu ciepła, więcej „równouprawnienia“ dla poszczególnych wypadków i więcej jednolitości w ujęciach matematycznych — oto na pewno życzenia niejednolitego projektanta aparatury chemicznej.

Praca niniejsza zajmuje się jedynie momentem ostatnim i jest pewną próbą ujednolicenia zasadniczych równań przenikania ciepła. Dla umożliwienia rozpatrywań zestawmy 6 zasadniczych wypadków przenikania ciepła (z wyłączeniem odparowania, słabo do dziś opanowanego teoretycznie oraz kondensacji pary z mieszanek), wypadków mniejwięcej równoważnych z punktu widzenia potrzeb inżynierii chemicznej, wedle któregoś z przyjętych w literaturze schematów. Uporządkujmy je według typu ruchu czynnika.

I.) Przepływ przymusowy pełnym przekrojem, burzliwy

$$Nu = C Re^a Pr^b$$

lub *)

$$Nu = C Re^a Pr^b \left(\frac{d}{L} \right)^c$$

II.) Przepływ przymusowy pełnym przekro-
jem, uwarstwiony

$$Nu = C Gr^a \left(\frac{\eta}{\eta_s} \right)^b$$

III.) Spływ grawitacyjny cieczy po ścianie,
burzliwy

$$\frac{\alpha}{\sqrt[3]{\lambda^3 \gamma^2 g / \eta^2}} = C Re_z^a Pr^b$$

IV.) Spływ grawitacyjny cieczy po ścianie,
uwarstwiony

$$\frac{\alpha}{\sqrt[3]{\lambda^3 \gamma^2 g / \eta^2}} = C \left(\frac{c_p \eta^{5/3}}{\lambda h \gamma^{2/3} g^{1/3}} \right)^a Re_z^b$$

V.) Spływ grawitacyjny po ścianie tworzące-
go się kondensatu (kondensacja)

$$Nu_h = C C_v^n$$

VI.) Przepływ swobodny (konwekcja natu-
ralna)

$$Nu_h = C Gr^a Pr^b$$

Użycie tych samych symboli na stałą i wy-
kładniki C, a, b, c nie oznacza równości ich
wartości liczbowych.

Występujące moduły bezwymiarowe:

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}, \quad Nu_h = \frac{\alpha h}{\lambda} \quad \dots \text{ l. Nusselta}$$

$$Re = \frac{g d}{\eta}, \quad Re_z = \frac{4 \Gamma}{\eta} \quad \dots \text{ l. Reynoldsa}$$

$$Pr = \frac{c_p \eta}{\lambda} \quad \dots \text{ l. Prandtla}$$

$$Gz = \frac{G c_p}{\lambda L} \quad \dots \text{ l. Graetza}$$

$$C_v = \frac{d^3 \gamma_c gr}{\lambda_c \eta_c \Delta t} \quad \dots \text{ l. kondensacyj-
na Nusselta}$$

$$Gr = \frac{\beta g h^3 \Delta t \gamma^2}{\eta^2} \quad \dots \text{ l. Grashofa}$$

$$\left(\frac{c_p \eta^{5/3}}{\lambda h \gamma^{2/3} g^{1/3}} \right) \quad \dots \text{ l. bezimienna}$$

Jak widać, do opanowania całości zagadnień
przenikania ciepła w zakresie wymienionych za-
sadniczych wypadków, służy 9 modułów kry-
teryjnych oraz 1 grupa wymiarowana. Ra-
zem 10 zespołów parametrów, nie licząc
modułu $\left(\frac{\eta}{\eta_s} \right)$ o charakterze poprawki. Nie
jest to jedyny sposób ujęcia. Zastąpienie liczby
Graetza innymi modułami, wprowadzenie licz-
by Pecleta, czy Stanton prowadzi do varian-
tów. Nie chodzi nam tu o jeden moduł więcej,
czy mniej, ani o tę formę poszczególnego rów-
nania, czy inną, ale o spostrzeżenia natury za-
sadniczej, ogólnej, które przez to nie ulegną
zmianie. Nasuwają się tu następujące uwagi:

- 1) Układ podanych funkcji nie wykazuje do-
statecznej jednolitości ujęcia. Równania
niektóre wydają się mieć niewiele ze so-
bą wspólnego.
- 2) Moduły, jak C_v czy Gr , jak i grupy po-
mocnicze równań III i IV są mocno skom-
plikowane.

- 3) Sztuczne liczby Nusselta $Nu_h = \frac{\alpha h}{\lambda}$ za-

wierają w sobie wymiar podłużny, a nie
poprzeczny do przepływu. Podobnie jak
liczba Reynoldsa charakteryzująca prze-
pływ, a zatem pole prędkości w pewnym
przekroju, musi operować znamionym
dla tego przekroju wymiarem poprzecz-
nym (np. średnicą d lub średnicą ekwiwa-
lentną d_e), tak liczba Nusselta, która cha-
rakteryzuje pole temperatur w tym sa-
mym przekroju powinna stosować taki
czy inny wymiar liniowy, choćby umowny,
ale poprzeczny.

Klasyczne równanie konwencji przy-
musowej:

*) H. Kraussold. Forschung B. IV. 1938 Nr 1 $Nu = 0,032 Re^{0,8} Pr^m \left(\frac{d}{L} \right)^{0,054}$, $m = 0,37$ dla nagrzewa-
nia, $m = 0,22$ dla chłodzenia, grupa $\left(\frac{d}{L} \right)$ gra rolę tylko
przy bardzo krótkich rurach, dla $\left(\frac{d}{L} \right) = \frac{1}{100}$ wyraz
zmierza do 0,78. Dlatego większość autorów go pomija.

$$\left(\frac{\alpha d}{\lambda}\right) = C \left(\frac{gd}{\eta}\right)^A \left(\frac{c_p \eta}{\lambda}\right)^B \left(\frac{d}{L}\right)^C$$

daje najlepszy przykład prawidłowego rozmieszczenia zmiennych. Każdy z modułów charakteryzuje pewien rodzaj podobieństwa w danym przekroju.

$$Re = \left(\frac{gd}{\eta}\right) \quad \text{podobieństwo hydrodynamiczne}$$

$$Pr = \left(\frac{c_p \eta}{\lambda}\right) \quad \text{podobieństwo natury czynnika}$$

$$Nu = \left(\frac{\alpha d}{\lambda}\right) \quad \text{podobieństwo termodynamiczne}$$

Wymiar podłużny wchodzi dopiero w moduł

$$\left(\frac{d}{L}\right) \quad \text{określający podobieństwo geometryczne.}$$

Jeżeli zatem jakikolwiek wymiar podłużny (równoległy do strumienia) gra w konwekcji rolę, to powinien się znaleźć na miejscu właściwym, tj. jak w powyższym wzorcowym wprost równaniu, w module znamionnym dla podobieństwa geometrycznego.

W liczbie Nusselta jest on na miejscu fałszywym.

- 4) W podanym zespole równań, poza wzorem I, który jak to podkreśliłem akcentuję w sposób wyraźny i logiczny każde z podobieństw wchodzących w rachubę, forma równań pozostałych zaciera logikę teorii podobieństwa. Np. liczba kondensacyjna C_v nic nam pod tym względem nie mówi, a przez związanie ze sztuczną liczbą Nusselta $Nu_h = \frac{\alpha h}{\lambda}$ narzuca wrażenie, jakby równanie kondensacji nie miało z teorią podobieństwa nic wspólnego.

Niżej wysunięta propozycja ma na celu ujednolicenie ujęć matematycznych wymienionych wypadków, wyeliminowanie sztucznie sformowanych modułów kryterijnych, oraz możliwe uwypuklenie poszczególnych podobieństw, a opiera się na wprowadzeniu wielkości ϑ_z , która jest grubością filmu przy przepływie nieprzymusowym dla $Re \cong 1$.

Grubość filmu uwarstwionego przy grawitacyjnym spływie cieczy po ścianie

Istnieje pogląd, że na powierzchni zraszanej istnieją dwa rodzaje filmu:

a) film nieruchomy, trzymający się ściany dzięki siłom międzycząstkowym,

b) film spływający po filmie nieruchomym.

Oto co pisze na temat filmu cieczy, zraszającej wypełnienie skuberów, H. M. Zaworonkow¹⁾ (str. 155): „Grubość tego filmu i stopień pokrywania powierzchni wypełnienia, wynika z hydrodynamicznych praw spływu. Pod tym filmem ruchomym cieczy na powierzchni wypełnienia, istnieje wszędzie nieruchomy film cieczy, związany z powierzchnią przy pomocy sił molekularnych. Grubość tej warstwy i jej właściwości zależą od natury cząsteczkowej stałej i ciekłej fazy. Przy ruchu filmu ruchomego, ma miejsce ślizganie się jego po warstwie nieruchomej cieczy na wypełnieniu. Stopień pokrycia powierzchni wypełnienia skrubera przez film spływającej cieczy jest zawsze mniejszy, niż pokrycie przez nieruchomy film cieczy“.

Następnie zaś, przy omawianiu tarcia gazu płynącego w przeciwnym kierunku do filmu spływającego, cytuję pracę Semenowa (str. 164), jak następuje: „Znaczne wyjaśnienie tego zagadnienia *) wniosła wspomniana praca P. A. Semenowa, która dotyczy spływu cieczy w cienkich warstwach. Semenow bada równanie spływu cieczy w płaskiej warstwie o grubości kilkadziesiąt mikronów, gdy równoległe do swobodnej powierzchni płynie gaz z absolutną prędkością, wielokrotnie przewyższającą szybkość cieczy. W pracy tej wyprowadzono teoretyczne równanie spływu z uwzględnieniem siły ciężkości, gradientu ciśnienia, tarcia gazu na swobodnej powierzchni ciekłej warstwy i sił oporu lepkości. Eksperymentalne badania Semenowa wykazały, że przy małych prędkościach powietrza, (płynącego w przeciwnym kierunku do swobodnej powierzchni cieczy), najmniejsza grubość filmu cieczy wynosi około 50 mikronów. Przy mniejszej grubości (mniejszy dopływ wody) film jest niestabilny i rozrywa się pod działaniem napięcia powierzchniowego, po czym spływ jest kontynuowany w miejscach większej grubości filmu“. Poza tym obliczenie

*) Tarcie gazu o powierzchnię cieczy.

grubości filmu, spływającego grawitacyjnie i laminarnie (w sposób uwarstwiony) po ścianie, było poruszane w literaturze przez Chézy, Nusselta i innych badaczy.

Grubość filmu ruchomego, a tym samym i warstwy sumarycznej, zależy już od intensywności zraszania. Grubość tę wyznaczono i otrzymano wyniki dość zgodne z doświadczeniem. Chézy podał taką zależność między prędkością, średnicą hydrauliczną strumienia, a pochyleniem płaszczyzny, po której płynie filmem laminarnym warstwa wody:

$$\sin \alpha = f^x \frac{w^2}{2g \left(\frac{de}{4} \right)}$$

gdzie

α = kąt nachylenia płaszczyzny do poziomu

f^x = współczynnik tarcia cieczy

$de = \frac{4f}{O}$ średnica hydrauliczna

Stąd:

$$w^2 = \frac{\sin \alpha \, 2g \left(\frac{de}{4} \right)}{f^x}$$

Z drugiej strony obowiązuje równanie:

$$G = f w \gamma = O s w \gamma$$

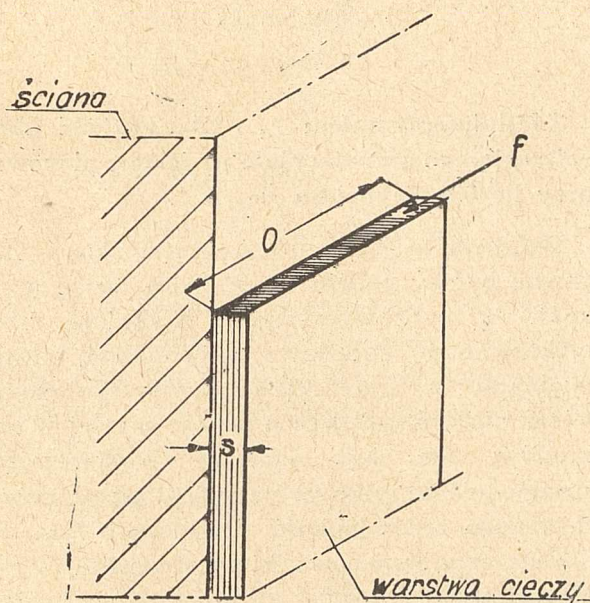
gdzie G jest ilością cieczy spływającej w jednostce czasu

O obwodem zraszającym

w prędkością spływu

γ gęstością

s grubością warstwy



Stąd:

$$w = \frac{G}{O s \gamma} \quad \text{lub} \quad w^2 = \frac{G^2}{O^2 s^2 \gamma^2}$$

Z porównania otrzymanych równań wynika:

$$\frac{\sin \alpha \, 2g \frac{de}{4}}{f^x} = \frac{G^2}{O^2 s^2 \gamma^2}$$

Wiadomo, że

$$de = \frac{4f}{O}, \text{ ze szkicu widzimy, iż } f = sO$$

zatem $de = 4s$

Równanie przybiera kształt:

$$\frac{\sin \alpha \, 2gs}{f^x} = \frac{G^2}{O^2 s^2 \gamma^2}$$

Wyeliminujmy teraz współczynnik tarcia f^x . Dla kanałów płaskich, otwartych, bardzo płytkich, przy ruchu laminarnym (uwarstwowionym)

$$f^x = \frac{24}{Re_z}, \text{ a że dla spływu cieczy po ścianie}$$

$$Re_z = \frac{4 \Gamma}{\eta} = \frac{4G}{O \eta}$$

$$f^x = \frac{6 \cdot O \cdot \eta}{G}$$

$$\frac{\sin \alpha \, 2g s G}{6 O \eta} = \frac{G^2}{O^2 s^2 \gamma^2}$$

$$s^3 = \frac{6 G \eta}{O \gamma^2 \sin \alpha \, 2g}$$

$$s = 1,817 \sqrt[3]{\frac{G \eta}{O \gamma^2 \sin \alpha \, 2g}}$$

Dla ścian pionowych

$$\alpha = 90^\circ, \quad \sin \alpha = 1$$

$$s = 1,817 \sqrt[3]{\frac{G \eta}{O \gamma^2 \, 2g}}$$

Wzór ten w literaturze jest cytowany pod tą samą postacią, ale przy nieco innym znakowaniu.¹⁾

Równaniu temu nadamy formę, która pozwoli nam wyciągnąć pewne dalej idące wnioski. Używaliśmy już pojęcia intensywności zraszania

$$\frac{G}{O} = \Gamma, \quad \text{oraz} \quad Re_z = \frac{4\Gamma}{\eta}$$

Wstawiając te wartości w powyższy wzór, możemy napisać:

$$s = 1,817 \sqrt[3]{\left(\frac{4\Gamma}{\eta}\right) \left(\frac{1}{8}\right) \left(\frac{\eta^2}{\gamma^2 g}\right)}$$

Oznaczając zaś

$$\sqrt[3]{\frac{\eta^2}{\gamma^2 g}} = \vartheta_z \text{ [m]}$$

otrzymamy:

$$s = 0,9085 \vartheta_z Re_z^{1/3} \approx \vartheta_z Re_z^{1/3} \text{ [m]}$$

Do bardzo zbliżonego wyniku dochodzi Nusselt w swym klasycznym wyprowadzeniu wzoru na grubość filmu laminarnego, spływającego po ścianie, zakładając równowagę sił ciężkości i sił tarcia.

Obliczenia nie powtarzam, gdyż można je znaleźć w wielu podręcznikach wymiany ciepła.

Daje ono wynik następujący:

Ilość cieczy przepływająca na godzinę, liczona na jednostkę szerokości ściany, wynosi:

$$\Gamma = \frac{\gamma^2 s^3 g}{3\eta}$$

stąd grubość filmu

$$s^3 = 3 \frac{\Gamma \eta}{\gamma^2 g}$$

$$s = \sqrt[3]{3 \frac{\Gamma \eta}{\gamma^2 g}}$$

Jeżeli wzór ten przerobimy na:

$$s = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \left(\frac{4\Gamma}{\eta}\right) \left(\frac{\eta^2}{\gamma^2 g}\right)}$$

otrzymamy równanie zupełnie analogiczne do

znalezionego poprzednio na innej drodze, albowiem:

$$s = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \vartheta_z Re_z^{1/3}} = 0,9085 \vartheta_z Re_z^{1/3}$$

przy tych samych podstawieniach

$$\vartheta_z = \left(\frac{\eta^2}{\gamma^2 g}\right)^{1/3}$$

$$Re_z = \left(\frac{4\Gamma}{\eta}\right)$$

Jak widzimy różnicy w wynikach obu wyliczeń nie ma. Wyznaczenie wartości ϑ_z dla wody wykazuje, że waha się ona około wartości ~ 50 mikronów. Nasuwa to myśl, że wielkość ϑ_z może być tą minimalną grubością filmu, o której mówi Semenow, gdyż grubość ta odpowiadałaby jego doświadczeniom. Nie jest to jednak supozycja istotna, ani potrzebna dla niniejszych rozważań, gdyż nadamy grupie

$$\left(\frac{\eta^2}{\gamma^2 g}\right)^{1/3} = \vartheta_z$$

treść ściśle określoną na innej drodze.

Wzór na grubość filmu

$$s \approx \vartheta_z Re_z^{1/3}$$

daje nam dla

$$Re_z \rightarrow 1,$$

$$s \rightarrow \vartheta_z.$$

Zdefiniujemy zatem ϑ_z jako grubość filmu spływającego grawitacyjnie po ścianie pionowej, przy liczbie Reynoldsa $Re_z \cong 1$.

Definicja ta jest ścisła i wystarczająca. Zapewne byłoby bardzo interesujące nadać wielkości ϑ_z treść wyraźniejszą fizykalnie, przez wykazanie jej związku z wielkościami, występującymi w zjawiskach powierzchniowych. W tak bliskim sąsiedztwie ściany, poniżej 50 mikronów, nie jest zapewne wystarczające uwzględnienie tylko sił ciężkości i tarcia, powodowanego przez lepkość. Świadczą o tym doświadczenia Semenowa, który stwierdza niestabilność filmu tej samej grubości, co ϑ_z i rozrywanie tego filmu przez napięcie powierzchniowe.

we. Definicja podana, określająca ϑ_z jako granicę, do której dąży grubość filmu spływającego, gdy $Re \rightarrow 1$, pozwala uniknąć stawiania takich, czy innych hipotez co do samej istoty tej warstwy.

Zbadajmy dla orientacji, jakiemu zraszaniu odpowiada warstwa spływająca, o grubości ϑ_z .

W szczególności, gdy

$$Re_z \rightarrow 1 \quad \text{czyli} \quad \frac{4\Gamma}{\eta} \rightarrow 1, \quad 4\Gamma \rightarrow \eta$$

Biorąc np. pod uwagę wodę o temperaturze 40° , zatem

$$\eta = 2,351 \text{ kg/m.godz.}$$

otrzymalibyśmy zraszanie minimalne, rzeczywiście bardzo nieznaczne:

$$\Gamma_{\min.} = \frac{\eta}{4} = \frac{2,351}{4} = 0,59 \text{ kg/m.godz.}$$

A dalej, ponieważ

$$\frac{4\Gamma}{\eta} = \frac{gde}{\eta} = Re \rightarrow 1$$

zatem:

$$gde \rightarrow \eta, \quad w_s \gamma 4\vartheta_z = \eta \quad (de = 4\vartheta_z)$$

$$w_s = \frac{\eta}{\gamma 4\vartheta_z}$$

Np. dla wody o temperaturze 40°C

$$\eta = 2,351 \text{ kg/m.godz}$$

$$\gamma \cong 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\vartheta_z = 35,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$w_s = \frac{2,35 \cdot 10^6}{1000 \cdot 4 \cdot 35,9} \left[\frac{\text{m}}{\text{godz}} \right] \cong 16,5 \left[\frac{\text{m}}{\text{godz}} \right] =$$

$$= 0,0046 \left[\frac{\text{m}}{\text{sek}} \right] = 4,6 \text{ mm/sek}$$

Byłaby to prędkość rzeczywiście tak mała, że w porównaniu z prędkościami innych warstw, film ten możnaby uważać za prawie nieruchomy. Poprawniej nazwać by go można filmem pelzającym.

Wartości dla wody

$$\vartheta_z = \left(\frac{\eta^2}{g\gamma^2} \right)^{1/3} = f(t)$$

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	η kg/m. godz.	γ kg/m ³	$\vartheta_z =$ $\left(\frac{\eta^2}{g\gamma^2} \right)^{1/3} \text{ m}$
0	6,440	1000	74,35. 10^{-6}
10	4,702	1000	60,26. 10^{-6}
20	3,618	998	50,70. 10^{-6}
30	2,887	996	41,10. 10^{-6}
40	2,351	992	35,88. 10^{-6}
50	1,980	988	31,67. 10^{-6}
60	1,692	983	28,96. 10^{-6}
70	1,462	978	26,41. 10^{-6}
80	1,282	972	25,50. 10^{-6}
90	1,152	965	23,79. 10^{-6}
100	0,996	958	20,41. 10^{-6}

Wartości dla powietrza

$$\vartheta_z = \left(\frac{\eta^2}{g\gamma^2} \right)^{1/3} = f(t)$$

przy ciśnieniu 736 mm Hg

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	η kg/m. godz.	γ kg/m ³	$\vartheta_z =$ $\left(\frac{\eta^2}{g\gamma^2} \right)^{1/3} \text{ m}$
-10	0,060	1,3	280. 10^{-6}
0	0,062	1,252	290. 10^{-6}
10	0,064	1,21	300. 10^{-6}
20	0,066	1,168	308. 10^{-6}
30	0,068	1,13	316. 10^{-6}
40	0,070	1,092	328. 10^{-6}
50	0,072	1,06	338. 10^{-6}
60	0,074	1,028	348. 10^{-6}
70	0,075	1,00	356. 10^{-6}
80	0,077	0,97	364. 10^{-6}
90	0,079	0,942	374. 10^{-6}
100	0,081	0,917	383. 10^{-6}
110	0,0825	0,893	392. 10^{-6}
120	0,084	0,87	400. 10^{-6}
130	0,0855	0,848	408. 10^{-6}
140	0,087	0,828	416. 10^{-6}
150	0,088	0,808	422. 10^{-6}

Wnioski

O ile w konwekcji przymusowej wielkość „d” czy „de” skierowana prostopadle do kierunku przepływu, wchodząca w moduł Nu jest określona jednoznacznie i zupełnie niezależna od jakichkolwiek innych parametrów procesu (np. dana konstrukcja), to we wszystkich innych zacytowanych wypadkach nie dysponujemy niestety wielkością o takich właściwościach.

Zarówno przy spływie cieczy po ścianie, jak przy przepływie swobodnym, który towarzyszy konwekcji naturalnej, jak też przy spływie kondensatu po ścianie, (co stanowi o przenikaniu ciepła przy kondensacji), grubość warstwy płynącej jest wielkością zmienną, często, jak np. w przepływie swobodnym (konwekcji naturalnej), zupełnie nieuchwytną.

W pierwszym wypadku możemy mierzyć liniowo wszystkie wielkości, skierowane prostopadle do strumienia, przy pomocy jednostki umownej d. Ułatwia to porównywanie układów podobnych. Np. jeżeli powiemy, że nitka w osi strumienia, płynącego przez rurę, jest oddalona od ściany o $\frac{d}{2}$, będzie to obowiązujące dla każdego przepływu przez rurę, jeżeli natomiast podamy tę odległość w milimetrach, będzie to ważne jedynie dla pewnej średnicy rury. W nauce o podobieństwach posługujemy się takimi jednostkami pomiaru, charakterystycznymi dla typu układu. W braku utartego terminu, nazwijmy taką jednostkę, w wypadku gdy chodzi o pomiar w kierunku prostopadłym do strumienia, „wymiarom poprzecznym”.

Otóż przy spływie grawitacyjnym cieczy po ścianie, nie dysponujemy żadną uchwytną i niezależną wielkością liniową, poprzecznie skierowaną, przez którą moglibyśmy wyrażać wielkości inne. Brak nam „wymiaru poprzecznego”.

Nasuwa się myśl, czyby w poszukiwaniu za wymiarem poprzecznym przepływu nie skorzystać z wielkości ϑ_z . Jeżeli bowiem nie znajdujemy wielkości zupełnie niezależnej od innych parametrów procesu, to jedynym wyjściem wydaje się być użycie wielkości jak najmniej zależnej od innych zmiennych.

Wielkość

$$\vartheta_z = \left(\frac{\eta^2}{\gamma^2 g} \right)^{1/3}$$

jeżeli przyjmiemy przyspieszenie ziemskie $g = \text{const}$, jest funkcją jedynie zmiennych

η i γ . Ponieważ zaś $\frac{\eta}{\gamma} = \nu$ (lepkość kinematyczna) wielkość nasza ϑ_z jest tylko funkcją lepkości kinematycznej cieczy:

$$\vartheta_z = C \nu^{2/3}$$

Na podobną sytuację natrafiamy przy rozpatrywaniu konwekcji naturalnej. Również brak nam tutaj wymiaru poprzecznego. Użycie w tym wypadku wielkości ϑ_z do poprzecznego mierzenia strugi, wydaje się na pierwszy rzut oka nie uzasadnione, (zwłaszcza gdy czynnik jest gazem), skoro wielkość tę wyprowadziliśmy z analizy spływu grawitacyjnego cieczy. Niemniej bliższe rozpatrzenie pozwala spodziewać się i tutaj pewnej użyteczności grupy parametrów ϑ_z .

Przyjrawszy się wyprowadzeniu wzoru na grubość filmu uwarstwionego spływającej cieczy, a zwłaszcza niecytowanemu tu w całości dowodowi Nusselta, zauważymy, że otrzymalibyśmy zupełnie podobne związki, gdyby zjawisko zachodziło w innym polu sił, niż pole sił ciężenia, byle przyspieszenia miały kierunek pionowy i rozkład równomierny. Na miejsce przyspieszenia ziemskiego, weszłoby do wzorów inne przyspieszenie, np. a_g . Wyrażając jednak a jako wielokrotność g :

$$a \neq c g$$

potrafilibyśmy te nowe podobne stosunki wyrazić przez ϑ_z .

Wobec tego należy się spodziewać, że i w konwekcji naturalnej o przyspieszeniach skierowanych pionowo, grubość filmu uwarstwionego da się prawdopodobnie wyrazić również jakąś wielokrotnością ϑ_z .

Wykorzystaniem tych wniosków będzie co następuje:

Proponuje się użycie wielkości ϑ_z jako wymiaru poprzecznego w liczbie Nusselta, w tych wszystkich wypadkach, gdzie wymiar poprzeczny strumienia nie jest jednoznacznie określony, a zatem we wszystkich wypadkach, poza przepływem przymusowym o określonej średnicy d czy de.

Równania 6-ciu wymienionych wypadków zasadniczych przyjmują, po przekształceniu ich wedle podanej propozycji, formę następującą:

Równanie zasadnicze:

$$Nu = \left(\frac{a l_1}{\lambda} \right) = c \Pi^A Pr^B \left[\frac{l_1}{l_2} \right]^C$$

l_1 = wymiar poprzeczny

l_2 = wymiar podłużny

I. Przepływ przymusowy pełnym przekro- jem, burzliwy

$$\Pi = Re, \quad l_1 = d, \quad l_2 = L, \quad C \sim O$$

II. Przepływ przymusowy pełnym przekro- jem, uwarstwiony

$$\Pi = Re, \quad l_1 = d, \quad l_2 = L$$

III. Spływ grawitacyjny cieczy po ścianie, burzliwy

$$\Pi = Re_z, \quad l_1 = \vartheta_z, \quad l_2 = h, \quad C \sim O$$

IV. Spływ grawitacyjny cieczy po ścianie, uwarstwiony

$$\Pi = Re_z, \quad l_1 = \vartheta_z, \quad l_2 = h$$

V. Spływ grawitacyjny kondensatu po ścianie (kondensacja)

$$\Pi = K, \quad l_1 = \vartheta_z, \quad l_2 = h$$

VI. Przepływ swobodny

(konwekcja naturalna)

$$\Pi = V, \quad l_1 = \vartheta_z, \quad l_2 = h$$

gdzie:

$$Nu = \left(\frac{\alpha l_1}{\lambda} \right), \quad Re = \left(\frac{g l_1}{\eta} \right), \quad Re_z = \left(\frac{4 \Gamma}{\eta} \right),$$

$$Pr = \left(\frac{c_p \eta}{\lambda} \right), \quad K = \left(\frac{r}{c \Delta t} \right), \quad V = (\beta \Delta t),$$

$$\vartheta_z = \left(\frac{\eta^2}{\gamma^2 g} \right)^{1/3}$$

Opisujemy w ten sposób całość najważniejszych 6-ciu wypadków, przy pomocy 6-ciu kryterijnych modułów, bardzo prostych, oraz jednej grupy wymiarowanej ϑ_z (jeżeli pominiemy poprawkę $\frac{\eta}{\eta_s}$). Układ tych równań jest bardziej jednolity, tak dalece, że daje się ująć w jedno równanie uniwersalne, o jednym module wymiennym π , który zależnie od wypadku, przybiera wartości Re , Re_z , K , V . Liczba Nusselta tym razem sformułowana jest wszędzie ze współczynnikiem wymiaru poprzecznego strumienia, który w wypadku konwekcji przymusowej odpowiada średnicy $l_1 = d$, we wszystkich innych zaś $l_1 = \vartheta_z$. Wymiar podłużny l_2 mieści się wszędzie w module decydującym o podobieństwie geometrycznym, a zatem na miejscu właściwym. Przybiera on dla konwekcji przymusowej wartość długości rury $l_2 = L$, we wszystkich innych wypadkach $l_2 = h$.

W wypadku konwekcji przymusowej moduł $\left(\frac{l_1}{l_2} \right)$ może być opuszczony, bo gra rolę tylko

przy bardzo krótkich rurach i we wzorach, które go nie zaniedbują ma bardzo niską potęgę $C = 0,054$.

W wypadku konwekcji przy zraszaniu (III), wzory go nie wykazują, znaczy to, że podobnie jak w wypadku poprzednim, moduł ten mógłby istnieć, dając wpływ znikomy. Należy się go w każdym razie spodziewać. W miejsce skomplikowanych liczb Grashofa i liczby kondensacyjnej, pojawiają się nowe moduły bezwymiarowe $V = (\beta \Delta t)$ oraz $K = \left(\frac{r}{c \Delta t} \right)$

Poszczególne rodzaje podobieństw byłyby w tym ujęciu wyraźnie zaakcentowane. O ile jednak możemy się zgodzić łatwo na następujące określenia:

podobieństwo termodynamiczne $Nu = \left(\frac{\alpha l_1}{\lambda} \right)$

podobieństwo natury ciała $Pr = \left(\frac{c_p \eta}{\lambda} \right)$

podobieństwo geometryczne moduł $= \left[\frac{l_1}{l_2} \right]$

podobieństwo hydrodynamiczne $Re = \left(\frac{g d}{\eta} \right)$

względnie $Re_z = \frac{4 \Gamma}{\eta}$

(która to ostatnia liczba daje się wyprowadzić*) z poprzedniej i jest dla wypadku spływu grawitacyjnego prawdziwą, a nie zastępczą (czy umowną liczbą Reynoldsa), o tyle nasuwają się poważne wątpliwości, czy moduły K i V , zastępujące liczbę Reynoldsa w pewnych wypadkach, zastępują ją równocześnie w jej roli. Wydaje się na pierwszy rzut oka wątpliwe, aby moduły K i V , nie zawierające ani jednego parametru, związanego z hydrodynamiką, mogły orientować o podobieństwie hydrodynamicznym.

Przy bliższym zbadaniu okazuje się, że wątpliwości te są tylko częściowo usprawiedliwione.

Zbadajmy moduł $K = \left(\frac{r}{c \Delta t} \right)$,

W tym celu wyznaczamy liczbę Reynoldsa dla spływu kondensatu w kondensacji czystej pary, tj. w tym wypadku, gdzie wystąpił moduł K

*) $Re = \frac{g d e}{\eta}$, $d e = \frac{4 f}{O}$, $Re = \frac{4 g f}{O \eta}$, $Re = \frac{4 g}{\eta O}$,

$\frac{G}{O} = \Gamma$, $Re = \frac{4 \Gamma}{\eta}$ oznaczamy Re_z .

SYSTEMATYKA KLASYCZNYCH WYPADKÓW PRZENIKANIA CIEPŁA WEDŁUG RODZAJU PRZEPŁYWU CZYNNIKA

R ó w n a n i e o g ó ł n e

$$Nu = \frac{\alpha l_1}{\lambda} = c \Pi^A Pr^B \left(\frac{l_1}{l_2} \right)^C$$

Przepływ
przymusowy

$$l_1 = d$$

$$l_2 = L$$

Przepływ
swobodny

$$l_1 = \vartheta_z$$

$$l_2 = h$$

Przepływ
przymuso-
wy burzli-
wy

$$\Pi = Re$$

$$C \sim 0$$

Przepływ
przymuso-
wy uwar-
stwiony
(laminar-
ny)

$$\Pi = Re$$

Spływ
gawita-
cyjny
burzliwy

$$\Pi = Re_z$$

$$C \sim 0$$

Spływ
gawita-
cyjny
uwarstwo-
ny (lami-
narny)

$$\Pi = Re_z$$

Spływ
tworzące-
go się kon-
densatu
(konden-
sacja)

$$\Pi = K$$

Przepływ
swobodny
(konwek-
cja natu-
ralna)

$$\Pi = V$$

$$\text{Re}_z = \frac{4\Gamma}{\eta} = \frac{4G}{\eta O}$$

$$G = \frac{Q}{r}$$

Ilość kondensatu G odpowiada skroplonej parze.

Z drugiej strony przewodzenie ciepła przez warstwę kondensatu określi równanie:

$$Q = \frac{\lambda}{s} F \Delta t$$

$$\text{zatem: } \text{Re}_z = \frac{4\lambda F \Delta t}{\eta O r s} = 4 \left(\frac{c \Delta t}{r} \right) \left(\frac{\lambda}{c \eta} \right) \left(\frac{F}{s O} \right)$$

$$\text{a że: } F = O h, \quad s \cong \vartheta_z \text{Re}_z^{1/3}$$

$$\text{Re}_z = 4 \left(\frac{c \Delta t}{r} \right) \left(\frac{\lambda}{c \eta} \right) \left(\frac{h}{\vartheta_z} \right) \left(\frac{1}{\text{Re}_z} \right)^{1/3}$$

$$\text{Re}_z = f \left(K, \text{Pr}, \frac{\vartheta_z}{h} \right)$$

Stąd:

$$K = \varphi \left(\text{Re}, \text{Pr}, \frac{\vartheta_z}{h} \right)$$

Gdyby liczba K była funkcją tylko liczby Reynoldsa, wtedy zastępując ją, reprezentowałyby również samoistnie podobieństwo hydrodynamiczne. Ponieważ tak nie jest, gdyż jest równocześnie funkcją innych modułów, możemy jej rolę określić następująco:

Liczba K charakteryzuje podobieństwo hydrodynamiczne niesamoistnie, ale warunkowo, o ile równocześnie zachodzi podobieństwo geometryczne i natury czynnika. Praktycznie biorąc, to ograniczenie znaczenia modułu K nie przeszkadza w niczem, gdyż moduły Pr i $\frac{\vartheta_z}{h}$ i tak wchodzi w równanie, tak, że mimo wszystko jedynym odrębnym modułem, decydującym o podobieństwie hydrodynamicznym będzie liczba K .

Z kolei zajmijmy się modułem V .

Utwórzmy liczbę Reynoldsa

$$\text{Re} = \frac{g \text{ de}}{\eta}, \quad g = w \gamma$$

$$w = \text{proporc. } \sqrt{2 g h \beta \Delta t}$$

$$\text{Re} = c \frac{\sqrt{2 g h \beta \Delta t}}{\eta} \gamma \text{ de} =$$

$$= c \sqrt{2 \left(\frac{g \gamma^2}{\eta^2} \right) \left(\beta \Delta t \right) \left(h \text{ de}^2 \right)}$$

$$\text{Re}^2 = c \left(\beta \Delta t \right) \left(\frac{h \text{ de}^2}{\vartheta_z^3} \right)$$

$$\text{Re} = f \left(V, \frac{\vartheta_z^3}{h \text{ de}^2} \right)$$

O średnicy ekwiwalentnej strumienia przy konwekcji naturalnej, tj. przy przepływie swobodnym, nic nie wiemy.

Gdybyśmy przyjęli, że de jest proporcjonalne do h , wtedy

$$\text{Re} = f \left(V, \frac{\vartheta_z}{h} \right)$$

gdyby de nie było tak prostą funkcją, ale zależało i od innych modułów, np.

$$\text{de} = (V, \text{Pr} \cdot h)$$

$$\text{wtedy } \text{Re} = f \left(V \cdot \text{Pr} \cdot \frac{\vartheta_z}{h} \right)$$

$$\text{Zatem } V = f \left(\text{Re}, \frac{\vartheta_z}{h} \right) \text{ lub}$$

$$V = f \left(\text{Re}, \text{Pr}, \frac{\vartheta_z}{h} \right)$$

W każdym bądź razie liczba ta, jako bezwymiarowa, musiałaby się składać z samych modułów bezwymiarowych.

Dochodzimy do identycznego wniosku jak poprzednio.

Liczba V charakteryzuje podobieństwo hydrodynamiczne niesamoistnie, ale pod warunkiem, że zachodzą równocześnie podobieństwa innej kategorii. Ponieważ moduły $\frac{\vartheta_z}{h}$ oraz Pr są już zawarte w równaniu, liczba V będzie jedyną, wyróżniającą zjawisko pod względem hydrodynamicznym.

Dla umożliwienia korzystania praktycznego z rozważań tej pracy, podaję tabelę stałych i wykładników dla szeregu szczegółowych wyników z typu równań od I do VI.

SYMBOLE I WYMIARY

G	kg/godz.	nateżenie przepływu masy
Γ	kg/m. godz.	nateżenie zraszania
g	kg/m ² godz.	prędkość masowa
w	m/sek., m/godz.	prędkość liniowa
λ	kcal/m godz. 1°	współczynnik przewodzenia ciepła
α	kcal/m ² godz. 1°	współczynnik przenikania ciepła
η	kg/m godz.	współczynnik lepkości dynamicznej
ν	m ² /godz.	współczynnik lepkości kinematycznej
c_p	kcal/kg. 1°	ciepło właściwe
r	kcal/kg.	ciepło parowania
β	1° C	współczynnik rozszerzalności obj.
γ	kg/m ³	gęstość
L	m	długość przewodu
h	m	wysokość ściany

$Nu = \left(\frac{\alpha l_1}{\lambda} \right)$	$Re = \left(\frac{g d}{\eta} \right)$	$Re_z = \left(\frac{4 \Gamma}{\eta} \right)$	$Pr = \left(\frac{c_p \eta}{\lambda} \right)$	$V = (\beta \Delta t)$	$K = \left(\frac{r}{c \Delta t} \right)$	$\vartheta_z = \left(\frac{\eta^2}{\gamma^2 g} \right)^{1/3}$	$l_1 = \text{wymiar poprzeczny}$	
						$\left(\frac{l_1}{l_2} \right)^c$	$l_2 = \text{wymiar podłużny}$	
Wypadki szczególne	Równanie ogólne: $Nu = \frac{\alpha l_1}{\lambda} = c$			Π^A	Pr^B	C	Uwaga	Źródło przed przekształceniem wzoru
				A	B			
I. Przepływ przymusowy, pełnym przekrojem, burzliwy								
$\Pi = Re, l_1 = d, l_2 = L$								
1) równoległe do ściany (rura) η małe	0,023	0,8	0,4	0	McAdams	(168)		
2) „ „ „ „ „ $\eta > 2 \eta$ wody	0,023	0,8	0,33	0	Colburn	(174)		
3) prostopadłe do drutu	0,86	0,43	0,3	0	McAdams	(226)		
4) „ „ rury pojedynczej	0,26	0,6	0,3	0	McAdams	(222)		
5) „ „ pęku rur, układ liniowy	0,26	0,6	0,33	0	McAdams	(229)	Liczyć na prędkość maks.	
6) „ „ „ „ „ szachownicowy	0,33	0,6	0,33	0	Colburn	(229)		
7) przez rurę wypełnioną (czynnik $\rightarrow$ ściana)	$0,813 e^{-\epsilon_{dw}/dr}$	0,9	0,0	0*	M. Lewa			
8) „ warstwę wypełnienia (czynnik $\rightarrow$ wypełnienie)	0,11	0,8	0,33	0**)				
II. Przepływ przymusowy, pełnym przekrojem, uwarstw.								
$\Pi = Re, l_1 = d, l_2 = L$								
1) cieczy $Re, Pr. l_1/l_2 > 13$	$1,86 (\eta/\eta_s)^{0,14}$	1/3	1/3	1/3	McAdams	(190)		
2) „ „ „ „ „ < 13	0,5	1	1	1	McAdams	(189)		
III. Spływ grawitacyjny po ścianie, burzliwy.								
$\Pi = Re_z, l_1 = \vartheta_z, l_2 = h$								
1) ściana pionowa, rura pionowa, ściana rury poziomej	0,01	1/3	1/3	0	Drew	(203)		
IV. Spływ grawitacyjny po ścianie, uwarstwiony.								
$\Pi = Re_z, l_1 = \vartheta_z, l_2 = h$								
1) ściana pionowa	0,67	1/9	1/3	1/3	McAdams	(205)		
2) rura pozioma, brak korelacji $\alpha = 187 \left(\frac{\Gamma}{d} \right)^{1/3}$	—	—						
V. Spływ grawitacyjny tworzącego się kondensatu.								
(Kondensacja pary czystej)								
$\Pi = K, l_1 = \vartheta_z, l_2 = h$								
1) rura pionowa	1,13	1/4	1/4	1/4	parametry	McAdams	(269)	
2) „ pozioma (z zewnątrz)	$0,725 N^{-1/4}$	1/4	1/4	1/4	filmu	McAdams	(268)	
VI. Przepływ swobodny (Konwekcja naturalna)								
$\Pi = V, l_1 = \vartheta_z, l_2 = h$								
1) ściana pionowa $10^3 < Pr. V. (l_1/l_2)^{-3} < 10^9$	0,55	1/4	1/4	1/4	parametry	Wielu badaczy		
2) „ „ „ „ „ $> „$	0,13	1/3	1/3	0	filmu	Zebrane przez		
3) rura pozioma, drut $10^3 < „ „ „ < „$	0,45	1/4	1/4	1/4	„ „	Brown		
4) „ „ „ „ „ $> „$	0,11	1/3	1/3	0	„ „	Março		
5) cylinder pionowy $10^3 < „ „ „ < „$	0,5	1/4	1/4	1/4	„ „	(114)		
6) „ „ „ „ „ $> „$	0,12	1/3	1/3	0	„ „			

*) Ad I.7 d_w = średnica ziarna, d_r = średnica rury **) Ad I.8 $l_1 = d$ ziarna $Re = \frac{g d}{\eta}$, $de = \frac{Vw}{Fw}$

d	m	średnica przewodu
de	m	średnica ekwiwalentna (za- stępca)
O	m	obwód zraszany
s	m	grubość warstwy
f	m ²	przekrój
f ^x	bezwym.	współczynnik tarcia
g	m/godz. ²	przyspieszenie ziemskie
Δt	°C	spadek temperatury między czynnikiem a ścianą
V _w	m ³	objętość wypełnienia
F _w	m ²	powierzchnia rozwinięta wy- pełnienia
γ _s	kg/m godz.	współczynnik lepkości dyna- micznej przy ścianie

a) Notatka „parametry filmu“ oznacza, że należy wybierać dla rachunku parametry λ , η , c_p , γ nie dla warunków rdzenia strugi czynnika, ale oszacowane wartości dla warunków średnich w filmie uwarstwionym.

b) Symbole czynnik → ściana i czynnik → wypełnienie rozróżniają, czy czynnik wymienia ciepło z ścianą, czy z wypełnieniem.

Odsyłacze do literatury

1. St. M. Zaworonkow — Gydralyčeskie osnowy skrubernogo processa i teploperedacza w skrubach. Izdat. Sow. Nauka 1944, str. 155 i 164.
2. D. Ans u. Lax — Taschenbuch für Chemiker, str. 1009.

Szybka metoda oznaczania kwasu fosforowego dla laboratoriów ruchowych

J. Schroeder

Katedra Technologii Chemicznej przemysłu nieograniczonego Politechniki Wrocławskiej

Opisana jest kolorymetryczna metoda oznaczania kwasu fosforowego, opracowana przez K. C. Scheelego i zmodyfikowana nieco przez zastosowanie kolorimetru Langego. Metoda ta przez wzgląd na prostotę i szybkość wykonania może być stosowana w laboratoriach ruchowych.

Описан колориметрический метод определения фосфорной кислоты, разработанный К. Ц. Шеле и модифицированный применением колориметра Ланге. Метод этот отличается простотой и скоростью и оказался подходящим для контрольных лабораторий.

A colorimetric method of K. C. Scheele for determination of phosphoric acid has been modified for measurements by Lange colorimeter. The method is simple and rapid enough to be used in control laboratories.

Metody stosowane w laboratoriach ruchowych powinny być szybkie i proste w wykonaniu. Zalety te, jeśli chodzi o oznaczanie kwasu fosforowego, posiada metoda kolorymetryczna opracowana przez K. C. Scheelego¹⁾, a zmodyfikowana nieco przez zastosowanie kolorimetru Langego i sprawdzona u nas w Zakładzie. Celem sprawdzenia wykonano szereg oznaczeń porównawczych z metodą wagową Lorenca.

Zastosowaliśmy kolorimetr Langego z dwiema fotokomórkami i kiuwetami płaskościennymi na 100 ml bez użycia filtrów optycznych. Prąd braliśmy z sieci poprzez stabilizator napięcia 112 A. Stwierdziliśmy, że przy pobieraniu prądu bez stabilizatora napięcia wprost z sieci nie można dokładnie ustalić punktu zerowego i 100-nego na kolorymetrze i wyniki analiz są najczęściej niepowtarzalne.

Roztwory:

1. roztwór — redukujący: 10 g „Metolu“ (siarczan metylo-p-aminofenolu), 50 g siar-

czynu sodowego (Na_2SO_3) i 1500 g kwaśnego siarczynu sodowego (NaHSO_3) rozpuszcza się w 10 litrach wody destylowanej i przesącza. Roztwór przechowywany w szczelnie zamkniętej flasce z ciemnego szkła jest nieograniczenie trwały.

2. roztwór - molibdenianu: 500 g molibdenianu amonowego p. a. rozpuszcza się w 5 litrach roztworu 10-cio normalnego kwasu siarkowego, dopełnia wodą destylowaną do 10 litrów, przesącza i przelewa do flaszki z ciemnego szkła. Roztwór ten może być użyty dopiero w 8 dni po przygotowaniu.
3. roztwór - octanu sodowego: 3400 g octanu sodowego rozpuszcza się w 10-ciu litrach wody destylowanej.
4. roztwór — do cechowania: 1,9167 g fosforanu jedno-potasowego p. a. suszy się w ciągu godziny w temperaturze 90° C i rozpuszcza w 1000 ml wody destylowanej.

Aby otrzymać trwały roztwór należy dodać kwasu siarkowego w ilości potrzebnej do uzyskania stężenia, odpowiadającego roztworowi 1-no normalnemu. Ponieważ fosforan jedno-potasowy łatwo traci w czasie suszenia wodę konstytucyjną, lepiej używać jako substancji podstawowej pyrofosforanu magnezu przygotowanego według przepisu G. Jörgensena przez jego wytrącenie z roztworu fosforanu amonowego amoniakiem i mieszaniną magnezjową.

1,5677 g pyrofosforanu magnezowego rozpuszcza się w roztworze około 1-no normalnego kwasu siarkowego przez wielogodzinne ogrzewanie na łaźni wodnej.

Po ostudzeniu dopełnia się do kreski (do 1000 ml) 1-no normalnym kwasem siarkowym (1 cm³ tego roztworu = 1 mg P₂O₅).

Cechowanie kolorymetru

Mikrobiureta lub mikropipetą z podziałką do 0,01 ml odmierza się roztwór do cechowania w ilościach, odpowiadających 1 mg, 1,5 mg, 2 mg i 2,5 mg P₂O₅ do szeregu ponumerowanych kolb na 500 ml. W każdej kolbie robi się kolejno oznaczenia wyżej wymienionymi ilościami mg P₂O₅, ponieważ każda kolba powinna być osobno wycechowana. Następnie dodaje się po 200 ml wody destylowanej, po 10 ml roztworu redukującego, notuje czas i dodaje po 10 ml roztworu molibdenianu amonowego. Po 10 minutach licząc od chwili dodania roztworu molibdenianu, dodaje się wstrząsając po 20 ml roztworu octanu sodowego, dopełnia do kreski i wykonuje pomiar na kolorymetrze. Należy dla każdego roztworu wykonać co najmniej 5 odczytów ekstynkcji, za każdym razem sprawdzając punkt zerowy i 100-tny. Aby uniknąć błędów wynikających z użycia różnych kiuwet, należy do pomiarów stale używać tej samej kiuwety przepłukując ją tylko badanym roztworem. Przy nalewaniu do kiuwet wody destylowanej lub badanego roztworu uważać, aby na ścianach nie osiadły bańki powietrza, które przy pomiarze mogą być źródłem poważnych błędów.

Krzywa cechowania (jako przykład)

mg P ₂ O ₅	1	1,5	2	2,5
ekstynkcja (średnia z 5 pomiarów),	0,142	0,213	0,284	0,355
mnożnik	7,042	7,042	7,042	7,042

Oznaczanie całkowitego P₂O₅ w supertomasynie

Do pomiaru należy użyć roztworu zawierającego od 1 do 2,5 mg P₂O₅. W tym celu odważa się dokładnie około 3 g zmielonej supertomasyny, dodaje po 5 ml mieszaniny stężonego kwasu siarkowego i stężonego kwasu azotowego na każdy gram odważonej substancji. Gotuje się tak długo, aż kwas krzemowy wypadnie w postaci płatków. Galaretowata krzemionka silnie absorbuje kwas fosforowy.

Po ostygnięciu roztworów wraz z zawiesziną przenosi się do kolby miarowej na 500 ml, dopełnia wodą destylowaną do kreski, sączy i pobiera 1 lub 1,5 ml przesącza do pomiaru kolorymetrycznego.

Oznaczenie P₂O₅ rozpuszczalnego w 2%-wym kwasie cytrynowym

5 g supertomasyny wytrząsa się przez 30 minut z 2%-wym kwasem cytrynowym w kolbie Stohmanna na 500 ml, po czym bez sączenia pobiera się 1 ml roztworu do pomiaru kolorymetrycznego.

Oznaczenia porównawcze:

Rodzaj próbki		% P ₂ O ₅ rozp. w 2%-wym kwasie cytrynowym	
		wagowo metodą Lorenza	kolorymetrycznie
supertomasyna	1.	27,15	27,11
"	2.	22,80	22,40
"	3.	18,30	18,13
"	4.	18,37	18,12
% P ₂ O ₅ całkowitego			
supertomasyna	1.	29,74	29,75
"	2.	29,69	29,53
"	3.	30,05	30,00
1 fosforyt rachowski (fłotowany)		21,31	21,59
2 "	"	21,76	21,54
3 "	"	14,46	14,57
4 "	"	21,34	21,60

Na co należy zwracać uwagę aby pomiar był pewny:

- 1) Prąd pobierać z sieci poprzez stabilizator napięcia.
- 2) Starannie wycechować każdą kolbę.
- 3) Starać się zachować identyczne warunki pomiaru przy cechowaniu (czas 10 minut od chwili dodania roztworu molibdenianu

do chwili dodania roztworu octanu, mniej więcej ta sama temperatura otoczenia).

- 4) Do odmierzania roztworu badanego używać wyłącznie tej samej mikrobiurety lub mikropitety, która służyła przy cechowaniu.

Jak z powyższego wynika metoda ta wymaga dość dużej i sumiennej pracy przygotowawczej, która jednak sówicie się opłaca. Korzyści stosowania tej metody są następujące:

- 1) Duża oszczędność czasu. Pojedyncze oznaczenie trwa maksymalnie 20 minut, przy analizach seryjnych, każde następne maksymalnie 10 minut.
- 2) Metoda ta wybitnie nadaje się do oznaczeń seryjnych, przy wykonywaniu których należy pracę odpowiednio zorganizować. Ponieważ cechowanie musimy powtarzać przy zmianie roztworów, redukującego i molibdenianu, a roztwory te odpowiednio przechowywane są nieograniczenie trwałe, korzystne jest sporządzenie od razu większych ich ilości. Butle z roztworami należy ustawić w takiej kolejności, w jakiej roztwory mają być dodawane i zaopatrzyć je w pipety automatyczne odpowiedniej wielkości.
- 3) Metoda ta jest pięciokrotnie tańsza od metody wagowej, co przy masowości oznaczeń w laboratoriach ruchowych może dać poważne oszczędności.

Opisany sposób kolorymetrycznego oznaczania kwasu fosforowego został przez nas zastosowany w laboratorium ruchowym przy prowadzeniu prób w skali przemysłowej nad nową metodą produkcji supertomasyny. Próby prowadziliśmy w ciągu siedmiu dni, podczas ruchu na trzy zmiany. Próbkę były pobierane co godzinę, a w pewnych okresach nawet częściej. W każdej próbie oznaczono procentową zawartość P_2O_5 całkowitego oraz procentową zawartość P_2O_5 rozp. w 20%-wym kwasie cytrynowym. W laboratorium pracowało w ciągu jednej zmiany dwóch laborantów w tym jeden obsługujący kolorimetr, oraz jeden pracownik fizyczny, który przynosił próbki z ruchu i meł je.

W czasie prowadzenia prób musieliśmy się liczyć z pewną bezwładnością procesu na danym aparacie, ale nigdy nie czekaliśmy ze zmianą parametrów badanego procesu na wyniki analiz.

Reasumując: szybkość, prostota w wykonaniu i taniość tej metody kwalifikują ją jako metodę dobrze nadającą się do zastosowania w laboratoriach ruchowych.

L i t e r a t u r a

1. K.C. Scheele „Die kolorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln mit dem Pulfrich — Photometer“, Z. f. Analit. Chem. **105**, 256 (1936).

O mniej znanych antybiotykach

Część II.

B. Skowrońska — Serafinowa

Instytut Gruźliczy i Zakład Technologii Organicznej Politechniki Warszawskiej

W artykule opisane są mniej znane antybiotyki produkowane przez bakterie, grzyby i pleśnie wydzielone w latach ostatnich z uwzględnieniem ich struktury chemicznej i zastosowania w lecznictwie.

Описаны малоизвестные антибиотики происходящие из бактерии, грибов и плесней выделенные в последние годы. В статье принимается во внимание химическая структура этих соединений и их применение в медицине.

The less known antibiotics of bacterial origin, isolated in the last years are described including the chemical structure and application in medical treatment.

III. ANTIBIOTYKI

POCHODZENIA BAKTERYJNEGO

Od dawna znany jest fakt, że wiele bakterii posiada właściwość hamowania rozwoju innych drobnoustrojów: np. pewne szczepy pałeczki

okrężnicy — *Bac. coli**) zakłócają procesy życiowe innych szczepów *B. coli*. Stwierdzono również działanie antagonistyczne między pałeczką okrężnicy a prątkami gruźliczymi. Do-

*) Pałeczka okrężnicy jest stałym składnikiem flory bakteryjnej jelit i w zasadzie nie jest chorobotwórcza. Występuje w wodzie, glebie itp.

niosłość badań nad takimi antagonistycznymi zależnościami w świecie bakterii jest oczywista; zakrojone na wielką skalę prace nad poszukiwaniem antybiotycznie działających drobnoustrojów doprowadziły do wykrycia ponad kilkuset substancji antibakteryjnych i to produkowanych zarówno przez bakterie saprofityczne (niechorobotwórcze) jak i przez groźne dla ludzi i zwierząt. Ilość antybiotyków bakteryjnych stale wzrasta, równocześnie też prowadzone są prace nad ustaleniem budowy chemicznej tych substancji. Dotychczasowe wyniki w tej dziedzinie dowiodły, że większość substancji antybiotycznych pochodzenia bakteryjnego ma strukturę polipeptydową i daje przy hydrolizie aminokwasy, niejednokrotnie niespotykane dotychczas w naturze.

Kolicyny

W r. 1946 A. Gratia (1) wykazał obecność termostabilnej substancji w kulturach *B. Coli* i nazwał ją kolicyną. Inni autorzy (2) przebadali kilka tysięcy rozmaitych szczepów *B. coli* i stwierdzili, że około 25% z nich wykazuje aktywność antybiotyczną.

Kolicyny otrzymane z różnych szczepów *B. coli* nie są identyczne, działają na różne drobnoustroje i wykazują różną trwałość na fermenty, np. trypsynę.

izoleucyna 22%

fenylaalanina 11%

leucyna 9%

kwask glutaminowy 10%

kwask asparaginowy 17%

lizyna 9%

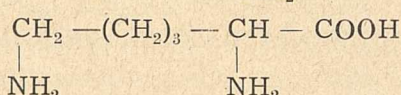
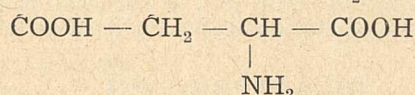
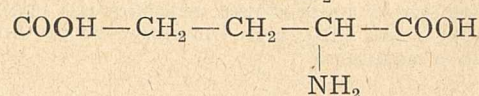
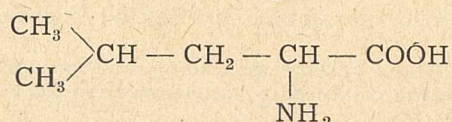
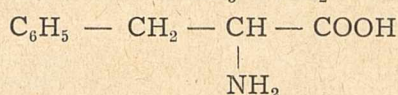
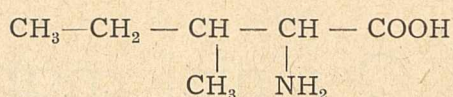
Wspólną cechą kolicyn stanowi łatwa rozpuszczalność w wodzie i niewrażliwość na działanie surowicy krwi; wszystkie ponadto strącają się acetonem i siarczanem amonu.

Budowa chemiczna kolicyn nie jest znana; wiadomo tylko, że są to ciała o strukturze peptydowej, występujące prawdopodobnie w połączeniu z białkami. Są stosunkowo mało toksyczne, iniekcje 0,5 cm³ stęż. roztworu nie wywołuje u myszy szkodliwych objawów. Badania *in vitro* wykazały zahamowanie rozwoju prątków gruźlicy przez *B. coli*. Próby stosowania *B. coli* w gruźlicy u ludzi nie dały wyraźnych wyników.

Bacitracyna

Antybiotyk ten został wyosobniony w r. 1945 z pewnego szczepu pałeczki siennej — *Bac. subtilis* *) — przez ekstrakcję butanolem kultur tych bakterii. Bacitracyna stanowi substancję łatwo rozpuszczalną w wodzie i w fizjologicznej soli, jest wrażliwa na działanie kwasów i alkali, które powodują jej inaktywację. Również H₂O₂ znosi jej działanie antibakteryjne (3).

Pod względem chemicznym przedstawia bacitracyna prawdopodobnie polipeptyd. Z produktu hydrolizy wyosobniono i zidentyfikowano na drodze analizy chromatograficznej następujące aminokwasy:



oraz histydyne (10%) i cystynę (14%).

*) Pałeczka sienna należy do najprostszych saprofitów; dzieli się na kilka gatunków, może wywoływać takie schorzenie jak zapalenie gałki ocznej.

Niektórzy autorzy przypisują bacitracynie inną, nie peptydową strukturę z grupą fenylową i guanidową, nie zostało to jednak jeszcze stwierdzone (4).

Działanie antybiotyczne bacitracyny rozciąga się przede wszystkim na gronkowce, paciorkowce, pneumo —, meningo — i gonokoki. Najlepsze wyniki otrzymuje się, stosując bacitracynę równocześnie z penicyliną; dzięki silnemu działaniu synergistycznemu obu tych środków osiąga się np. wyleczenie eksperymentalnego syfilisu stosując 1/40 dawki penicyliny w połączeniu z 1/7 dawki bacitracyny (ułamki dawek, koniecznych do wyleczenia przy stosowaniu każdego z tych środków osobno).

Również w próbach klinicznych otrzymano dodatnie wyniki w kombinacyjnym leczeniu syfilisu i pneumonii penicyliną z bacitracyną nawet w tych wypadkach, które leczone były przedtem bezskutecznie penicyliną, streptomycyną i sulfamidami (osobno i w kombinacjach).

Bacitracyna jest mało toksyczna i nie wywołuje szkodliwych zmian w narządach organizmu. Znaczenie jej polega także na tym, że działa bakteriostatycznie na drobnoustroje odporne na penicylinę i nie ulega rozkładowi pod wpływem penicylinazy, enzymu produkowanego przez niektóre bakterie, który powoduje rozszczepienie drobniny penicyliny i co za tym idzie — jej inaktywację.

Subtylina

Innym wyosobnionym z *Bac. subtilis* antybiotykiem jest subtylina (5). Dobrą wydajność antybiotyku uzyskuje się, hodując *Bac. subtilis* na pożywce zawierającej melasę, bulion ze szparagów oraz sole Zn, Fe, Mn i Mg. Wyosobnienie polega na ekstrakcji hodowli eterem naftowym lub butalodem, z którego wytrąca się subtylinę 10%-owym roztworem wodnym NaCl przy pH = 5.

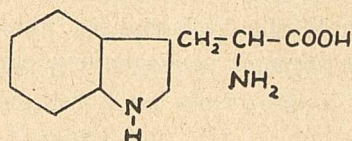
Działanie tego antybiotyku skierowane jest przeciw gronkowcom, pneumokokom i in., jak również przeciw prątkom gruźlicy. Uszkodzenie organizmu prątków i zahamowanie ich wzrostu jest trwałe i utrzymuje się nawet po przeszczepieniu prątków traktowanych subtyliną na świeżą pożywkę, która nie zawiera antybiotyku.

Aktywne stężenie subtyliny zależne jest w dużym stopniu od rodzaju pożywki użytej do hodowli. Prątki hodowane na podłożu zawierającym emulgator (np. mono-olejan polioksyetyleno-sorbitolu) zostają zahamowane już w rozc. 1 : 400.000, podczas gdy na innych pożywkach stężenia 1 : 1000 do 1 : 10000 nie wywołują zahamowania rozwoju prątków. Wynika stąd, że subtylina działa dobrze wtedy, gdy drobnoustroje są rozpuszczone w podłożu (co właśnie osiąga się dodając emulgator), nie daje natomiast rezultatów, gdy bakterie występują w postaci aglomeratów.

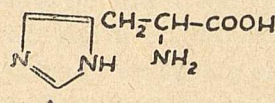
Wyniki stosowania subtyliny *in vivo* w gruźlicy eksperymentalnej u myszy są ujemne podobnie, jak próby kliniczne u ludzi. Wilson (6) tłumaczy to faktem, że subtylina jest wprawdzie dobrze rozpuszczalna w wodzie ale trudno w płynach fizjologicznych, co powoduje wytrącanie się jej w tkankach po wprowadzeniu do organizmu i bardzo wolną resorpcję. Próbowano przeprowadzić subtylinę w związki lepiej rozpuszczalne, zwłaszcza w serum krwi; dość dobre rezultaty dało sporządzenie połączeń kompleksowych z pektyną a także estryfikacja.

Pod względem chemicznym jest subtylina polipeptydem; H. Anderson (7) wyosobnił z niej na drodze hydrolizy kwasowej

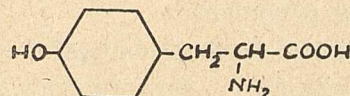
tryptofan



histydynę



tyrozynę



Subtylina zawiera ca 11% azotu aminowego co stanowi około 80% N całkowitego (8). Roztwory obojętne subtyliny są nietrwałe, również niektóre fermenty produkowane przez przewód pokarmowy inaktywują ją, np. pepsyna i trypsyna.

Subtenolina

Ten również przez *Bac. subtilis* produkowany antybiotyk skierowany jest w swym bakterio-
statycznym działaniu głównie przeciw gronkow-
com (*Staphylococcus*). Otrzymuje się go z po-
dłoża hodowli przez adsorpcję na węglu i elucję
metanolem; po oddestylowaniu rozpuszczalnika
pod próżnią krystalizuje się pozostałość z buta-
nolu, przy czym wydajność wynosi 1 g antybio-
tyku z 10 l pożywki i jest w dużym stopniu za-
leżna od składu pożywki.

Subtenolina różni się od reszty antybiotyków
tej grupy charakterem chemicznym, nie jest bo-
wiem polipeptydem (9). Rozpuszcza się w wo-
dzie, glikolu i metanolu, jest trwała na ogrze-
wanie i zmiany pH. Tworzenie się hydrazonu
i silne własności redukcyjne wskazują na obec-
ność grupy aldehydowej, stwierdzono ponadto
jedno wiązanie podwójne i grupę hydroksylo-
wą.

Subtylizyna

Substancja ta ma własności bakteriologiczne
i stanowi prawdopodobnie 2 fermenty o różnej
aktywności. Pierwszy z nich wywołuje bakte-
riolizę czyli rozpuszczanie bakterii, drugi rozkła-
da proteiny, czego miarą jest upłynnianie żela-
tyny przez produkujący subtylizynę *Bac. subti-*
lis (10).

O chemizmie obu tych ciał nic nie wiadomo,
nie znalazły również zastosowania praktyczne-
go.

Licheniformina

Antybiotyk ten został otrzymany w r. 1946
z *Bac. licheniformis* z grupy *Bac. subtilis* (11).
Wydobycie polega na elucji podłoża bakterii
mieszaniną woda/butanol/HCl w stos. 89:10:1
i oczyszczeniu surowej licheniforminy poprzez
krystaliczny pikrynian.

Pod względem chemicznym jest to zasada, da-
je sole z kwasami i zawiera prawdopodobnie
grupę guanidową. Analiza chlorowodoru li-
cheniforminy daje następujące wyniki:

c. drob. około 320,	C	40,0%
	H	7,5 „
	N	17,4 „
	Cl	9,0 „
amino — N		2,6 „

Licheniformina wykazuje silną aktywność an-
tybiotyczną wobec maczugowca błonicy, paciorkow-
ców, gronkowców, a także hamuje rozwój
prątków gruźlicy w rozc. 1 : 200000 do
1 : 600000. Działanie to zależy w dużym stop-
niu od pH podłoża i maleje z zakwaszeniem.

Doświadczenia *in vivo* na gruźliczych świni-
kach morskich dały dobre wyniki, zbliżone do
streptomycyny.

Wspomnieć należy jeszcze o kilku wyosobnio-
nych z *Bac. subtilis* substancjach, których dzia-
łanie jest skierowane przeciw pewnym grzyb-
nikom (*Rhizoctoma*, *Aspergillus*). Jedną z nich
jest np. krystaliczny związek o t.t. 250° zbudow-
wany z aminokwasów.

Wirydyna

Ślina ludzka wywiera *in vitro* działanie ha-
mujące rozwój bakterii dyfterytu. Ciekawą tę
właściwość przypisuje Florey (12) występujące-
mu we florze bakteryjnej jamy ustnej i prze-
wodowi pokarmowego paciorkowcowi (*Str. viri-*
dans).

Jednym z produktów metabolizmu tego sa-
profitycznego drobnoustroju jest woda utlenio-
na, do której dezynfekcyjnych własności spro-
wadza się wg Floreya działanie antybakteryjne
śliny; nie ma więc ono cech aktywności anty-
biotycznej. Według nowszych informacji pe-
wien szczep *Str. viridans* wyhodowany ze śliny
produkuje substancję antybakteryjną, wirydy-
nę. Nie została ona wyizolowana i nic nie wia-
domo o jej charakterze chemicznym.

Polipeptyna (mykoidyna)

Z *Bac. circulans* wydobyto 2 substancje
peptydowe o działaniu antybiotycznym. Pierw-
szą stanowi polipeptyna (13), trwałe ciało otrzy-
mane z podłoża hodowli w postaci krystalicznej.
Działa bakteriostatycznie i bakteriobójczo na
szereg bakterii gramdodatnich i -ujemnych
a także hamuje rozwój pewnych grzybn.

Zastosowanie znajdzie prawdopodobnie tyl-
ko w chorobach skóry, gdyż stosowaniu we-
wnętrznemu stoi na przeszkodzie wysoka tok-
syczność polipeptyny.

Cyrkulina

Wydobyta również z *Bac. circulans* (14),
różni się od polipeptyny mniejszą toksycznością

oraz tym, że działa skuteczniej przeciw zarazkom gram ujemnym. Własności bakteriostatyczne wykazuje już w dużych rozcieńczeniach, hamuje np. rozwój gronkowca złocistego w rozc. 1:750 000, prątka gruźlicy 1:200 000. Próby in vivo wykazały skuteczność cyrkuliny przeciw zarazkom cholery (*vibrio cholerae*). W produktach hydrolizy występuje optycznie czynny izomer kwasu pelargonowego, kwas l-dwuaminomasłowy, l-treonina i d-leucyna (15).

Antybiotyki z *Bac. mesentericus*

Zarazek ten należy do drobnoustrojów saprofitycznych, szeroko rozpowszechnionych w przyrodzie, występuje w ziemi, w kurzu, w wodzie itp.

Z ziemi wyosobniono szczep (16), który hodowany na pożywce kazeinowej produkuje substancję antybiotyczną hamującą w rozc. 1:500 000 rozwój zarazków dyfterii. Czysty antybiotyk otrzymuje się z zakwaszonego podłoża przez ekstrakcję eterem, adsorpcję chromatograficzną i elucję alkalicznym roztworem buforowym. Substancja jest termostabilna i czuła na zmiany pH.

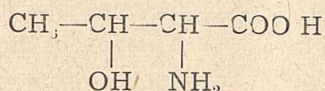
Również z innych szczepów *Bac. mesentericus* otrzymano antybakteryjne substancje (17).

Antybiotyki z *Micrococcus*

Różni autorzy stwierdzili u szeregu szczepów mikrokoków własności antybiotyczne. Monaci (18) wyhodował z mleka szczep hamujący in vitro

kwas 1- α , γ -dwuaminomasłowy

l-treonina



kwas d-6-metylo-okta nowy

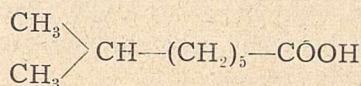
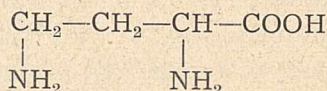
rozwój *Bac. subtilis*, *Bac. anthracis*, *Staph. aureus*, *Coryn. diptheriae* i innych. Próby in vivo przeprowadzane na zakażonych wąglikiem świnkach morskich nie dały jednak dodatnich wyników.

T.L.Su (19) opisuje inny szczep mikrokoków, z którego wyosobnił substancję antybiotyczną mikrokokcyne, skierowaną głównie przeciw bakteriom gramdodatnim. Ustalił także pewne dane nowego antybiotyku, jak trwałość na ogrzewanie, zdolność przechodzenia przez celofan, odporność na działanie fermentów proteolitycznych oraz rozpuszczalność w alkoholu i chloroformie.

Szereg drobnoustrojów jest niewrażliwy na działanie mikrokokcyny. Poza tą właściwą odpornością mamy także do czynienia z innym rodzajem uodpornienia bakterii na antybiotyki; mianowicie niektóre z nich poddane działaniu mikrokokcyny wiążą ją w nieznany bliżej niezbyt trwały sposób tak, że przez ogrzanie lub wypłukanie chloroformem można mikrokokcyne odszczepić.

Polimyksyny

Określenie to odnosi się do 5 znanych dotychczas substancji antybiotycznych, wyosobnionych z pewnych szczepów *Bac. polymyxa* (20) i oznaczonych kolejno literami A, B, C, D i E. Wszystkie te ciała, mające bardzo zbliżoną do siebie budowę chemiczną i własności biologiczne, są polipeptydami złożonymi z 3 głównych cegiełek, którymi są:



Poszczególne polimyksyny zawierają ponadto inne aminokwasy charakterystyczne dla danego rodzaju.

Polimyksynę A wyosabia się z podłoża hodowli (21) przez adsorpcję na węglu i elucję mieszaniną woda /aceton/ H_2SO_4 . Surową substancję przeprowadza się celem oczyszczenia w sól z heliantyną. Chlorowodorek o t.t. 230 —

235° jest optycznie czynny, łatwo rozpuszczalny w wodzie. Kwaśna hydroliza polimyksyny A daje obok kwasu 1- α , γ -dwuaminomasłowego i l-treoniny także d-leucynę (22). Poza tym występuje w niej prawdopodobnie d-seryna, której obecnością tłumaczy się szkodliwy wpływ polimyksyny na nerki (seryna działa nefrotoksycznie).

Polimyksyna B zawiera obok stałych składników polimyksyn d-leucynę i fenyloalaninę (23); znana jest w postaci krystalicznej jako naftaleno- β -sulfonian.

Polimyksynę D wyosabnia się z kultur *Bac. polymyxa* przez adsorpcję na węglu, elucję antybiotyku zakwaszonym metanolem i strącenie acetonem. W skład drobinę wchodzi tu również seryna.

Działanie antybakteryjne polimyksyn *in vitro* jest bardzo silne i skierowane głównie przeciw zarazkom gram ujemnym (np. *C. typhosa*, *K. pneumoniae*). Antybiotyk ten działa bakterio-bójczo i w przypadku bakterii gram ujemnych jest około 80-krotnie silniejszy niż streptomycyna. Również doświadczenia *in vivo* na myszach zakażonych *K. pneumoniae* i *H. influenzae* dały wyniki lepsze niż streptomycyna.

Polimyksyna jest także stosowana w leczeniu koklusz, ilość jej jednak musi być ograniczona ze względu na szkodliwy wpływ na nerki.

W związku z zastosowaniem klinicznym produkuje się polimyksynę na większą skalę metodą, umożliwiającą przerobienie około 200 l podłoża tygodniowo (24). Opracowano ponadto sposób ilościowego oznaczenia antybiotyku w płynach fizjologicznych, pozwalający stwierdzić 0,25 γ/cm^3 (24).

Tyrotrycyna

Została odkryta i po raz pierwszy wyizolowana przez Dubos w r. 1939 z hodowli *Bac. brevis*. Początkowo uważano ją za ciało niejednolite, złożone w 1/5 z gramicydyny, w 4/5 z tyrocydyny. Według nowszych danych (25) pogląd ten nie jest słuszny, nie udowodniono jednak dotychczas chemicznej natury tyrotrycyny. Stanowi ona substancję termostabilną, działa *in vitro* na streptokoki już w stęż. 0,3 γ/cm^3 ; do datek serum końskiego zmniejsza wyraźnie jej aktywność antybiotyczną.

Działanie tyrotrycyny jest bardzo silne; dawka 0,6 g uodparnia mysz na zakażenie pneumokokami, wprowadzonymi do jej ustroju w ilości 10 000 razy większej od dawki śmiertelnej. Antybiotyk ten okazał się skuteczny *in vivo* przeciw dyfterytowi; stosuje się go jako 0,5% proszek w mieszaninie z dermatolem lub magnezją paloną drogą rozpylania do gardła.

Ponadto znajduje zastosowanie kliniczne w szeregu schorzeń jak choroby skóry, flegmony, i in.

Działa synergistycznie z sulfadiazyną.

Tyrotrycyna ma budowę polipeptydową, w skład jej wchodzi w 50% d-aminokwasy; jednakże *Bac. brevis* produkujący tyrotrycynę nie jest zdolny do użytkowania d-aminokwasów dodawanych do pożywki. Okazuje się, że dodatek glukozy umożliwia zużycie d-aminokwasów przez komórki bakteryjne (26).

Mechanizm działania tyrotrycyny tłumaczy się zaburzeniem oksydoredukcyjnej dezaminacji i dehydrolazy argininy w metabolizmie bakterii. Wg innych autorów tyrotrycyna wkracza w syntezę ribonukleinoproteidów bakteryjnych i tym samym znosi ich swoiste chorobotwórcze właściwości.

Bioceryna

Stanowi mało toksyczną, aktywną antybiotycznie substancję otrzymaną z *Bac. cereus* (31), saprofitycznego drobnoustroju występującego w mleku, glebie i in. Biocerynę wyosabnia się z hodowli bakterii przez ekstrakcję eterem; nierozpuszczalna w wodzie pozostałość po oddestylowaniu rozpuszczalnika hamuje rozwój szeregu zarazków (np. gronkowców) w rozc. 1:1000. W obecności surowicy krwi bioceryna traci w dużym stopniu działanie antybakteryjne.

Alweina jest silnie zasadowym polipeptydem wyosobnionym z hodowli *Bac. alvei*; wykazuje silnie antybiotyczne właściwości wobec saprofitycznych prątków (*Mycob. phlei*) w rozc. 1:3 miln. jak również wobec innych drobnoustrojów gram ujemnych (27).

Laterosporyna A i B otrzymana z *Bac. laterosporus* stanowi prawdopodobnie substancję o budowie peptydowej i podobnie jak alweina jest skuteczna *in vitro* przeciw *Mycob.* (28).

Nizyna jest antybiotykiem produkowanym przez *Str. lactis*; jest połączeniem bardzo czułym na zmiany pH i inne czynniki, np. większość rozpuszczalników organicznych inaktywuje ją. Pod względem chemicznym stanowi polipeptyd, zbudowany z alaniny, waliny, leucyny i izoleucyny. Otrzymano ją w postaci krystalicznej z 80% etanolu przy pH — 4,2. Nizyna posiada w dużym stopniu właściwości antybak-

ryjne, hamuje rozwój gronkowców już w stężeniu rzędu $1 \cdot 10^{-8}$. (29).

Poza wyżej opisanymi antybiotykami pochodzenia bakteryjnego literatura ostatnich lat wymienia jeszcze szereg dalszych tego rodzaju substancji, o których chemizmie i własnościach dotychczas mało wiadomo. I tak np. eumycyna (32) jest bliżej nieznanym ciałem otrzymanym z *Bac. subtilis*; okazała się skuteczna *in vitro* przeciw prątkom gruźlicy.

Patent U.S. 2442006 opisuje antybiotyk otrzymany z *Bac. larvae*, trwały na światło i ogrzewanie, trudno rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych (33). Również *Bac. herbidus* wykazuje właściwości antybiotyczne wobec *B. coli*; substancji aktywnej nie wydzielono, próbowano natomiast stosować zawiesinę żywych *Bac. herbidus* doustnie przy infekcjach przewodu pokarmowego.

Z przesączu hodowli *Bac. natto* wyosobniono hygroskopijną substancję antybiotyczną czynną w rozc. 1:12 800 przeciw gronkowcom (30).

IV. ANTIBIOTYKI Z GRZYBÓW I PLEŚNI

Rozdział niniejszy obejmuje tylko prace najnowsze ogłoszone w latach 1947 — 1950.

Kandidulina

Antybiotyk ten wyosobniono z cieczy fermentacyjnej pewnego pleśniowca (*Aspergillus candidus*) (21), w postaci krystalicznej substancji

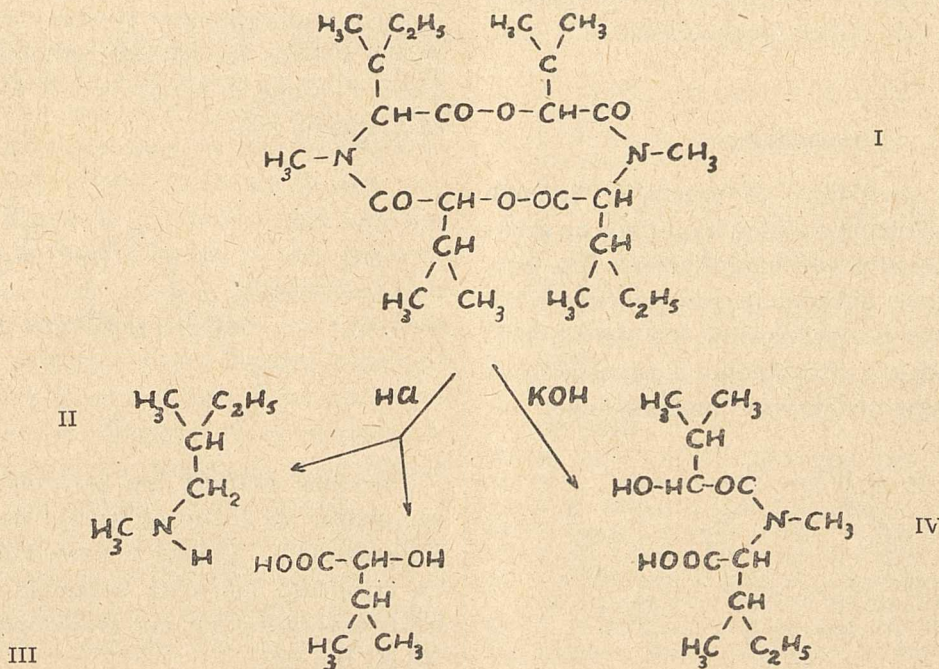
o t.t. 89° . Jest ona dobrze rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych, trudno w wodzie; w alkaliach rozpuszcza się łatwo z równoczesną hydrolizą. Budowa chemiczna kandiduliny nie jest dokładnie znana; c. drob. wynosi około 232, wzór sumar. $C_{11}H_{15}NO_3$, przy czym widmo podczerwone wskazuje na obecność w drobinie grup $—CH_3$, $—CO—$, $—NH_2$, $—OH$ oraz wiązania nienasyconego, czego dowodzi tworzenie się połączenia addycyjnego z bromem o t.t. $143—147^{\circ}$.

Kandidulina wywiera bardzo silne działanie *in vitro* na bakterie kwasoodporne, do których należy prątek gruźlicy; rozwój jego zostaje zahamowany już w rozc. 1:1 miln. W próbach *in vivo* jednak okazała się kandidulina zupełnie nieaktywna, prawdopodobnie krew znosi jej działanie.

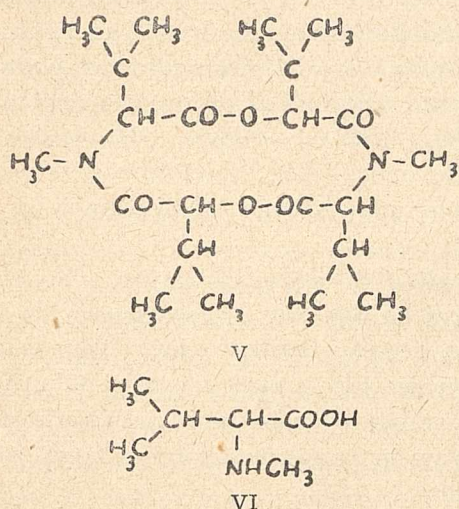
Eniatyny

Z pewnych szczepów grzybków *Fusarium orthoceras* wyosobniono (34) 2 substancje nazywane eniatynami A i B, hamujące rozwój prątko gruźlicy w rozc. 1:1 miln.

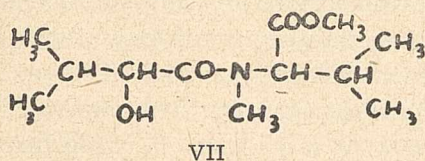
Eniatyna A o wzorze sumar. $C_{24}H_{42}O_6N_2$ ma budowę strukturalną (I) udowodnioną na drodze analizy produktów hydrolizy tego związku w środowisku kwaśnym i alkalicznym. Z produktu hydrolizy kwaśnej wyosobniono l-N-metyloizoleucynę (II) i kwas d- α -oksyizowalerianowy (III). Zmydlenie alkaliczne prowadzi do powstania d- α -oksyizowalerylo-l-N-metyloizoleucyny (IV):



Budowa eniatyny B (V) jest bardzo zbliżona (35) z tą tylko różnicą, że zamiast l-N-metyloizoleucyny występuje tu N-metylowalina (VI).



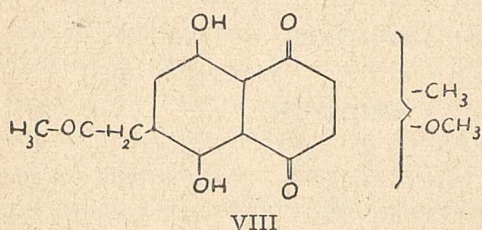
Z grzybków *Fusarium* wyosobniono szereg substancji antybiotycznych o bardzo zbliżonych właściwościach i budowie chemicznej; wymienić można tu laterytynę VII (36), którą Cook zidentyfikował jako ester metylowy oksyizowalerylo-N-metyloizoleucyny:



dalej podobne do niej awaceina o t.t. 139°, sambucynina o t.t. 87°, i fruktygenina o t.t. 129°; wzory sumaryczne i właściwości tych substancji wskazują na ich bliskie pokrewieństwo z laterytyną (37).

Jawanicyna

Cook (38) stwierdził, że przesączce hodowli *Fusarium javanicum* działają hamująco na gronkowce i niektóre prątki saprofityczne (np. *Bac. phlei*). Czynną substancję jawanicynę (VIII) wyosobniono w postaci czystej, ma ona t.t. 207° i jest pochodną naftochinonu o nieustalonym położeniu grupy metylowej i metoksyłowej:



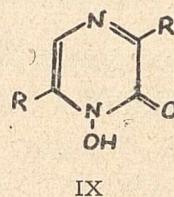
Fuscyna

Pleśń *Oidiodendron fuscum* produkuje antybiotyk $C_{15}H_{16}O_5$; posiada on budowę chinoidową i jest czynny przeciw drobnoustrojom gram-dodatnim w rozcieńczeniach 1 : 80000 do 1 : 1 miln. Fuscyna zredukowana przyłącza 2 atomy wodoru dając dwuhydrofuscynę $C_{15}H_{18}O_5$, która zachowuje właściwości antybakteryjne (39).

Kwas aspergilinowy

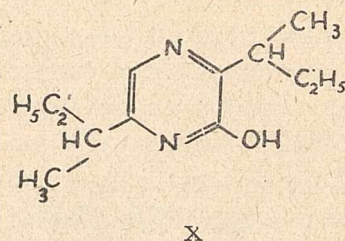
Przesącze pewnych pleśni (*Aspergillus flavus*) wykazują silną aktywność antybiotyczną (40); wyosobnioną czynną substancję nazwano kwasem aspergilinowym.

Pod względem chemicznym stanowi on pochodną układu pyrazonohydroksamowego (IX).

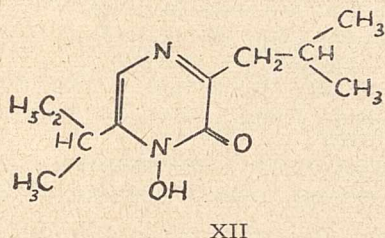
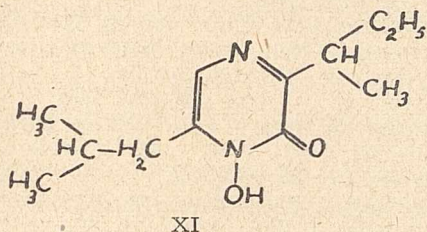


przy czym R stanowi 4-węglowy łańcuch alifatyczny. Wg Dutchera (41) $R = -CH(CH_3)(C_2H_5)$ co jednak nie zostało udowodnione.

Kwas aspergilinowy poddany redukcji przechodzi w kwas dezoksyaspergilinowy $C_{12}H_{20}ON_2$, który uważano za 2-hydroksy-3, 6-dwu-izobutylo-pyrazynę (X).



Jednakże związek ten otrzymany syntetycznie okazał się różny od kwasu dezoksyaspergilinowego (42). Chodzi tu prawdopodobnie o inną strukturę łańcucha bocznego, wobec czego kwas aspergilinowy ma prawdopodobnie budowę XI lub XII.



Również z grzybka *Marasmius ramaelis* wydzielono czynnik antybakteryjny (43), złożony z dwóch frakcji; pierwsza z nich stanowi lotny, nietrwały olej o własnościach nienasyconych, rozpuszczalny w alkaliach i chloroformie, druga rozpuszczalna w wodzie trwałą substancję. Obie działają hamująco na rozwój prątków gruźlicy, gronkowców, paciorkowców i dwoinki zapalenia płuc. Własności chemiczne nieznanne.

Przez destylację z parą wodną można wyosobnić z przesączu hodowli podobnego grzybka, *Mar. granum*, inną czynną substancję, której roztwór pod działaniem NaOH daje fioletowe zabarwienie.

Terramycyna

Jest jednym z najnowszych antybiotyków wyosobnionych ze *Streptomyces rimosus*; stanowi amfoteryczną krystaliczną substancję dającą sole z kwasami i zasadami, trwałe w temperaturze pokojowej. Próby *in vitro* i *in vivo* wykazały silne działanie antybakteryjne zarówno krystalicznej terramycyny jak jej soli (głównie chlorowodoru) na szereg drobnoustrojów gram dodatnich, gram ujemnych, na rickettsia i na niektóre wirusy. Dobre wyniki uzyskano w leczeniu infekcji wywołanych przez gronkowce, paciorkowce, w chorobach dróg moczowych, w tyfusie i niektórych chorobach wywołanych przez wirusy jak herpes i influenza (44).

Nowa odmiana *Penicillium glaucum* tzw. *Pen. tappinum* produkuje bakteriobójczą substancję różniącą się od penicyliny trwałością w temperaturę (do 100°); jest ona czynna przeciw za-

razkom gram dodatnim i gram ujemnym w rozc. od 1:100.000 do 1:200.000 (45).

Z podłoża hodowli *Aspergillus terreus* otrzymano nowy antybiotyk przez adsorpcję na węglu przy pH 6 i elucję acetonem. Żółte krystaliczne ciało o t.t. 219-220° wykazuje następujący skład:

C	51,83%
H	3,20 „
N	4,03 „
Cl	17,48 „

jest rozpuszczalne w alkaliach, eterze, alkoholu i acetonie i działa antybiotycznie na drobnoustroje gram dodatnie. Jest mało toksyczne (46).

Alternaryna

Produktem metabolizmu grzybka *Alternaria solari* jest silnie antybiotyczna substancja, którą wydziela się z pożywki przez ekstrakcję eterem. O jej własnościach chemicznych nic narazie nie wiadomo (47).

Wiomicyna jest nowo odkrytym antybiotykiem o działaniu przeciwgruźliczym; próby *in vitro* i *in vivo* wykazały jej aktywność antybakteryjną i to także wobec szczepów streptomycynoodpornych.

Badania nad zastosowaniem klinicznym wiomicyny są w toku (48).

Literatura

1. A. Gratia, Betz-Bareau, C. r. Soc. Biol. **140**, 1248 (1946)
2. N. G. Haetley, H. W. Florey, Brit. J. exp. Path. **27**, 378 (1946)
3. B. Johnson, Sci. **102**, 376 (1945)
4. G. T. Barry i in., J. Biol. Chem. **175**, 485 (1948)
H. S. Anker i in., J. Bact. **55**, 249 (1948)
5. E. F. Jansen, D. J. Hirschmann, Arch. Bioch. **4**, 297 (1944)
6. R. H. Wilson, Fed. Proc. **7**, 266 (1948)
7. H. Anderson, S. C. Wong, Tuberculosis **8**, 77 (1946)
8. K. P. Dimick i in., Arch. Biochem. **15**, 1, 13 (1947)
9. H. N. Hirschhorn i in., Proc. Soc. exp. Biol. Med. **67**, 429 (1948)
10. M. Valée i in., C. r. Soc. Biol. 1947, 350
11. R. K. Callow, Brit. J. exp. Path. **23**, 418 (1948)
R. K. Callow, Bioch. J. **41**, XXVII (1947)
12. H. Florey, Gastroenterology **9**, 516 (1947)
13. C. Mc. Leod, J. Bact. **56**, 749 (1948)
14. F. J. Murray, J. Bact. **57**, 305 (1949)
W. Garson i in., J. Bact. **58**, 115 (1949)
15. D. H. Peterson, R. Chim. Inc. **28**, 1053 (1949)
16. J. Miller, Brit. J. exp. Path. **29**, 452 (1948)

17. V. Monaci, Atti soc. med. chir. Padova, **25**, 316 (1947)
18. V. Monaci, idem **25**, 301 (1947)
19. T. L. Su, Brit. J. exp. Path. **29**, 473 (1948)
20. G. Brownlee, Bioch. H. **43**, XXV (1948)
21. G. C. Amsworth, i in., Nat. **160**, 263 (1947)
22. J. R. Catch, T. S. G. Jones, Bioch. J. **42**, 1 (1948)
J. R. Catch, T. S. G. Jones, S. Wikinson, Bioch. J. **43**, XXVII (1948)
23. J. R. Catch, Bioch. J. **43**, XXVI (1948)
24. P. G. Stansly i in., J. Bact. **55**, 573 (1948)
25. J. Reilly, Presse méd. **56**, 107 (1948)
26. A. S. Konikowa, N. Dobbert, (Akad. Nauk Med. ZSRR) Biochimia **13**, 115 (1948)
27. K. Gilliwer i in., Brit. J. exp. Path. **30**, 209 (1949)
28. E. M. Barnes, Brit. J. exp. Path. **30**, 100 (1949)
29. N. J. Berridge, Bioch. J. **45**, 486 (1949)
30. Morizo Shidate, J. Pharm. Soc. Japan, **69**, 373 (1949)
31. R. J. Goodlow, J. Bact. **54**, 268 (1947)
G. W. Johnson, J. Bact. **57**, 63 (1949)
32. K. L. Bourdon, J. Bact. **51**, 591 (1946)
33. ref. CA **42**, 5084 (1948)
34. Pl. A. Plattner, Helv. Chim. Acta **31**, 594 (1948)
35. Pl. A. Plattner, Helv. Chim. Acta **31**, 2192 (1948)
36. A. H. Cook i in., Nat. **160**, 31 (1947)
37. A. H. Cook i in., J. Chem. Soc. 1949, 1022
38. A. H. Cook i in., Brit. J. exp. Path. **26**, 404 (1945)
39. S. E. Michael, Bioch. J. **42**, 1; **43**, 528 (1948)
40. E. C. White, Sci. **92**, 127 (1940)
41. J. D. Dutcher, J. Biol. Chem. **155**, 359 (1944)
J. D. Dutcher, J. Biol. Chem. **171**, 321, 341 (1947)
42. G. Dunn i in., Nat. **162**, 779 (1948)
43. G. Bendz i in., Nat. **162**, 61 (1948)
44. A. C. Finlay, Sci. **111**, 85 (1950)
45. Seji Tada, Isamu Suda, Japan 174446 (1947)
46. Kazuo Iwata, Ichiro Yoshioka, J. Pharm. Soc. Jap. **69**, 372 (1949)
47. H. Darpoux, Compt. r. **230**, 993 (1950)
48. Chem. and. Ing. News **28**, 1945 (maj 1950)

Kluby Techniki i Racjonalizacji w przemyśle chemicznym a zadania planu 6-letniego

L. Chromy

C.Z.P. Chem. — Gliwice

Pierwsze zarysy planu 6-letniego zostały podane na Kongresie Zjednoczonych Partii Robotniczych, obecnie plan 6-letni stał się ustawą zatwierdzoną przez Sejm R.P. Zatwierdzony plan opiera się na wynikach wykonania planu 3-letniego i przynosi ze sobą znaczne podwyższenie w stosunku do pierwotnej wersji. Bardzo duży nacisk kładzie się również na zwiększenie produkcji w zakładach, które nie będą przeprowadzać żadnych inwestycji. W pierwotnej wersji planu duży wzrost produkcji może być osiągnięty rzecz oczywista dzięki dużym inwestycjom zwłaszcza w nowo wybudowanych zakładach, zaś podwyższenie produkcji w zakładach starych jedynie przez podniesienie wydajności technicznej, wprowadzenie nowej technologii, czy też unowocześnienie dotychczas stosowanej. Jednym słowem przez racjonalizację tj. stałe udoskonalanie w gospodarowaniu czasem, materiałem i maszyną, co przyniesie wzrost wydajności w roboczo-godzinach, zmniejszenie zużycia surowców i materiałów pomocniczych oraz udoskonalenie procesu technologicznego.

Należy nie zapominać, że w przybliżeniu ca 50% zagadnień, które przynosi ze sobą plan 6-letni rozwiążą prace instytutów naukowych,

naukowo - badawczych i licencje zakupione zagranicą głównie w ZSRR, pozostałe 50% powinno być wynikiem usprawnień i wynalazczości dokonanych przez ruch racjonalizacji i wynalazczości.

Pamiętać przy tym musimy, że rzeczą bodaj najważniejszą w tym wypadku jest powiązanie tematyki racjonalizacji z wytycznymi planu 6-letniego, gdyż właśnie racjonalizacja ma się stać podstawą i główną pomocą w jego realizacji.

Wicepremier H. Minc, omawiając w r. 1947 zapoczątkowany wówczas ruch współzawodnictwa, powiedział: „Polski przemysł i kierownicy polskiego przemysłu w postaci żywiołowego ruchu współzawodnictwa i ruchu przodowników pracy uzyskali nową, wielką dźwignię. Tylko ślepy może tej dźwigni nie widzieć, tylko nieudolny z tej dźwigni nie będzie korzystać. My nie chcemy być ani ślepyimi ani nieudolnymi. My chcemy chwycić za tę potężną dźwignię, którą nam daje polska klasa robotnicza“. A w innym miejscu: „I trzeba, żeby tej fali, która wyszła z dołu od mas, tej fali współzawodnictwa wyszła na spotkanie polska technika i polska nauka. I jeżeli to, co dały masy w po-

staci ruchu współzawodnictwa i przodowników pracy, połączy się z tym, co da polska technika w postaci generalnego planu zmian technicznych w przemyśle, to otrzymamy wielką rzecz — rewolucję techniczną w polskim przemyśle“.

Przygotowanie i realizację spotkania myśli twórczej robotnika, wykształconego technika, inżyniera i naukowca mają przeprowadzić kluby Techniki i Racjonalizacji, które staną się terenem coraz ściślejszej ich współpracy.

Pierwszy „Klub Wynalazców“ powstał w hucie Andrzej w marcu 1949 r. a założycielem jego był inż. Jan Starachowicz. Rozumiejąc, że pomysły robotnika, stykającego się bezpośrednio, przez wiele lat z urządzeniami produkcyjnymi, posiadają bardzo dużą wartość a równocześnie brak odpowiedniego przygotowania teoretycznego, opieki i atmosfery powoduje zniechęcenie do kontynuowania wysiłków, — nadał inż. Starachowicz pragnieniom robotnika racjonalizatora realny kształt w postaci „Klubu Wynalazców“. Nowopowstały klub opracował statut i własną metodę pracy. Opracowano obowiązki klubu w stosunku do racjonalizatorów, przy czym klub podzielono na grupy, których zadaniem było zrobienie opisu technicznego, wykonanie rysunków i obliczeń, kalkulacji, realizacji i kontroli wykorzystania pomysłu.

Inicjatywę pracowników huty Andrzej, w zrozumieniu jej olbrzymiego doniosłego znaczenia w skali ogólnie - państwowej, podjęły Związki Zawodowe, które rozszerzały statut, opracowując regulamin, zmieniając nazwę na „Klub Techniki i Racjonalizacji“. Równocześnie Związki Zawodowe przejęły bezpośrednią opiekę nad klubami.

Wielkie znaczenie klubów techniki i racjonalizacji dla rozwoju ruchu racjonalizatorskiego zostało w pełni docenione przez odpowiednie czynniki rządowe. Wydane zostały zarządzenia, które mają na celu objęcie siecią klubów całego przemysłu polskiego. Akcja ta znalazła pełne zrozumienie pracowników wszystkich gałęzi przemysłu a wynikiem jej było powstanie przy zakładach pracy dziesiątek i setek klubów techniki i racjonalizacji.

Zadania, cele i metody pracy klubów określają zarządzenia PKPG i regulamin klubów.

„Zasadą ogólną jest pogłębienie ruchu współzawodnictwa w dziedzinie wynalazczości i racjonalizacji oraz wzmożenie tego ruchu przez podniesienie wiedzy technicznej i popieranie postępu technicznego“.

„Zadaniem klubów jest:

a) Podniesienie wśród pracowników zakładu pracy ogólnego poziomu wiadomości technicznych i organizacyjnych.

b) Pobudzanie myśli twórczej i rozwijanie możliwości nowatorstwa u ogółu pracowników zakładu pracy.

c) Zwiększanie wartości zgłaszanych pomysłów wynalazczych i usprawniających“.

Zadania swoje spełnia klub przez urządzenie kursów, odczytów, pogadanek, wystaw, wycieczek i powiązanie swej pracy ze związkową pracą kulturalno - oświatową i organizacyjno-twórczą, przez udzielanie pomocy w opracowaniu pomysłów usprawnień tym, którzy nie są w stanie sami tego wykonać i przez nawiązanie współpracy ze zrzeszeniami technicznymi i instytucjami naukowymi i naukowo - badawczymi.

Klub Techniki i Racjonalizacji posiada autonomiczny zarząd, wybierany przez walne zgromadzenie członków. W zakładach pracy, posiadających ponad 500 pracowników, dyrekcja zakładu wyznacza tzw. przedstawiciela technicznego. Jest to wysoko wykwalifikowany technik czy inżynier, który reprezentuje wobec klubu kierownictwo zakładu, kieruje akcją udzielania porad i pomocy dla członków klubu.

Przemysł chemiczny w pełni docenia wagę zagadnienia racjonalizacji i rolę, jaką w jego rozwoju mają do odegrania kluby techniki i racjonalizacji.

Pierwszy klub, w przemyśle chemicznym, został założony w Zakładach Przemysłu Azotowego w Chorzowie w sierpniu 1949 r. W końcu roku 1949 było czynnych, w zakładach podległych C.Z.P. Chem., 48 klubów techniki i racjonalizacji. Dużą rolę przy organizowaniu klubów odegrało Stowarzyszenie Techników i In-

zynierów Przemysłu Chemicznego, które przyjęło na siebie obowiązek opieki technicznej nad klubami, przydzielając każdemu klubowi opiekuna z ramienia Stowarzyszenia.

Obecnie po reorganizacji przemysłu chemicznego i przejściu szeregu zakładów do innych jednostek organizacyjnych, ilość klubów wynosi 37. Jest to liczba stosunkowo duża biorąc pod uwagę fakt, że w przemyśle chemicznym, znajduje się szereg zakładów drobnych, o znikomym personelu technicznym, nie mających możliwości ani terenowych ani personalnych dla założenia klubów.

Prawie roczny okres pracy większości klubów pozwala na przeprowadzenie analizy ich działalności i określenie na podstawie błędów i osiągnięć dalszej linii rozwojowej.

Działalność klubów techniki i racjonalizacji określa sprawnie działanie i współdziałanie następujących czynników:

- a) Przedstawiciela technicznego.
- b) Rady Zakładowej.
- c) Dyrekcji Zakładu.
- d) Zarządu klubu
- e) Uświadomienia mas pracowniczych o znaczeniu idei racjonalizacji i wynalazczości pracowniczej.

Na podstawie samokrytyki zarządów klubów oraz inspekcji przeprowadzonych przez C. Z. P. Chem. można ocenić działalność klubów w przemyśle chemicznym.

Rola przedstawiciela technicznego nie jest należycie zrozumiana i doceniana zarówno przez samych przedstawicieli technicznych, jak i ogół pracowników. Stąd często przedstawiciel techniczny nie jest w możności udzielania porad fachowych, gdyż zainteresowani racjonalizatorzy poprostu nie zgłaszają się do niego. Jest to wina zarządu klubu i częściowo samych przedstawicieli, którzy nie prowadzą odpowiedniej akcji uświadamiającej o roli i znaczeniu przedstawiciela technicznego. A przecież od dobrze zrozumianej i należycie wykonywanej działalności przedstawiciela technicznego zależy w dużej mierze sprawne działanie całego klubu.

Regulamin klubów podaje, że klub powstaje z inicjatywy Rady Zakładowej, do której należy ogólny nadzór nad działalnością klubu. Należy niestety stwierdzić, że Rady Zakładowe nie bardzo rozumieją swoją rolę w działalności klubów. Nie doceniają doniosłości i celowości faktu powierzenia nadzoru nad klubami nie czynnikowi kierownictwa administracyjnego lecz organom Związków Zawodowych. Ma to na celu odciążenie pracy klubowej od całego balastu czynności administracyjnych i umożliwienie skierowania całego wysiłku na rozwiązywanie zagadnień technologicznych. Opieka Rady Zakładowej nie może ograniczać się do ponaglania załatwiania wniosków usprawniających, aczkolwiek to również ma duże znaczenie w akcji racjonalizatorskiej. Opieka rady zakładowej winna pójść w kierunku zapewnienia klubowi możliwości pracy, zainteresowania i zmobilizowania całej załogi do ruchu racjonalizacji.

Rady Zakładowe powinny wykorzystać cały aparat związkowy celem spopularyzowania zagadnień racjonalizacji w zakładach pracy i otoczenia specjalną opieką wyróżniających się racjonalizatorów.

Obowiązki kierownictwa zakładu pracy w stosunku do klubu określa zarządzenia PKPG z dnia 26. 10. 49. W myśl tegoż kierownictwo powinno dostarczyć klubowi odpowiedniego lokalu wraz z urządzeniem, pokryć wszelkie koszty administracyjne, zakupić konieczne pomoce techniczne jak przybory kreślarskie, przybory, zaopatrywać w książki i czasopisma techniczne i zapewnić ścisłą swoją współpracę z klubem.

Współpraca ta ma polegać na wspólnym ustalaniu programu prac klubu i wytyczeniu kierunku akcji racjonalizatorskiej w sensie dostosowania jej do potrzeb zakładu pracy.

Oceniając działalność kierownictwa zakładów pracy w ciągu ubiegłego roku, należy stwierdzić, że niestety nie była ona zadawalająca. Tylko nieliczne kluby posiadają własne lokale, nieliczne prenumeruje czasopisma techniczne, a zaledwie kilka posiada pomoce techniczne. Jest

to spowodowane w pewnej mierze trudnościami natury finansowej, gdyż przeważna część klubów powstała w IV kwartale 1949 r., a zatem zakłady nie były w stanie umieścić odpowiednich kwot w planie finansowo-gospodarczym na rok 1950. Sytuacja ta ulegnie znacznej poprawie w roku 1951. Jeżeli chodzi o współpracę techniczną, to kierownictwo zakładów, zaabsorbowane wysiłkami nad wykonaniem planów produkcyjnych i inwestycyjnych, niedocenia ważności zagadnienia racjonalizacji i zajmuje stanowisko raczej wyczekujące. Na tym odcinku zaznacza się jednak również poprawa. Kierownictwa zakładów zrozumiały, że bez pomocy własnych racjonalizatorów, nie będą w stanie sprostać większym zadaniom planu 6-letniego, gdyż jego wykonanie uwarunkowane jest postępowaniem technicznym w oparciu o ruch racjonalizatorski. Wraz ze zrozumieniem tego zagadnienia muszą jednak nastąpić konkretne czyny, polegające nie tylko na skrupulatnym wypełnianiu obowiązków, lecz na realizowaniu idei klubów techniki i racjonalizacji i nadaniu akcji usprawnień odpowiedniej dynamiki w samym zakładzie pracy.

Działalność zarządów klubów wykazała wiele braków i niedociągnięć.

Bezspornie jednym z najistotniejszych powodów niedomagań pracy klubu jest niedostateczne rozpowszechnienie wśród mas pracowniczek idei racjonalizacji i wynalazczości i zbyt luźne powiązanie klubu z załogą. Jest to wina rad zakładowych, dyrekcji zakładu, jak również zarządów klubów, które nie doceniły w pełni konieczności oparcia działalności klubów na jak najszerzej podstawie, na masach pracowniczych. Jest jasne, że nie można tego uczynić bez przeprowadzenia odpowiedniej akcji uświadamiającej. Stąd wniosek: naczelnym zadaniem klubu techniki i racjonalizacji jest krzewienie idei racjonalizacji i podkreślenie jej znaczenia zarówno dla samego racjonalizatora, jego współpracowników jak i dla całej gospodarki narodowej. Rozwiązaniu tego zadania należy poświęcić referaty, odczyty, dyskusje i powiązać wspólną akcją zarząd klubu, aktyw związkowy i partyjny. Obok strony politycznej należy stale pod-

kreślać stronę ekonomiczną ruchu racjonalizatorskiego i jego korzyści dla samych racjonalizatorów. Należy zaznaczyć, że korzyści to nie tylko nagroda pieniężna i dyplom uznania, lecz podniesienie się na wyższy poziom techniczny i możliwość awansu zawodowego i społecznego.

Zagadnienie tematyki usprawnień to sprawa ujęcia w ramy systematycznej i planowej akcji oddolnego ruchu racjonalizacji.

Jest to zagadnienie bardzo pilne i dlatego zarządy klubów wraz z kierownictwem zakładów muszą opracować tematykę usprawnień. Oznacza to jasne skonkretyzowanie tego, jakie problemy muszą być rozwiązywane w danym zakładzie. Tematykę należy uzgodnić z potrzebami planu 6-letniego, ułożyć ją wg ważności dla zakładu i zaplanować terminy realizacji. Teraz jest kolej na radę zakładową i organizację partyjną, które muszą podjąć tematy i rozpowieścić je pośród załogi, by nie było ani jednego pracownika, któremu te zagadnienia byłyby obce. Nie wystarcza to jednak, tematy powinny być w taki sposób spopularyzowane, tak przedstawione pracownikom zakładu, by cała załoga nimi żyła, by każdy pracownik, fizyczny czy umysłowy, uważał za swój obowiązek i punkt honoru przyczynić się, w miarę swych możliwości, do ich rozwiązania.

Jest jasne, że klub nie może zasklepić się tylko do swego zakładu lecz powinien nawiązać kontakt z klubami zakładów o podobnej technologii. Osobisty kontakt pomiędzy racjonalizatorami różnych zakładów pozwala z jednej strony na rozszerzenie wiadomości technicznych przez poznanie technologii innego zakładu i zaznajomienie się z jego osiągnięciami na polu racjonalizatorstwa. Z drugiej strony może zaoszczędzić wiele wysiłków na rozwiązywanie zagadnień, które w innych zakładach zostały już rozwiązane.

Wyższe uczelnie jak np. Politechnika w Gliwicach i we Wrocławiu, Akademia Górnicza w Krakowie, Uniwersytet M. Kopernika w Toruniu ofiarowują swoją pomoc i współpracę w rozwiązywaniu zadań racjonalizatorskich. Zarządy klubów techniki i racjonalizacji powinny

skwapliwie wykorzystać takie nastawienie wyższych zakładów naukowych w wyniku zmienionych warunków polityczno - społecznych. Żywy kontakt robotnika z naukowcem, powiązanie nauki polskiej z zakładami pracy przyczyni się w dużej mierze do postępu technicznego w przemyśle.

NOT i zgrupowane z nim organizacje techniczne, w przypadku przemysłu chemicznego — Stowarzyszenie Techników i Inżynierów Przemysłu Chemicznego w Polsce, jako jedno z najważniejszych zadań, mają na celu pomoc w akcji racjonalizatorstwa. Dotychczasowa łączność pomiędzy Stowarzyszeniem a klubami w przemyśle chemicznym jest bardzo luźna. Ścisła współpraca klubów techniki i racjonalizacji i Stowarzyszenia, organizacji o podobnym społecznym charakterze pracy, powinna dać doskonałe wyniki.

Stowarzyszenie, które uczyniło już pierwszy krok, przez współpracę przy organizowaniu klubów i przejęcie nad nimi opieki technicznej, powinno tej opiece nadać realne formy. Wyrazi się ona w postaci referatów, porad technicznych

i pomocy w opracowaniu pomysłów racjonalizatorskich, których nie tylko sam racjonalizator, ale również i klub nie jest w stanie rozwiązać.

Miniony okres pracy klubów należy uważać za okres organizacyjny, jego błędy i niedomagania za choroby wieku dziecięcego, po przezwyciężeniu których powstanie zdrowy i silny organizm, który może sprostać w pełni wszystkim zadaniom.

Stale rosnące uświadomienie, entuzjazm, z jakim klasa robotnicza realizuje zadania planu 6-letniego, stwarzają atmosferę, w której kluby techniki i racjonalizacji mogą rozwinąć na szeroką skalę zakrojoną działalność. Należy wierzyć, że władze związkowe, organizacje partyjne, kierownictwa zakładów na wszystkich szczeblach organizacyjnych nie zaniedbają niczego, ażeby kluby techniki i racjonalizacji stały się jak najszybciej tym, czym być powinny — ośrodkami postępu technicznego, które dadzą przemysłowi polskiemu tysiące ulepszeń i wynalazków i również tysiące, dziesiątki tysięcy wykwalifikowanych, wysuniętych pracowników.

*Centralny Zarząd
Przemysłu Chemicznego
komunikuje
że dnia 1.12.50 r.
wykonał
plan państwowy wartościowy
na rok 1950*

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Oznaczanie współczynników aktywności kwasu solnego w roztworach wodnych zawierających glukozę

W. Tomassi i H. Angerstein

Komunikat

Zgodnie z teorią Debye'a i Hückla możemy obliczyć współczynnik aktywności jonów elektrolitów silnych w roztworach rozcieńczonych według równania

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-Az^2\sqrt{\mu}}{1 + aB\sqrt{\mu}} - \log(1 + 0,001M_{sr} \nu m)$$

$$A = \frac{1,823 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} \quad B = \frac{50,49 \times 10^8}{(DT)^{1/2}}$$

Gdzie

$\gamma_{\pm}$ — średni współczynnik aktywności molarnej jonów

D — stała dielektryczna

T — temperatura bezwzględna

Z_i — wartościowość jonów substancji rozpuszczonej

μ — siła jonowa roztworu

a — przeciętna średnica jonów

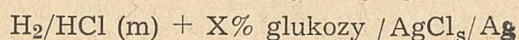
m — molarność substancji rozpuszczonej

M_{sr} — średni ciężar cząsteczkowy rozpuszczalnika

ν — liczba jonów utworzonych z cząsteczki substancji rozpuszczonej

Celem pracy było sprawdzenie, czy równanie to można stosować do roztworów zawierających dodatek nieelektrolitu o dużej cząsteczce; w tej pracy badano wpływ glukozy na aktywność kwasu solnego.

Współczynniki aktywności oznaczono z pomiarów siły elektromotorycznej ogniwa



m — molarność HCl

X wynosił 0, 5, 10, 25, 50% glukozy.

Pomiary prowadzono w $25^\circ C \pm 0,01$. Siłę elektromotoryczną mierzono z dokładnością do 0,02 mV. Wahania dla poszczególnych prób w czasie wielogodzinnych pomiarów były na ogół mniejsze niż 0,05 mV.

Przeprowadzono dwie serie pomiarów dla 0,1 i 0,05 m roztworów:

Wyniki

Moli HCl na 1000 g H ₂ O	% glukozy	SEM*) V
0,1	0	0,35298
	5	0,35193
	10	0,34979
	25	0,34417
	50	0,33219
0,05	0	0,38701
	5	0,38582
	10	0,38422

*) Siła elektromotoryczna, przeliczona dla ciśnienia wodoru równego 1 atm.

W czasie prowadzenia podanych wyżej pomiarów ukazała się praca J. P. Williamsa, S. B. Knighta, H. D. Crockforda¹⁾ na ten sam temat. Stwierdzono dobrą zgodność z wynikami pomiarów wyżej wymienionych autorów. Różnice wynoszą 0,3%, lub mniej. Wobec powyższego pracę przerwano.

Pracownia Pomiarów Elektrochemicznych
G. I. Ch. P.

Literatura:

J. A. M. Chem. Soc. **72**, 1277 (1950)

Witaminy i antywitaminy K

Zależność między budową a działaniem biologicznym

I. Chmielewska

Komunikat

Przeprowadzono analizę budowy związków, wykazujących działanie witaminy i antywitaminy K, oraz podano hipotezę struktury czynnych form obu grup związków. (Zestawienie tabl. 1).

Анализ структуры соединений, проявляющих реакции витамина и антивитамина К. Подана гипотеза структуры активных форм обеих групп соединений.

A discussion deals with the structure of the compounds of vitamin K and antivitamin K activity. The following hypothesis has been suggested: A hydroxyl-group of glucoside type is responsible for the activity of the compounds showing vitamin and antivitamin K activity. The structure of three condensed rings of „phenantren type“ is also requisite, the heterocyclic ring C being either six or five membered. The vitamin K activity is due to the presence of methylene group in 2 position of B ring, the replacement of this group by oxygen causes antivitamin activity. The structure proposed for the active compounds of vitamin and antivitamin K activity are given in tabl. 1.

Oprócz nielicznych wyjątków, wykazujących ilościowo wielokrotnie słabszą aktywność biologiczną, czynność związków o działaniu witaminy K uwarunkowana jest obecnością w cząsteczce już gotowego układu 2.metylo.1.4.naftochinonowego, względnie ugrupowania, mogącego łatwo przejść w ten układ w warunkach biologicznych.

Zagadnienie budowy czynników antyprotrombinowych jest bardziej skomplikowane: obok grupy pochodnych 2.4.dwuketochromanu (4.hydroksykumaryny), stwierdzono czynność i innego typu związków, a mianowicie pochodnych indandionu.¹⁾ (którym ostatnio przypisuje się działanie anti-P, a nie anti-K), oraz pochodnych 2.hydroksy.1.4.naftochinonu.²⁾

Według poglądu Meunier^{2a)} warunkiem koniecznym dla działania anti-K jest obecność ugrupowania —C—C=C— (I) w czą-



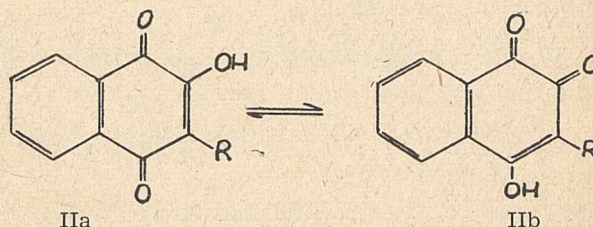
steczce. Badania Smitha,³⁾ wykazujące brak czynności antyprotrombinowej pochodnych ftio-kolu, zawierających grupę NH w łańcuchu bocznym, podważyły nieco ten pogląd; stało się jasne, że należy dokładniej sprecyzować charakter R i że samo ugrupowanie 1.keto.3.enolu nie jest warunkiem wystarczającym.

Stwierdzona przez nas czynność antyprotrombinowa⁴⁾ opisanego po raz pierwszy przez Zau gg a⁵⁾ 2.hydroksy.3/α.fenilo. β.acetylo/etylo.1.4.naftochinonu i jego pochodnych po-

zwoliła na dokładniejsze sprecyzowanie chemizmu działania antyprotrombinowego. Wyrażona przez nas i potwierdzona w wyniku badań hipoteza stanowi dalsze rozwinięcie hipotezy Meunier. Jest ona próbą ustalenia, jakim warunkom powinno odpowiadać R, aby układ I był zdolny do wytworzenia cyklowego ketalu o budowie α. β.dwuhydro. α.hydroksypyranu (lub furanu), którego grupa hydroksylowa o charakterze zbliżonym do wodorotleni glukozydowego jest według naszej hipotezy grupą czynną związków antyprotrombinowych.⁴⁾

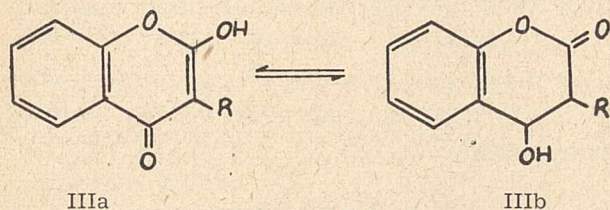
Przy porównaniu wzorów budowy substancji czynnych zarówno grupy 2.4. dwuketochromanu, jak i 2. hydroksy. 1.4. naftochinonu nasuwa się jeszcze ściślejsza ich analogia. Podstawowym podobieństwem obu układów jest zdolność do przegrupowań tautomerycznych. Łatwość przejścia od struktury p. chinonu do o. chinonu i odwrotnie została bezspornie stwierdzona przez Hookera,⁶⁾ Fiesera,⁷⁾ Ettlingera⁸⁾ dla 2.hydroksy.1.-4.naftochinonu i szeregu jego pochodnych, podstawionych w położeniu 3.

Rys. 1



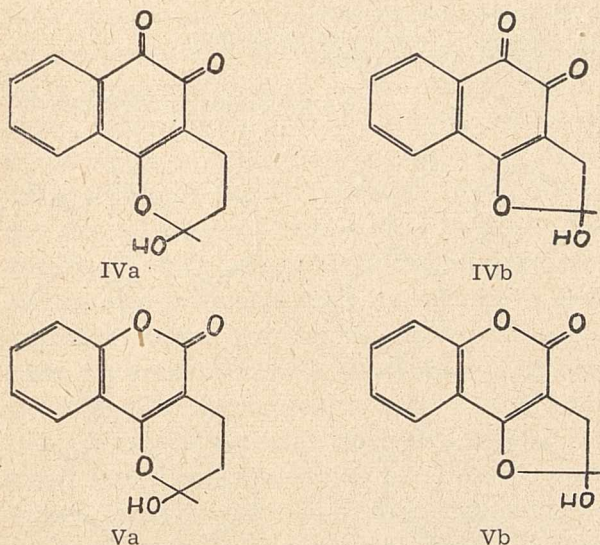
Zdolność do tautomerii kumaryno-chromowej 2.4.dwuoksochromanu wykazały zarówno badania Arndta,⁹⁾ jak i Macierewicza¹⁰⁾

Rys. 2



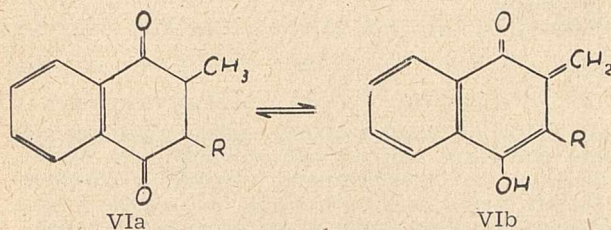
Jeżeli w łańcuchu R występuje w położeniu 2 lub 3 grupa karbonylowa, możliwe jest wytworzenie z obu form a i b zarówno II, jak i III cyklowego ketalu o budowie α,β . dwuhydro. α . hydroksy (alkoksy)-pyranu (lub furanu). Z form b powstaną wtedy układy IVa, IVb, oraz Va, Vb, posiadające podobny „fenantrenowy” kształt cząsteczki.

Rys. 3



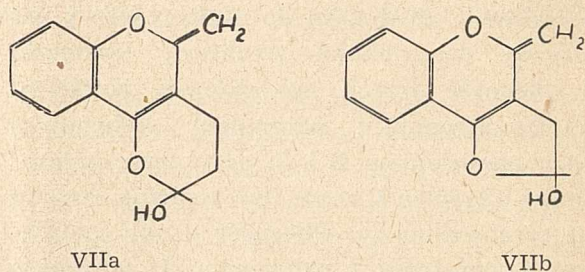
Tautomeria o. i p.chinoidowa możliwa jest również dla pochodnych 1.4. naftochinonu, zawierających grupę metylową w położeniu 2, zwłaszcza, jeżeli w położeniu 3 znajduje się łańcuch, sprzyjający tego rodzaju przemianie.

Rys. 4



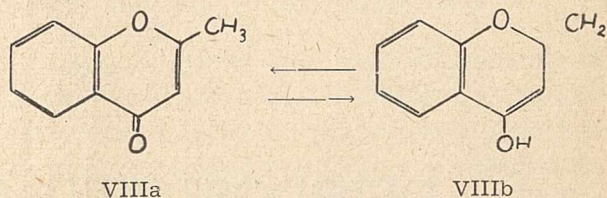
Znana jest łatwość przyłączania łańcucha bocznego w położeniu 3 do 2.metylo.1.4.naftochinonu (witaminy K₃), w witaminach naturalnych łańcuch taki, zawierający wiązanie podwójne między węglami 2 i 3 jest już gotowy. Jeżeli przyjmujemy możliwość oksydacji w obrębie tych łańcuchów in vivo z wytworzeniem grupy karbonylowej przy węglu 2 lub 3, forma VIb zdolna będzie do utworzenia ketalu o szkieletcie budowy (wzór VIIa i VIIb), zbliżonym do struktury związków o działaniu anti-K (wzory IVa, IVb, Va, Vb).

Rys. 5



We wszystkich tych połączeniach czynną grupą układu pozostaje ketalowa grupa wodorotlenowa, zaś zasadniczą różnicą budowy jest obecność we wzorach IV i V ugrupowania C=O, we wzorach VII ugrupowania C=CH₂. Dlatego też należałoby przyjąć, że pierwsze z nich jest powodem czynności antywitaminowej, drugie — witaminowej. Jeżeli hipoteza ta jest słuszna, czynność witaminy K powinny posiadać pochodne 2.metylochromonu, dla którego

Rys. 6



możliwa jest następująca tautomeria:

Jego 3. podstawione pochodne, zawierające w położeniu 2 lub 3 łańcucha grupę karbonylową już gotową lub mogącą powstać w warunkach biologicznych, powinny być zdolne do utworzenia układów IXa i IXb o strukturze zbliżonej do wyżej podanych form czynnej witaminy K (VIIa i VIIb).

Изучено перемещение теплоты и разложение тем пературы в небольшой колонне флуидизации, в которой раздробленное плотное тело завешено в струе воздуха направленной вверх.

Верхняя часть колонны нагревалась электричеством, нижняя часть охлаждалась водой.

Доказано, что коэффициенты теплоты а также перемещение теплоты в флуидальной системе увеличивается:

1. с увеличением массы пыли в колонне,
2. с увеличением диаметра зерна,
3. с увеличением скорости перемещения воздуха.

Полученные результаты выясняют механизм движения пыли и наблюдения, какие были сделаны над системой.

The heat transfer characteristics and the temperature distribution have been studied in a small fluidized powder unit on which various finely divided solids were suspended in an upwardly flowing air stream. The upper portion of the fluidization unit was electrically heated and the lower portion was water-cooled. It was found, that in general both the heat transfer coefficients and the transfer of heat within the fluidized bed increased with:

- 1) increasing quantity of solid within the unit,
- 2) increasing particle size in the range: 0,04 to 0,21 mm,
- 3) increasing velocity.

For particles of different density but of the same average size it was found that comparable heat transfer properties were obtained by using superficial air velocities proportional to the density of the solid. Temperature measurements made of a given cross section, perpendicular to the direction of gas flow showed large differences. On the basis of these measurements it is concluded, that the flow pattern of the solid is largely upward in the center and downward near the wall. Such a flow pattern explains the observed heat transfer phenomena.

1) Wstęp

Fluidyzacją nazywamy specjalny proces technologiczny pomiędzy ciałem stałym i płynem (gazem lub cieczą). W zasadzie polega ona na zawieszeniu drobno zmielonego ciała stałego w płynącym do góry strumieniu płynu. Stosując odpowiednie wymiary ziarna i właściwą szybkość gazu, (głównie interesuje nas fluidyzacja z gazem), można otrzymać niespodziewanie wysokie stężenia ciała stałego w strefie fluidalnej. W tych warunkach można stwierdzić intensywne mieszanie ciała stałego, co w połączeniu z bardzo rozwiniętą powierzchnią tego ciała stwarza doskonałe warunki dla przenoszenia ciepła i przenoszenia masy. Dzięki szybkiej cyrkulacji ziarenek można otrzymać warunki stałej temperatury w całej strefie reakcyjnej, chociaż wydzielanie i pochłanianie ciepła może zachodzić w sposób bardzo nieregularny. Czyni to proces fluidyzacji bardzo obiecującym dla reakcji chemicznych połączonych z dużymi efektami cieplnymi. Poza tym układ fluidalny posiada niektóre własności cieczy, a więc pył może przepływać, wywiera ciśnienie hydrostatyczne, co pozwala na szybkie usunięcie ciała stałego i zastąpienie go przez nowy materiał w strefie reakcyjnej. Jest to ważne w tych przypadkach, gdy pył grający rolę katalizatora traci szybko aktywność i musi być często regenerowany.

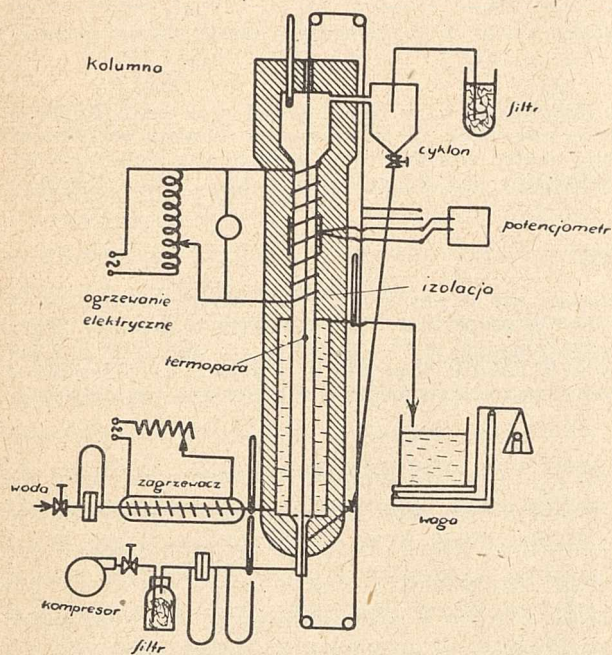
Bardziej szczegółowo omówione były zalety technologiczne procesu fluidyzacji w publika-

cji (1). Tam też omówiono obecne zastosowanie przemysłowe tego procesu, oraz dotychczasową literaturę, która obejmuje badania samego procesu fluidyzacji, a także opisy instalacji półtechnicznych i przemysłowych. W innej publikacji (2) wykazane były: doświadczalnie stwierdzone analogie między układem fluidalnym i cieczą wrzącą, zależność stężenia pyłu i oporów przepływu od ważniejszych parametrów, oraz warunki uzyskania ruchu pyłu. Wreszcie publikacja (3) obejmowała badania współczynników przenoszenia ciepła i rozkładu temperatur w układzie fluidalnym, w warunkach jednostajnego doprowadzenia ciepła z całej powierzchni grzejnej. W przypadku ogrzewania tylko części układu stwierdzono zależność własności cieplnych układu fluidalnego od niektórych parametrów. System ogrzewania układu nie pozwalał jednak zorientować się, jak intensywny jest wpływ tych parametrów.

Celem tej pracy było bardziej dokładne wykazanie wpływu takich parametrów, jak: wymiar ziarna, stężenie pyłu, szybkość gazu i masa pyłu na rozkład temperatur w układzie fluidalnym i na wartości współczynników przenoszenia ciepła między ścianką i „fazą” fluidalną. Uzyskano pewne wyniki dzięki aparaturze, w której celowo stworzono warunki utrudniające osiągnięcie jednostajnej temperatury układu fluidalnego. Zastosowano mianowicie ogrzewanie górnej i chłodzenie dolnej części układu.

2) Aparatura

Rura ze szkła trudnotopliwego o średnicy 27/30 mm i o wysokości 114 cm stanowiła kolumnę fluidyzacyjną (fig. 1). U góry kolumna



Rys. 1

rozszerzała się, aby zapobiec porywaniu pyłu przez gaz odpływający z układu fluidalnego znajdującego się wewnątrz kolumny. Gaz odlotowy przepływał następnie przez cyklon i filtr pyłowy, po czym był wypuszczany do atmosfery. Pył zatrzymany w cyklonie mógł się przesypywać przez specjalny przewód z powrotem do dolnej części kolumny fluidyzacyjnej. Jako gaz fluidyzujący stosowano powietrze, które z kompresora przechodziło przez filtr (odolnawiacz), rtęciowy regulator ciśnień, zwężkę pomiarową i dopływało do kolumny przez dno dziurkowane. Na długości 60 cm dolnej części kolumny zainstalowana została chłodnica wodna w postaci koncentrycznej rury szklanej o średnicy 47/51 mm. Górna część kolumny o wysokości 54 cm była ogrzewana elektrycznie przy pomocy konstantanowej spirali (opór 12 Ohmów), nawiniętej na cienką warstwę azbestu pokrywającego górną część kolumny. Pod tą warstwą azbestu, na wysokości 88 cm od dna kolumny, umieszczony został pierścień miedziany o wysokości 5 cm, dla wyrównania lokalnych różnic temperatur. Między

tym pierścieniem a ścianką kolumny zainstalowano termoparę (chromel-alumel). W celu uniknięcia strat ciepłych górną ogrzewaną część kolumny pokryto warstwą izolacji magnetyzowej o grubości 10 cm. Płaszcz wodny był natomiast osłonięty warstwą papieru karbowanego tej samej 10 centymetrowej grubości. Przepływ wody chłodzącej dolną część kolumny określano przy pomocy zwężki pomiarowej, a także przez ważenie wody, która opuściła aparat w określonym czasie. Na przewodzie doprowadzającym wodę umieszczono grzejnik elektryczny w celu dogrzania wody do temperatury, równej temperaturze powietrza wchodzącego do kolumny. Temperatury wody dopływającej i odpływającej z chłodnicy mierzono przy pomocy odpowiednio zainstalowanych zwykłych termometrów. Wzdłuż osi kolumny napięto cienką termoparę (chromel-alumel) w ten sposób, że jeden z drutów wychodził na zewnątrz na szczycie, drugi u dołu kolumny. Dzięki temu, przy pomocy bloczków, gorące spojenie termopary mogło być szybko przesuwane na dowolne wysokości w kolumnie. Siła elektromotoryczna termopary była odczytywana przy pomocy precyzyjnego potencjometru (Northrup Leeds). Moc prądu grzejnego była jednakowa we wszystkich pomiarach (stały dopływ ciepła) i odpowiadała napięciu 36,5 V (3 Amp.) uzyskanym przy pomocy autotransformatora obrotowego.

Dzięki zaopatrzeniu w urządzenia pomiarowe opisana aparatura pozwoliła określić dopływ ciepła od ścianki do pyłu w górnej części kolumny, odpływ ciepła od pyłu do chłodnicy w części dolnej, rozkład temperatur w układzie fluidalnym, oraz współczynniki przenoszenia ciepła od ścianki do pyłu na określonej wysokości. Taki zespół wyników pozwolił z kolei wysnuć pewne wnioski na temat mechanizmu ruchu pyłu i sposobu przenoszenia ciepła w procesie fluidyzacji.

3) Wyniki pomiaru temperatur

W pomiarach tej pracy jako pył stosowano glinę katalityczną oraz węgiel drzewny i tlenek żelaza, rozsiane przy pomocy sit Tylera na kilka frakcji. Przy pomocy przesuwanej termopary oznaczono temperaturę „fazy” fluidalnej w

zależności od: wysokości od dna kolumny i od innych parametrów jak: masa pyłu, wielkość ziarna, szybkość przepływu powietrza i ciężar właściwy pyłu. Wyniki pomiarów przedstawia tabl. 1 i tabl. 2. W tabelkach tych H — oznacza wysokość w cm, V — przepływ powietrza zimnego w litrach/min., d — zakres średnic ziarna pyłu w mm, m — masa pyłu w gramach.

Otrzymane wyniki można przedstawić w formie wykazującej wpływ różnych parametrów na rozkład temperatur.

- a) Wpływ masy pyłu — przedstawia fig. 2 w postaci krzywych temperatur dla 50, 100, 150 g gliny o średnicy ziarn 0,053/0,074

mm i przy przepływie powietrza zimnego: 12,5 litra/min. Wyniki wskazują wyraźnie, że przy zwiększeniu masy pyłu temperatura w całym układzie dąży do wyrównania.

Inaczej — w miarę wzrostu masy pyłu temperatura w górnej części kolumny zaczyna się obniżać, a w dolnej części podwyższać, dążąc w ten sposób do wspólnej wartości.

- b) Wpływ wymiaru ziarna — przedstawia fig. 3. Wyniki odnoszą się do 100 g gliny, przy przepływie powietrza 12,5 l min. i różnych zakresach średnicy ziarna pyłu. Krzywa (1) odnosi się do przepływu

Tablica 1

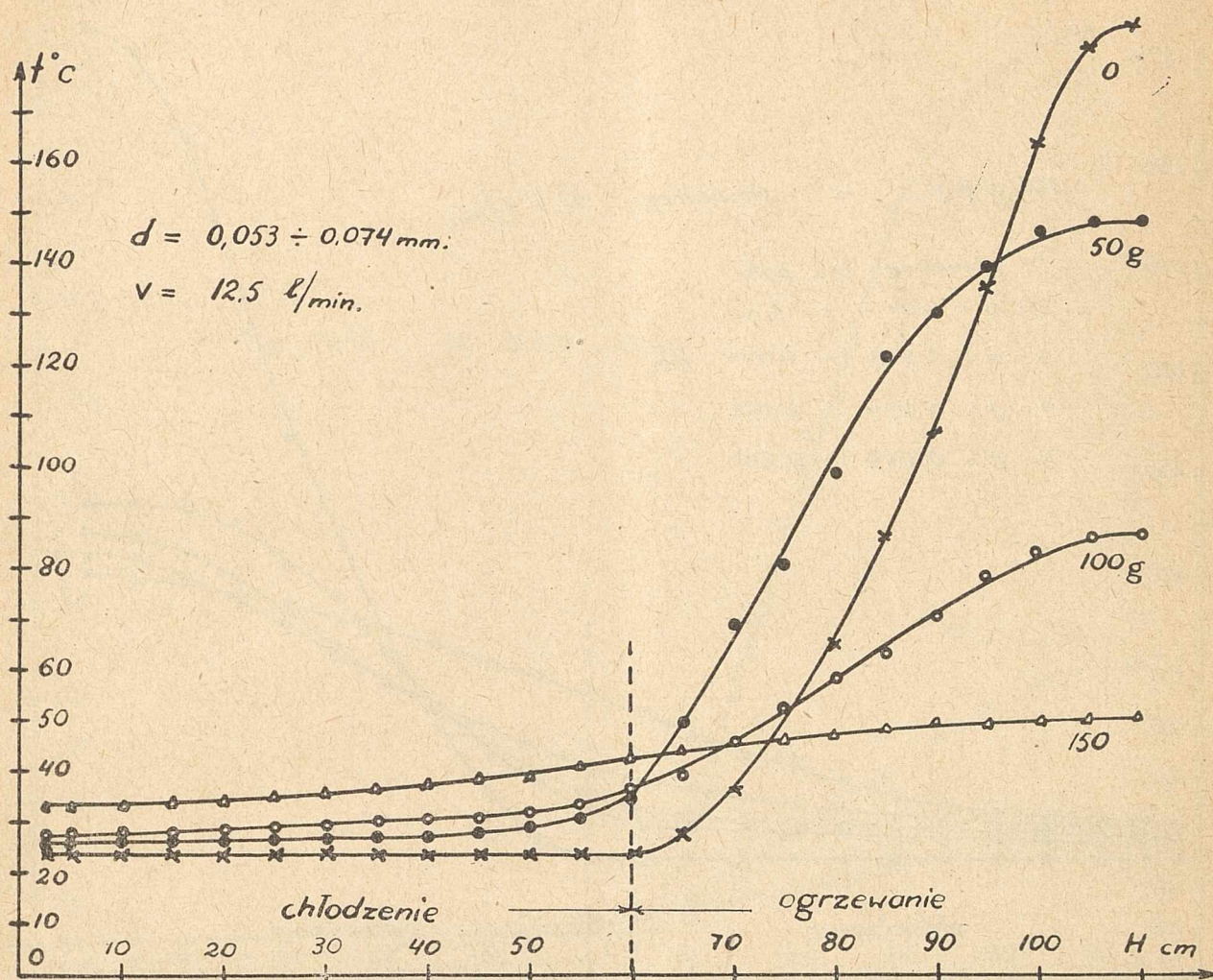
H cm wysokość	V — Przepływ powietrza 12,5 l/min							
	Powietrze bez pyłu	G l i n a						
		d = 0,053 ÷ 0,074 mm				0,044/53	0,074/0,149	0,149/0,210
		m = 50	100	150	200	100 g	100 g	100 g
		Temperatura pyłu w °C						
0,5	24,2	26,0	27,6	33,6	38,1	27,3	30,4	31,2
5	24,2	26,0	27,6	33,6	35,1	27,3	30,6	31,2
10	24,2	26,3	27,6	33,6	35,1	27,3	30,6	31,2
15	24,2	26,5	27,6	34,1	35,1	27,3	30,9	31,6
20	24,2	26,5	28,4	34,6	35,3	27,5	31,2	32,9
25	24,2	26,5	28,7	35,1	35,6	27,8	33,1	34,9
30	24,2	26,5	29,4	36,0	36,0	28,1	33,0	36,0
35	24,2	26,5	29,8	36,0	36,7	29,0	34,0	39,2
40	24,2	26,8	30,8	37,8	28,0	29,5	35,0	43,3
45	24,2	27,2	31,1	38,6	39,4	29,5	37,0	44,5
50	24,2	29,4	32,3	39,5	40,9	30,0	38,4	48,6
55	24,2	30,4	33,5	41,6	42,8	30,5	39,6	52,8
60	24,2	34,5	36,4	43,2	43,8	33,7	40,6	57,3
65	27,3	50,3	39,8	44,7	45,6	38,6	46,0	59,8
70	36,9	69,8	45,8	45,7	47,9	44,1	50,3	62,5
75	51,5	81,3	53,5	47,2	49,3	50,2	54,3	66,1
80	66,6	99,3	59,0	47,6	50,1	65,0	58,0	68,5
85	87,9	122,8	64,2	48,8	51,3	75,4	64,3	70,2
90	107,4	131,5	71,7	50,6	51,6	81,4	69,8	74,2
95	136,4	139,8	79,2	50,1	51,5	89,7	73,3	74,8
100	165,5	147,6	83,8	50,4	52,6	92,8	79,8	77,8
105	184,8	148,8	86,8	51,2	52,6	93,2	83,5	79,4
110	189,6	148,8	87,2	51,8	52,6	93,4	82,8	80,6

T a b l i c a 2

H cm wyso- kość	G l i n a				Węgiel	Tlenek żelaza		Pow.
	V = 8,77 l/m	15,7	12,5	15,7	12,5	15,7	23,9	15,7
	m = 100 g	100 g	50 g	150 g	50 g	150 g	100 g	pow.
	d = 0,053/ 0,074	0,053/0,074	0,053/0,074	0,074/0,149	0,053/0,074	0,074/0,149	0,074/0,149	bez pyłu
Temperatura pyłu w °C								
2,5	26,3	31,8	26,0	33,5	32,2	31,1	28,5	24,2
5	26,3	31,9	26,0	33,5	32,2	31,1	28,5	24,2
10	26,3	32,0	26,3	33,5	32,2	31,1	28,5	24,2
15	26,3	32,0	26,5	33,5	32,8	31,1	28,8	24,2
20	26,3	32,3	26,5	33,7	33,1	31,1	29,0	24,2
25	26,3	32,5	26,5	34,0	34,1	31,1	29,3	24,2
30	26,3	32,8	26,5	34,7	35,1	31,1	29,3	24,2
35	26,3	33,0	26,5	35,4	36,7	31,1	29,8	24,2
40	26,5	33,2	26,8	35,9	38,7	31,1	30,2	24,2
45	26,3	33,7	27,2	37,4	41,1	31,1	30,2	24,2
50	26,8	35,4	29,4	38,4	44,5	31,1	31,2	24,2
55	28,0	36,2	30,4	40,5	48,2	31,6	32,9	24,2
60	31,2	37,2	34,5	42,0	50,1	32,1	34,9	24,2
65	50,0	38,9	50,3	43,0	53,5	34,2	40,7	27,1
70	82,1	40,1	69,8	44,8	58,6	36,9	44,5	38,8
75	114,6	42,2	81,3	46,3	61,5	44,6	49,7	51,5
80	140,1	44,6	99,3	47,5	53,7	52,3	85,0	63,4
85	179,7	47,1	122,8	48,5	64,7	66,0	89,6	82,9
90	197,6	48,8	131,5	50,2	68,5	74,5	65,2	97,9
95	217,1	51,9	139,8	51,7	70,0	83,5	68,3	119,4
100	228,1	52,1	147,6	52,0	71,1	105,5	72,2	140,9
105	233,1	52,5	148,8	52,5	73,6	120,0	77,9	158,9
110	213,1	82,5	148,8	52,1	73,0	118,0	78,1	189,4

powietrza bez pyłu. Krzywa (2) do ziarna o wymiarach (0,044/0,053) mm, (3) — (0,053/0,074) mm, (4) — (0,074/0,149) mm, wreszcie krzywa (5) do ziaren o wymiarach (0,149/0,210) mm. Wyniki te wskazują, że przy zwiększaniu średnicy ziarna, temperatura w układzie fluidalnym dąży do wyrównania. Jest to nieco nieoczekiwane, gdyż raczej przy pyłe drobniejszym, mającym lepiej rozwiniętą powierzchnię, można spodziewać się było lepszego przenoszenia ciepła, a stąd lepszego wyrównania temperatury.

- c) Wpływ szybkości gazu na rozkład temperatur przedstawia fig. 4, przez porównanie wyników pomiarów dla 100 g gliny o wymiarach ziaren (0,053/0,074) mm i przy przepływach powietrza 8,77 l/min. 12,5 oraz 15,7 l/min. (liczonych na powietrze o temperaturze pokojowej i o ciśnieniu normalnym). Z porównania krzywych widoczne jest, że podwyższenie szybkości przepływu gazu sprzyja wyrównywaniu się temperatur.
- d) Wpływ ciężaru właściwego pyłu ilustrują fig. 5, 6, 7. Fig. 5 ilustruje wyniki pomiarów dla 50 g gliny i 50 g węgla drzewnego o średnicy ziarna (0,053/0,074) mm i przy przepływie powietrza 12,5 l/min.



Rys. 2

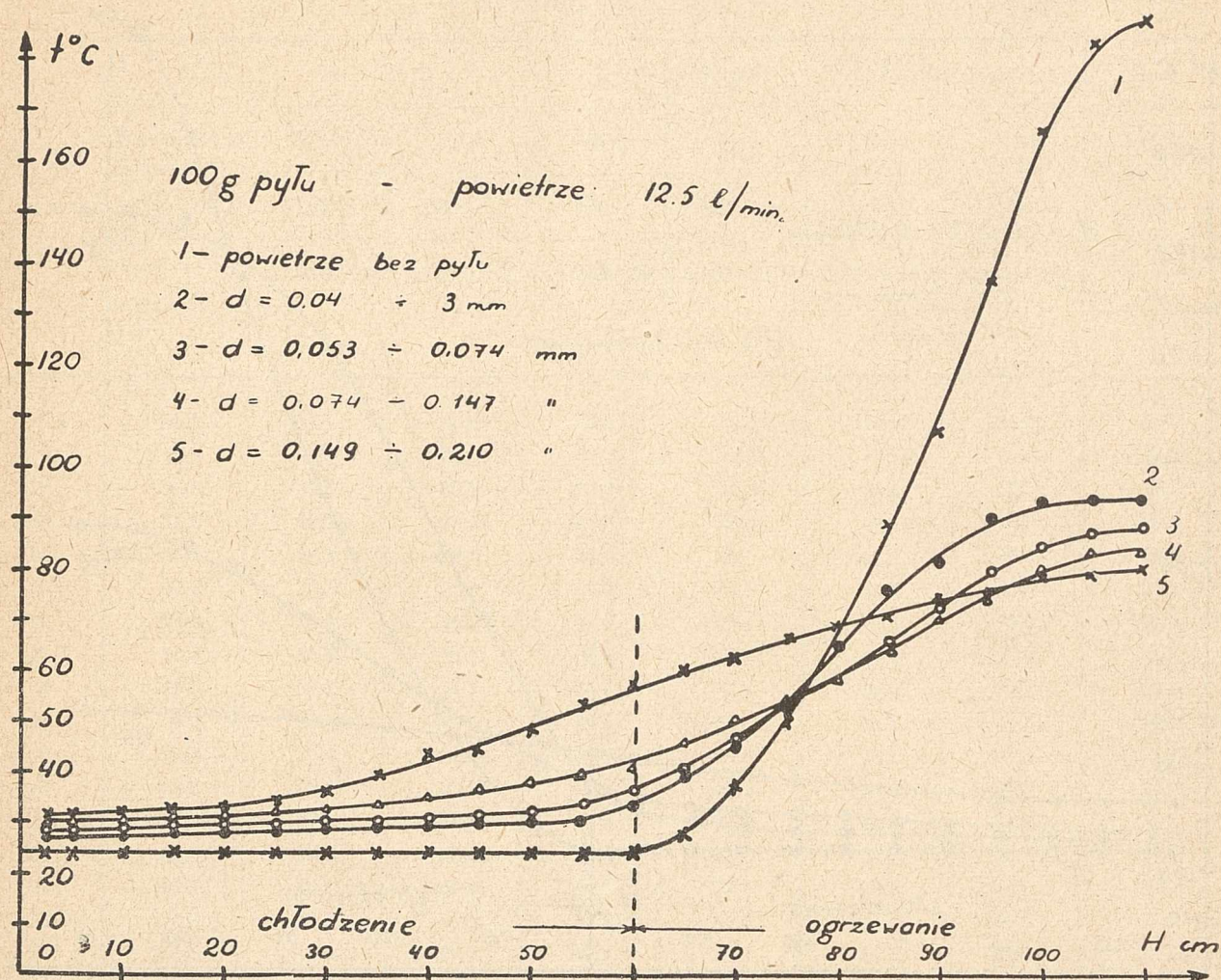
Fig. 6 przedstawia wyniki pomiarów temperatur dla 150 g gliny i tlenku żelaza (Fe_2O_3), o ziarnach (0,074—0,149) mm przy przepływie powietrza 15,7 l/min. Wreszcie fig. 7 przedstawia porównanie temperatur 100 g gliny o średnicy ziaren (0,074—0,149) mm, ciężarze właściwym 1,94 g/cm³ i przepływie powietrza 12,5 l/min, z temperaturami dla 100 g tlenku żelaza o wymiarze ziaren (0,074—0,149) mm, ciężarze właściwym 3,71 g/cm³ i przepływie powietrza $(12,5 \cdot 3,71) = 23,9 \text{ l/min}$. A więc w warunkach, gdy szybkości przepływu powietrza były w tym samym stosunku, co ciężary właściwe ciał stałych. Wyniki fig. 5, 6 wskazują wyraźnie, że im mniejszy ciężar właściwy pyłu, tym lepsze wyrównanie temperatur w układzie fluidalnym. Natomiast fig. 7 wskazuje, że gdy stosunki przepływów gazów są równe stosunkowi ciężarów

właściwych ciał stałych, rozkłady temperatur są w obu przypadkach bardzo podobne.

Należy jednak zrobić zastrzeżenie, że ziarna obu materiałów winny mieć kształt podobny (np. kulisty). Nie można natomiast spodziewać się podobieństwa przebiegu temperatur, gdy jeden z materiałów będzie ostroziarnisty, a drugi będzie miał ziarna kuliste.

4) Współczynniki cieplne

Pomiary temperatur i przepływu powietrza oraz wody chłodzącej pozwalają ułożyć bilanse cieplne kolumny i obliczyć współczynniki przenoszenia ciepła. Znając temperaturę powietrza opuszczającego kolumnę i jego przepływ, można obliczyć ciepło doprowadzone z powietrzem

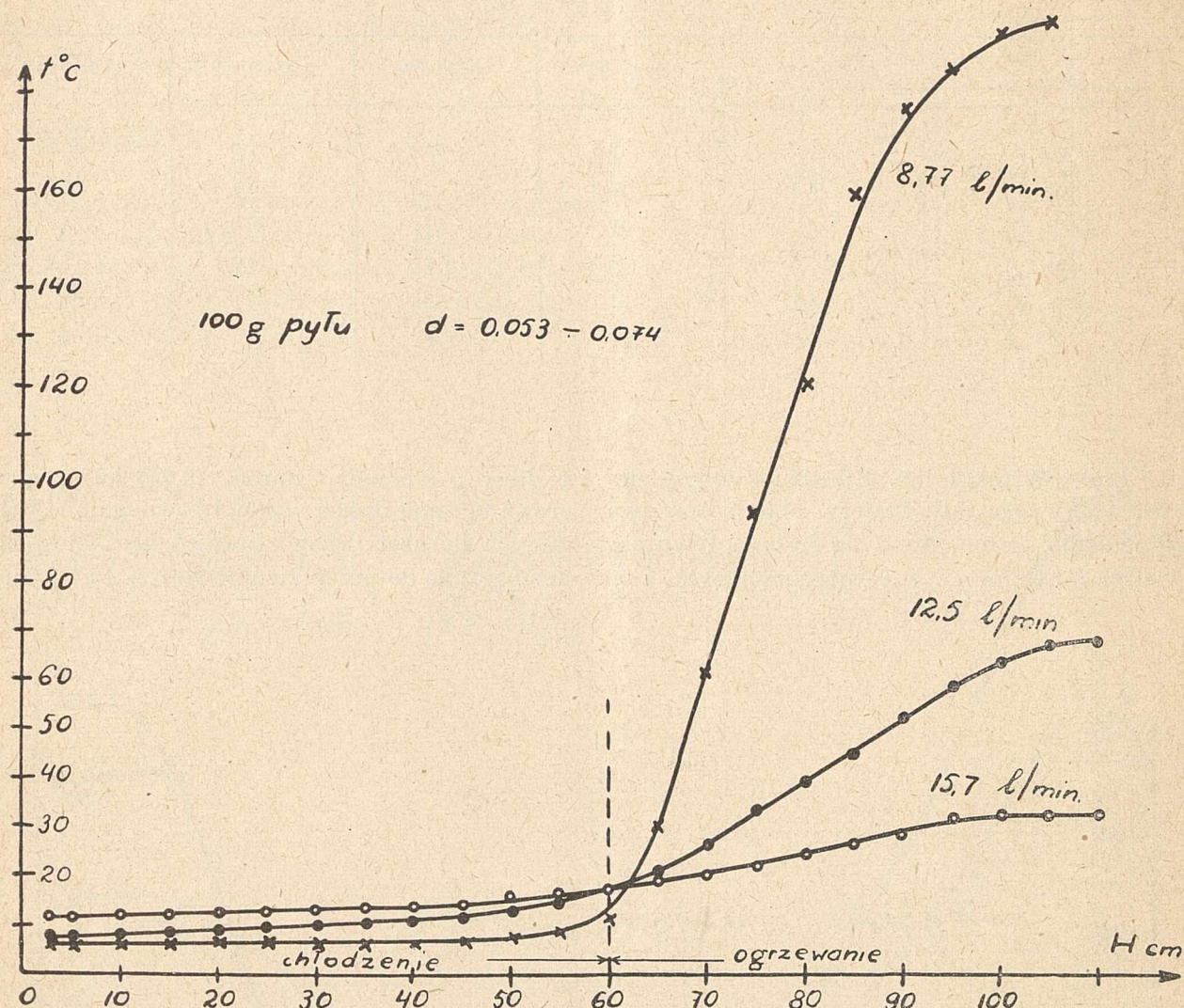


Rys. 3

~g. W ten sam sposób można określić ciepło odprowadzone z wodą q_w . Suma tych wartości $b = q_g + q_w$ jest równa ciepłu pobranemu przez pył w grzejnej części kolumny. Ponieważ spirala grzejna była nawinięta bardzo regularnie na górnym odcinku kolumny, stąd ciepło oddane pyłowi przez jednostkę powierzchni było jednakowe w każdym miejscu tej części aparatu. Znając temperaturę ścianki t_s , temperaturę pyłu na osi kolumny, na wysokości $H = 88 \text{ cm}$ (t), możemy obliczyć z różnicy $(t_s - t)$ i powierzchni grzejnej ($A = 0,034 \text{ m}^2$), lokalne współczynniki przenoszenia ciepła przez ściankę i pył: $h_{s,p} = q / 0,034 \cdot (t_s - t)$.

Uwzględniając przewodnictwo szkła trudno-topliwego, otrzymamy współczynnik przenoszenia ciepła od ścianki do pyłu $(1/h_{s,p} - 1/660)$. W ten sam sposób możemy obliczyć sumaryczne współczynniki w chłodzonej części kolumny. Określamy mianowicie różnice temperatur między pyłem a wodą na obu końcach chłodzonej części kolumny. Stąd można obliczyć średnią (logarytmiczną) różnicę temperatur Δt . Powierzchnia chłodząca wynosiła: $A = 0,048 \text{ m}^2$, stąd współczynnik sumaryczny $U = q_w / \Delta t \cdot 0,048$. Wyniki takich obliczeń podane są w następujących tabelkach: (3, 4, 5; 6).

Wpływ masy pyłu na bilans cieplny i na współczynniki przenoszenia ciepła przedstawia tab. 3. Wyniki odnoszą się do przepływu powietrza 12,5 l/min. i gliny o średnicy ziaren (0,053—



Rys. 4

Tablica 3

m	0	50	100	150	200
q_w	—	30	52,5	60,2	59,2
q_g	38,3	28,8	14,7	5,7	6,1
$(t_s - t)$	215	120	93	23	18,3
Δt	—	14	8,3	12,4	14
h	5,3	14	20,6	8,7	100
U	—	140	120	91	78

Tab. 4 przedstawia wpływ wymiaru ziaren pyłu przez porównanie wyników przy przepływie powietrza 12,5 l/min. i 100 g gliny o średnicach ziaren: (0,043/0,053) mm (0,053/0,074), (0,074/0,149), oraz (0,149/0,210) mm. Poza tym dla porównania podane tam też są wyniki dla przepływu powietrza bez pyłu. Wpływ szybkości przepływu gazu przez układ fluidalny na bilans cieplny i współczynniki cieplne przedstawia tab. 5. Odnosi się ona do 100 g gliny o średnicy ziaren (0,053/0,074) mm i szybkości przepływu powietrza: 8,77 l/min., 12,5 l/min, oraz

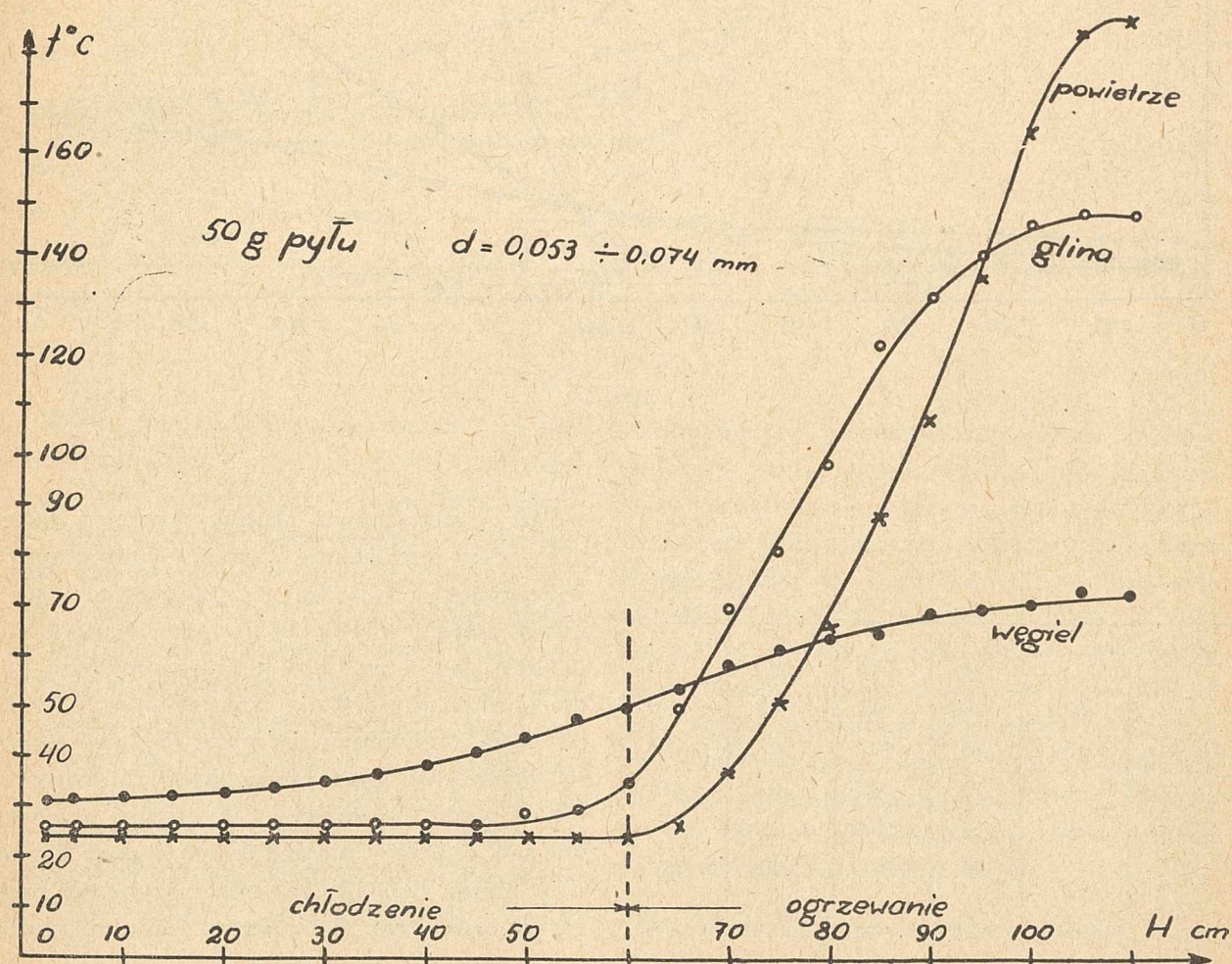
0,074) mm przy zmiennych jej masach: 0 (powietrze bez pyłu) 50 g, 100, 150, 200 g.

T a b l i c a 4

d_{mm}	powietrze	0,043/0,053	0,053/0,074	0,074/0,149	0,149/0,210
q_w	—	38,5	52,5	51,0	53,8
q_g	38,2	16,0	14,7	13,9	13,8
$(t_s - t)$	215	79	93	86,0	35,7
Δt	—	4,7	8,3	11,3	15,8
h	5,3	21	22	23	63
U	—	250	120	85	65

15,7 l/min. Wreszcie tab. 6 ilustruje wpływ ciężaru właściwego ciała stałego. Podaje ona dwa porównania. Jedno odnosi się do przepływu powietrza (12,5 l/min.), w nieobecności pyłu, z 50

g gliny o średnicy ziaren (0,053/0,074) mm, oraz z tą samą ilością węgla drzewnego o takich samych ziarnach. Drugie porównanie odnosi się analogicznie do przepływu powietrza 15,7 l/min.



Rys. 5

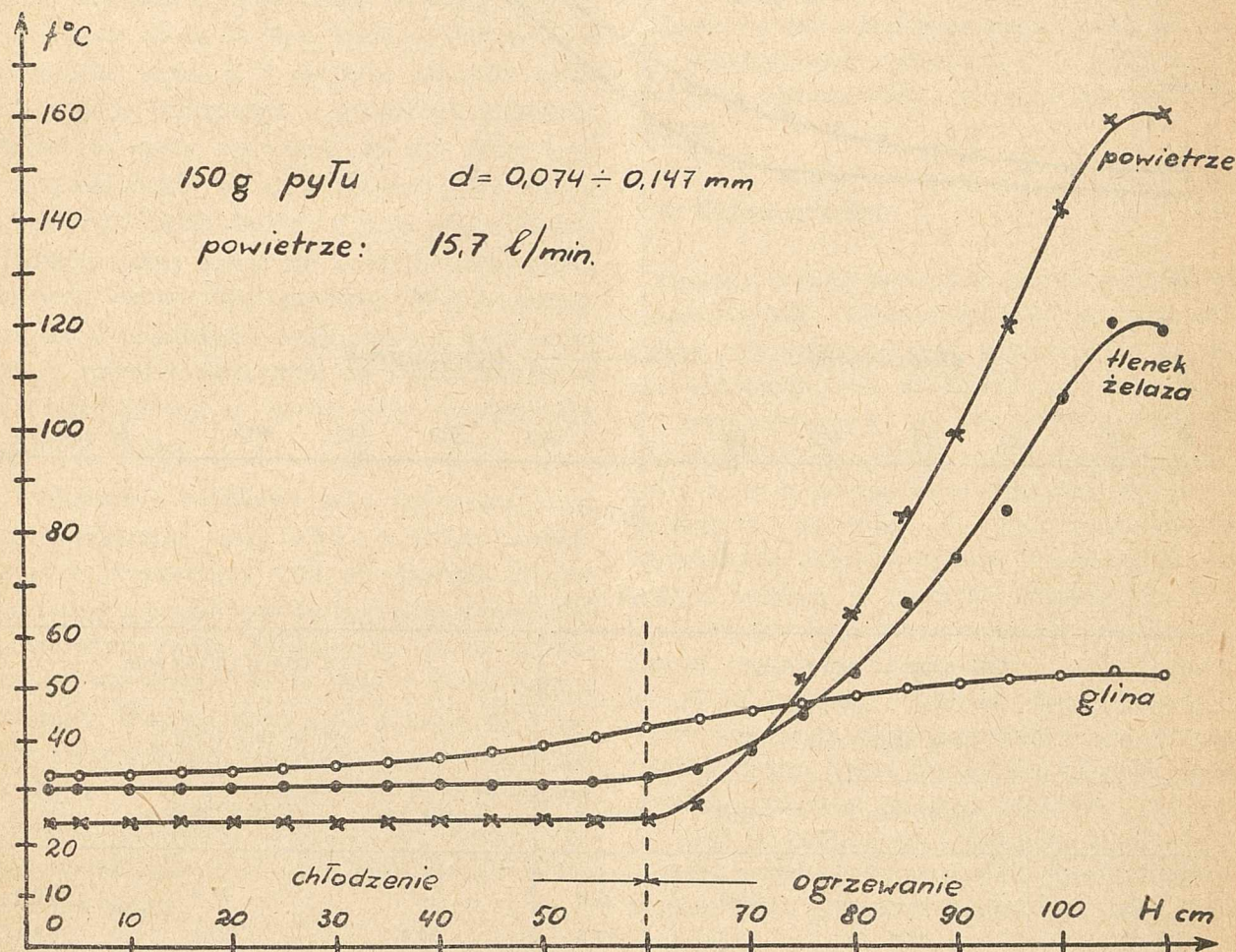
raz w nieobecności pyłu, a następnie dla 150 g tlenku żelaza, oraz gliny o wymiarze ziarna: (0,074/0,149) mm.

5) Wnioski

Otrzymane wyniki pozwalają zorientować się we wpływie kilku parametrów jak: szybkości gazu, masy pyłu, średnicy ziaren i ciężaru właściwego na przebieg procesu przenoszenia ciepła w układzie fluidalnym.

Tablica 5

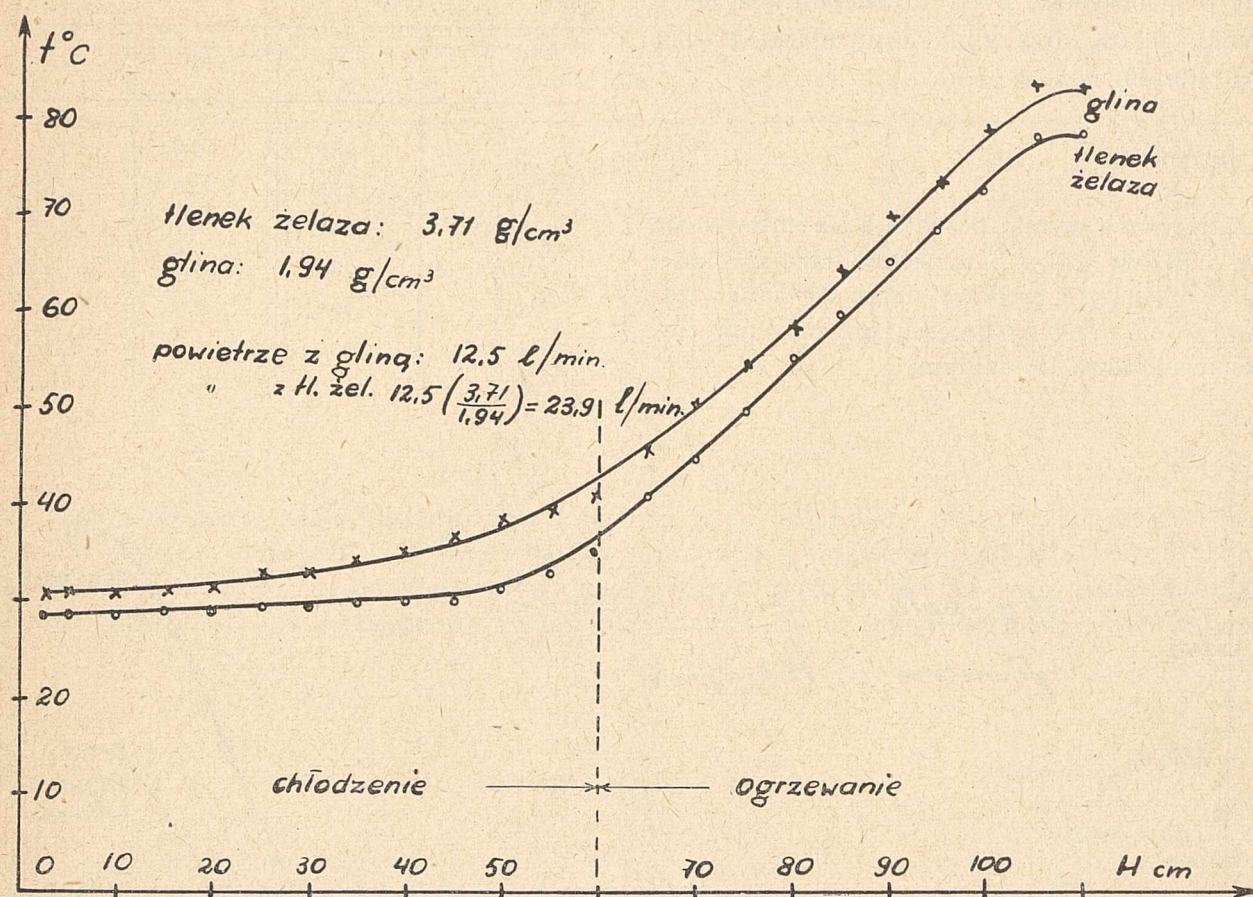
V	8,77	12,5	15,7
q_w	16,4	52,5	54
q_g	33,9	14,7	8,2
$(t_s - t)$	14,5	93	51,6
Δt	3,4	8,3	8,5
h	10,2	22	38
U	83	120	121



Rys. 6

Wpływ masy pyłu na rozkład temperatur jest bardzo wyraźny. Ze zwiększeniem masy pyłu krzywa temperatury dąży do wartości stałej tj. maleją różnice między temperaturą w górnej i dolnej części kolumny fluidyzacyjnej. Współczynnik przenoszenia ciepła w górnej (ogrzewanej) części aparatu wzrasta. Rośnie również ilość ciepła przenoszzonego przez pył

z górnej do dolnej (chłodzonej) części aparatu. Fakty te wskazują na zasadniczy wpływ stężenia pyłu na przenoszenie ciepła. Przy małych zawartościach pyłu w aparacie, na wysokości pomiaru temperatury ścianki znajduje się faza „rzadka” układu fluidalnego o małym stężeniu pyłu. W miarę zwiększania masy pyłu cała faza



Rys. 7

Tablica 6

$d = 0,053 - 0,074 \text{ mm}$				$d = 0,074 - 0,149 \text{ mm}$		
50 g, 12,5 l/min				150 g, 15,7 l/min		
	Powietrze	Glina	Węgiel	Powietrze	Tlenek żelaza	Glina
q_w	—	30,0	51,6	—	21,8	86,2
q_g	38,3	28,8	11,5	37,8	28,1	8,1
$(t_s - t)$	215	120	54	203	181	24,7
Δt	—	4,0	14,3	—	6,4	11,8
h	5,3	15	36	5,7	8,2	90
U	—	140	68,5	—	59,5	81

rzadka przesuwają się w górę, a wobec istnienia w niej efektu barometrycznego, stężenie pyłu w danym miejscu poważnie wzrasta. Wreszcie przy dalszym zwiększeniu masy pyłu, miej-

sce to znajdzie się już w obrębie „fazy gęstej” o dużym, niezależnym od wysokości stężeniu pyłu. Zdziwiający natomiast wydaje się fakt, że współczynniki sumaryczne w chłodzonej (dolnej) części aparatu malały przy zwiększaniu masy pyłu. Sprawę tego odmiennego zachowania

wania się współczynników w dolnej części kolumny rozpatrzymy oddzielnie.

Bardzo interesujący jest wpływ wymiaru ziaren pyłu. Pyły o grubym ziarnie dają bardziej jednorodny rozkład temperatur i wyższe współczynniki przenoszenia ciepła. Wydaje się to bardzo dziwne, ponieważ taki pył ma dużo mniej rozwiniętą powierzchnię, niż pył drobny, a więc należałoby spodziewać się pogorszenia warunków przenoszenia ciepła, a stąd znacznych różnic w rozkładzie temperatur. Pewnym wytłumaczeniem może tu być bardziej intensywne mieszanie, pulsacja i większe stężenie pyłu w układzie fluidalnym o grubszych ziarnach. Można w ogóle zauważyć, że nie tylko pod względem cieplnym, ale i dynamicznym (opory przepływu) układ fluidalny przy zmniejszeniu średnicy ziarna zbliża się w swym zachowaniu do jednorodnej fazy gazowej. Współczynniki cieplne w chłodzonej części aparatu zachowują się tu również odmiennie od współczynników w części górnej, tj. rosną przy zmniejszeniu średnicy ziarna.

Zwiększenie szybkości gazu działa podobnie, jak zwiększenie masy pyłu i wielkości ziaren; krzywa temperatury staje się bardziej płaska (pozioma), a współczynniki cieplne w górnej części kolumny rosną. Zjawisko to można wytłumaczyć wzrostem stężenia pyłu w górnej części kolumny. Większe masy pyłu stykają się z gorącą częścią ścian kolumny, stąd przenoszenie ciepła do dołu jest ułatwione. Przy wzroście szybkości powietrza zwiększa się również intensywność mieszania, co z kolei sprzyja przenoszeniu ciepła.

Wpływ ciężaru właściwego pyłu jest widoczny. Dla pyłów lekkich temperatura układu wyrównuje się lepiej niż dla ciężkich, a współczynniki cieplne w górnej części kolumny wzrastają. Główną przyczyną jest w tym przypadku zwiększenie objętości słupa pyłu (przy stałej masie ciała stałego). Ze zwiększenia tego wynika, że w górnej części kolumny znajdzie się większa część ogólnej masy pyłu. Stąd pobieranie ciepła będzie ułatwione. Nie podobna stwierdzić, czy wpływa tu również w dużym stopniu zmiana samego stężenia pyłu, przy

zmianach ciężaru właściwego ciała stałego, gdyż jak było wykazane w poprzedniej pracy (2) wobec komplikacji wywołanych kształtem ziaren nie można przewidzieć kierunku zmian stężenia pyłu przy zwiększaniu ciężaru właściwego fazy stałej. Poza tym stwierdzono, że jeżeli stosunek szybkości gazu jest równy stosunkowi ciężarów właściwych różnych pyłów (przy stałej masie), wtedy krzywe temperaturowe mają przebieg bardzo podobny, a współczynniki cieplne są niemal równe. Należy się jednak zastrzec, że prawidłowość ta jest aktualna, o ile ziarna obu materiałów mają kształt podobny, zawodzić może natomiast, o ile jeden materiał jest ostroziarnisty, a drugi ma ziarenka kuliste.

6) Dalsze pomiary

Opisane wyniki wykazały dziwne zmienności sumarycznych współczynników przenoszenia ciepła w chłodzonej części kolumny. Ze zwiększeniem masy pyłu, wielkości ziarna i szybkości gazu zmniejszały się one wyraźnie, chociaż współczynniki w górnej części aparatu wzrastały w tych przypadkach. Nasunęło się przypuszczenie, że może to być spowodowane zmiennością współczynników cząstkowych po stronie wodnej w płaszczu chłodzącym. Dla sprawdzenia tego przypuszczenia zbudowano aparat, stanowiący kopię dolnej części kolumny fluidyzacyjnej. Zamiast fazy fluidalnej wprowadzono do wnętrza kolumny parę wodną (100° C, 1 ata). Przez płaszcz przepływała woda chłodząca. Mierząc szybkość przepływu tej wody oraz jej temperaturę końcową, można było określić współczynniki cieplne po stronie wodnej. Wyniki kilku pomiarów można było ująć równaniem:

$$h = 100 \cdot M^{1/3}$$

gdzie M to przepływ wody w kg/h. Równanie to daje dość dobrą zgodność z teorią i pozwoliło określić współczynniki cząstkowe po stronie pyłu w kolumnie fluidyzacyjnej. Tab. 7 przedstawia wartości współczynników sumarycznych U, (poprzednio określonych), przepływu wody chłodzącej w tych doświadczeniach — M kg/h, współczynniki cząstkowe po stronie wodnej

Tablica 7

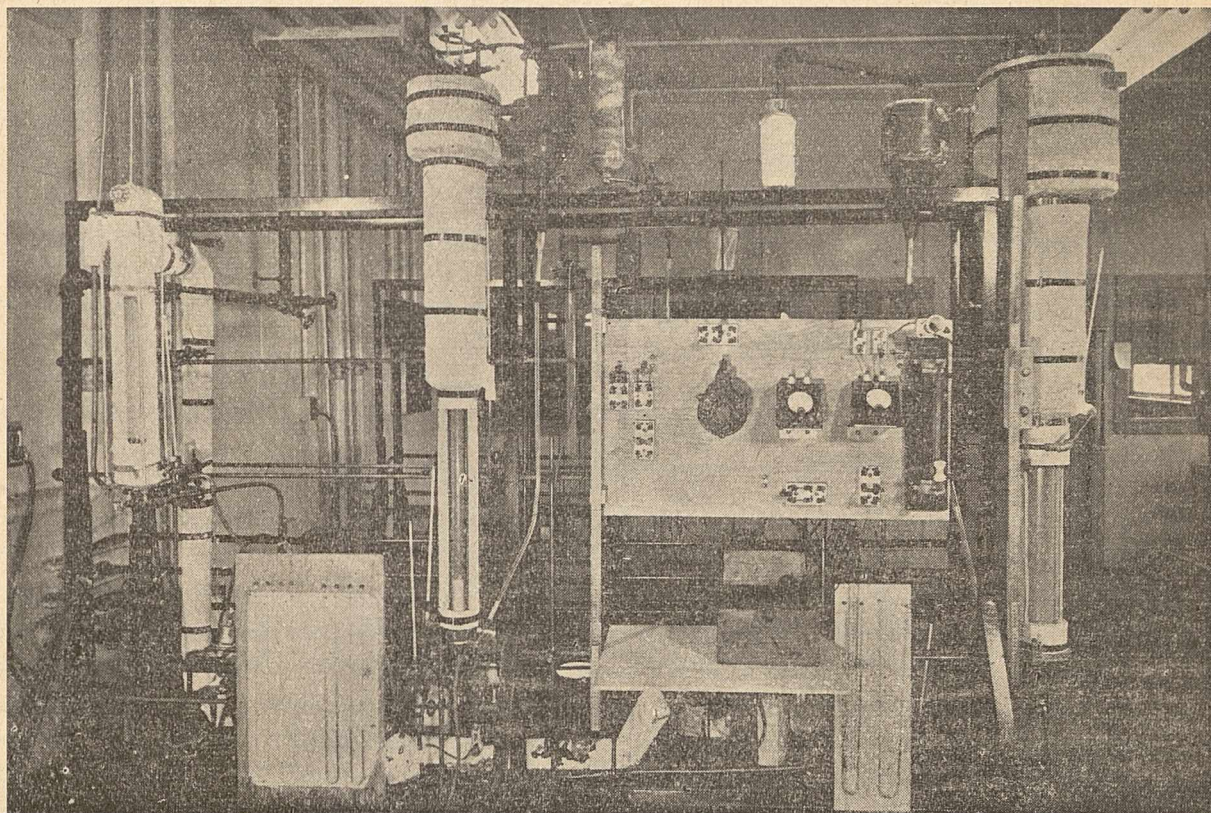
		U	M	h_w	h_p
Glina	50 g	140	10,7	208	355
0,053/0,074 mm	100 g	120	21	263	200
12,5 l/min.	150 g	91	19,7	263	130
	200 g	78	22,8	271	120
Glina	0,044 — 0,053 mm	150	13,8	232	790
	0,053 — 0,074 mm	120	21,0	266	200
	0,074 — 0,149 mm	85	17,3	252	120
	0,149 — 0,210 mm	65	18,8	260	100
Glina	8,77 l/min	83	9,1	201	160
	12,5 „	120	21,0	266	200
	15,7 „	121	15,5	242	330
50 g 0,053/0,074 gliny		140	10,7	266	350
12,5 l/min. tlenek żelaza		68	15,2	240	110
150 g 0,074/0,149 tlenku żelaza		60	11,5	218	90
15,7 l/min. gliny		81	18,7	260	140

h_w określone z powyższego równania, oraz w końcu obliczone stąd współczynniki cząstkowe po stronie pyłu: h_p (Kcal l/m²°C. h).

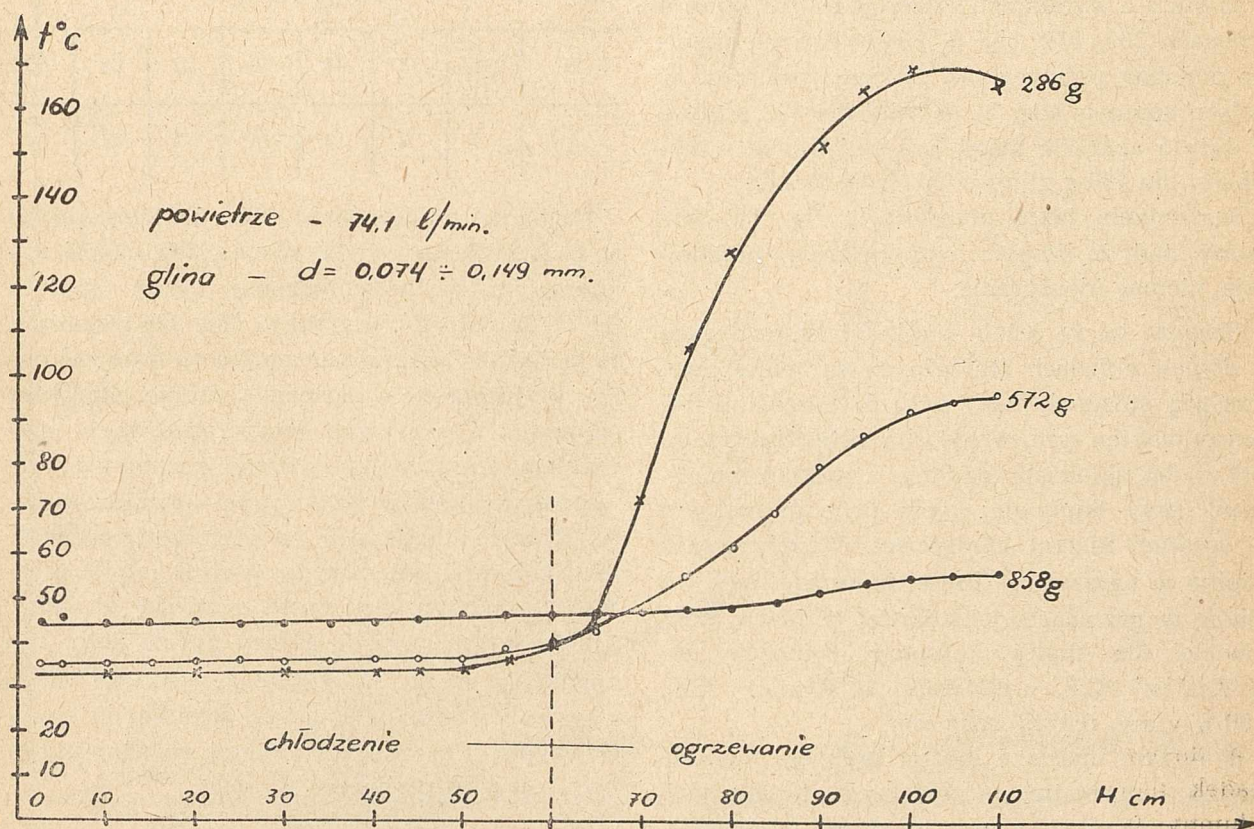
Wyniki w tab. 7 wskazują, że współczynniki cząstkowe po stronie pyłu w chłodzonej części kolumny zachowują się też odmiennie, niż współczynniki w grzanej części aparatu. A więc przyczyna tych sprzeczności nie leży po stronie wodnej, ale jest spowodowana jakimiś czynnikami występującymi w fazie fluidalnej. Przypuszczać można, że temperatury mierzone na osi kolumny nie są temperaturami przeciętnymi tj. występują tam różnice temperatur na poziomych przekrojach kolumny.

W celu sprawdzenia ostatniego przypuszczenia, a także dla zbadania wpływu średnicy ko-

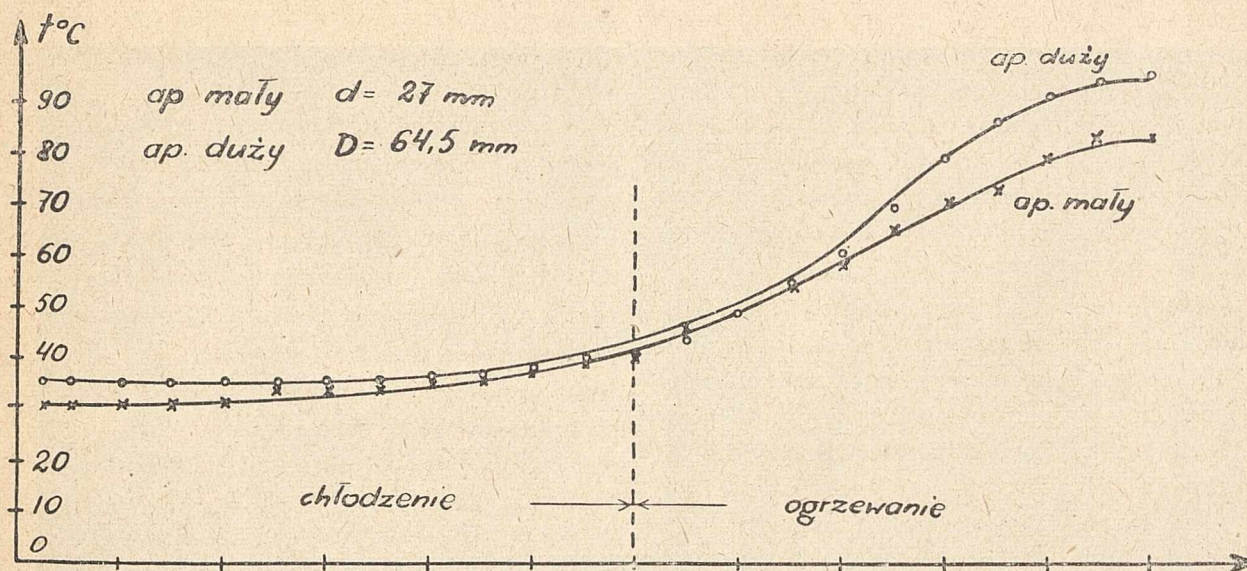
lumny fluidyzacyjnej zbudowano nowy aparat, w zasadzie podobny do aparatu pierwotnego, przedstawionego na fig. 1, tj. ogrzewany w górnej i chłodzony w dolnej swej części. Wymiary pionowe w obu aparatach były jednakowe. Średnica nowej kolumny fluidyzacyjnej wynosiła 64,5 cm, a więc stosunek przekrojów obu kolumn wynosił $(64,5/27)^2 = 5,72$. W celu uzyskania możliwości porównania przepływu powietrza i masy pyłu w tym nowym aparacie były odpowiednio zwiększone w porównaniu z aparatem poprzednim. W tym też stosunku zwiększony był dopływ ciepła, tj. moc prądu grzejącego. Pełny zestaw aparatury tj. (od lewej strony) urządzenia do pomiaru współczynników dla wody, poprzedni aparat fluidyzacyjny (mały), oraz aparat ostatnio opisany (nowy) podaje fig. 8.



Rys. 8



Rys. 9



Rys. 10

7) Dalsze wyniki i wnioski

W dużym aparacie przeprowadzono przy pomocy przesuwalnej termopary pomiary temperatur na różnych poziomach na osi kolumny przy zmiennych masach pyłu.

Fig. 9 przedstawia wynik tych pomiarów dla przepływu powietrza: $(12,5 \cdot 5,72) = 74,1$ l/min., oraz gliny o wymiarach ziarna $(0,074/0,149)$ mm i masach 286, 572, 858 g. Krzywe mają zupełnie podobny przebieg jak podczas pomiarów w małym aparacie (fig. 2). Wyniki dla 572 g gliny w dużym aparacie mogą być porównane z wynikami dla 100 g gliny w aparacie małym.

Porównanie takie przedstawia fig. 10. Widzimy stąd, że krzywe temperaturowe przebiegają niemal identycznie.

Oznacza to, że jeżeli szybkości liniowe gazu w dwóch układach fluidalnych są jednakowe, oraz gdy stosunek masy pyłu do przekroju kolumny jest ten sam, wtedy charakter fluidyzacji jest w obu układach podobny, a rozkład temperatur (przy dopływie ciepła proporcjonalnym do średnic) niemal identyczny. Współczynniki cieplne w ogrzewanej części kolumny były też równe w granicach dokładności pomiaru, mianowicie dla małej kolumny wynosiły ok. $23 \text{ Kcal/m}^2 \cdot ^\circ\text{C.h.}$, a dla dużej $20 \text{ Kcal/m}^2 \cdot ^\circ\text{C.h.}$ (100 g gliny, $0,074/0,149$ mm).

W dużym aparacie można było też określić spadek temperatur na poziomych przekrojach kolumny. Wzdłuż osi wprowadzono przesuwalną rurkę szklaną z termoparą różnicową na jej

końcu. Jedno spojenie termopary znalazło się w ten sposób na osi kolumny, drugie w odległości 2 mm od ścianki. Wyniki różnic temperatur w tych miejscach dla różnych poziomów w kolumnie (dla przypadku: 572 g gliny o ziarnach $0,074/0,149$ mm przy przepływie powietrza $74,1$ l/min.) podaje tab. 8 oraz fig. 11.

Tabela 8

H	35	38	45	50	55	60	65
t	8	9	12	14	17	32	53

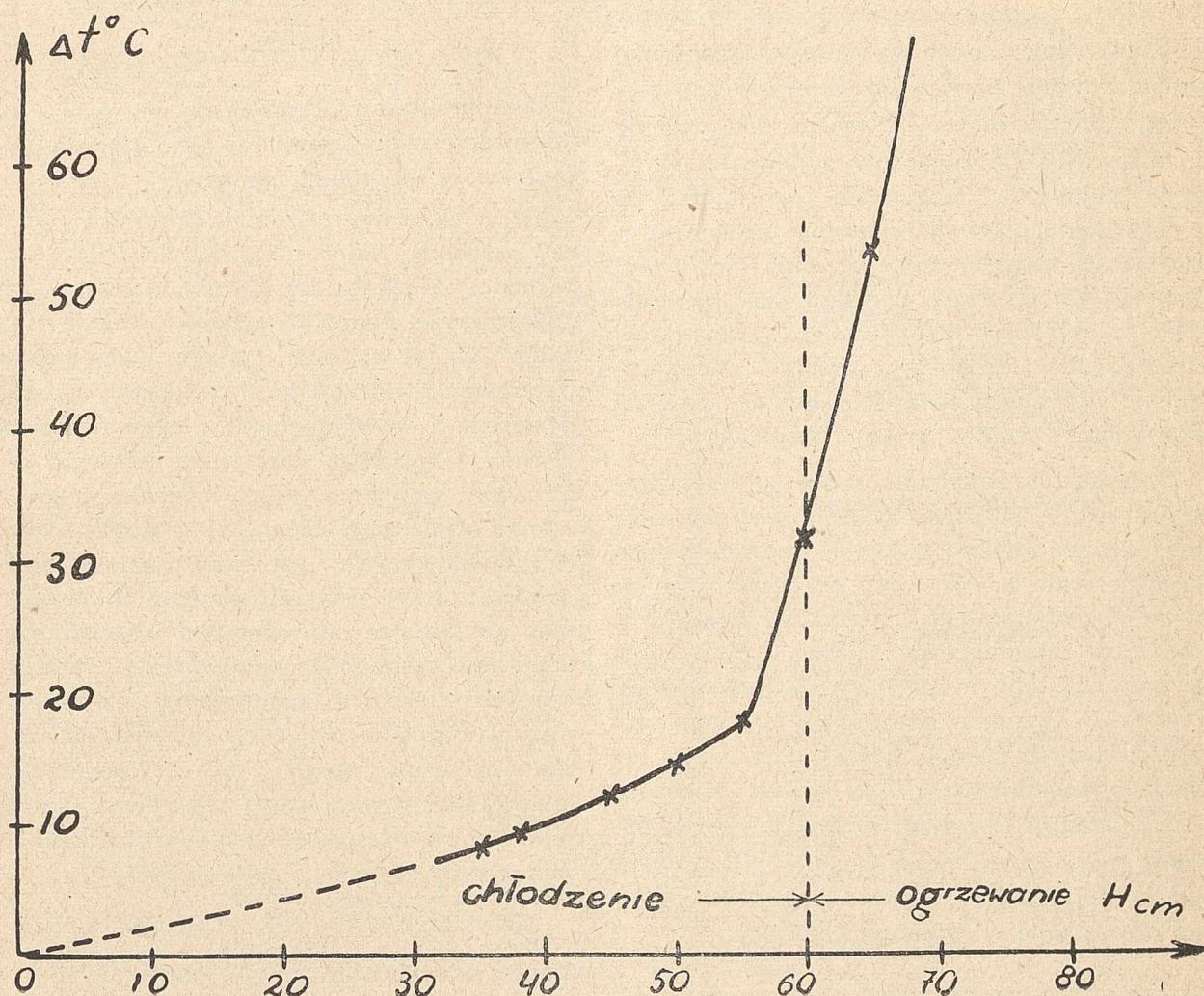
Najbardziej zdumiewał fakt, że temperatura w pobliżu ścianki była wyższa, niż na osi kolumny, także w chłodzonej części aparatu ($H = 60$ cm). Ekstrapolacja (fig. 11) wskazuje, że ta różnica temperatur zanika na dnie kolumny. Wyjaśnia to w znacznej mierze charakter poprzednich krzywych temperaturowych, mechanizm fluidyzacji i dziwne zachowanie się współczynników w chłodzonym odcinku aparatu. Różnice temperatur na poziomych przekrojach kolumny świadczą, że wzdłuż jej osi przepływa strumień gazu wraz z pyłem do góry, a przy ścianach opada gorący pył do dołu. Ten opadający strumień chłodzi się, oddając ciepło w dwóch kierunkach: przez ściankę do wody chłodzącej oraz do strumienia chłodniejszego (pył z gazem) płynącego do góry.

Stąd też występuje maksimum temperatury przy ścianie, oraz minimum na osi kolumny. Różnica między tym maksimum oraz temperaturą ścianki maleje w miarę posuwania się w górę i zanika w grzejnej części kolumny, gdzie rozkład temperatur przybiera charakter normalny, tj. z jednym tylko extremum (minimum) na osi kolumny.

Współczynniki cieplne w dolnej części kolumny były dlatego tak wysokie, że do ich obliczania brana była za podstawę uzyskana doświadczalnie temperatura na osi kolumny. Temperatura ta nie odpowiada przeciętnej w danym przekroju, lecz jest od niej niższa. Poza tym w miarę pogarszania się warunków przenoszenia ciepła (mniejsze ziarno, mniejsza masa pyłu i niższa szybkość gazu), temperatura na osi pozostaje niska (fig. 2—7). Wymiana ciepła między obu strumieniami jest słaba. Wynika stąd, że współczynniki obliczone przy pomocy tem-

peratury pyłu na osi kolumny nie są współczynnikami rzeczywistymi, ale pozornymi. Współczynniki oparte na średniej temperaturze pyłu będą niższe (większa różnica temperatur między pyłem a wodą chłodzącą). Jeżeli warunki przenoszenia ciepła pogarszają się, mniej ciepła jest przeniesione w dół kolumny, a więcej ciepła odchodzi wraz z powietrzem opuszczającym kolumnę. W ten sposób charakter krzywych temperaturowych (fig. 2, 7) staje się jasny. Dopiero teraz wyjaśnia się, czemu ze zwiększeniem masy pyłu, szybkości gazu i wymiaru ziaren krzywe stają się mniej pochyle w ogrzewanej części kolumny, a bardziej strome w chłodzonym odcinku aparatu.

Praca ta została wykonana w r. 1947 w pracowni i z inicjatywy prof. E. R. Gillilanda, któremu autor zawdzięcza ogólny nadzór i cały szereg cennych wskazówek.



Rys. 11

Literatura

1. J. Ciborowski — *Przem. Chem.* 5, 28 (1948)
2. J. Ciborowski — *Przegląd Chem.* 6, 164 (1948)
3. J. Ciborowski — *Przegląd Chem.* 7, 1 (1949)
4. S. N. Obrjadczikow — *Neft. Chozj.* 24, 36 (1946)
5. S. Saszkín — *Kislorod.* 2, 29 (1944)
6. J. Parent N. Yagol — *Chem. Eng. Progr.* 44, 619 (1947)
7. J. C. Kalbach — *Chem. Eng.* 51, (6) 94 (1944)

Otrzymywanie nitrylu kwasu akrylowego

A. Kalinowska

1. Otrzymywanie cyjanhydriny etylenu i cyjanowodoru wobec alkalicznych katalizatorów w fazie ciekłej. Podano warunki reakcji.
2. Opis prób tej samej reakcji przeprowadzanych w fazie gazowej, wobec cyjanku sodu jako katalizatora. Próby te dały wynik negatywny.
3. Odwadnianie cyjanhydriny etylenu do nitrylu akrylowego w fazie gazowej przez przepuszczanie par cyjanhydriny nad aktywowanym Al_2O_3 .

1. Получение этилен-циангидрина и цианистого водорода в присутствии щелочных катализаторов в жидкой фазе.

Поданы условия реакции.

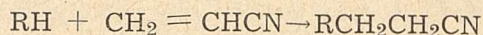
2. Описание опытов той же реакции в газовой фазе в присутствии цианистого натрия в качестве катализатора. Опыты эти дали отрицательные результаты.

3. Обезвоживание этилен-циангидрина до акрилового нитрила в газовой фазе, пропуская пары циангидрина над активированным Al_2O_3 .

Preparation of ethylene cyanohydrin and hydrogen cyanide in the presence of basic catalysts is described. The conditions of the reaction being characterized briefly. An attempt of carrying out the reaction in gaseous phase in the presence of sodium cyanide as a catalyst gave no results. Ethylene cyanohydrin was dehydrated to acrylonitrile by passing the cyanohydrin vapours over the activated Al_2O_3 .

W ostatnich czasach w syntezie organicznej widać wyraźnie pewien charakterystyczny kierunek, który sprecyzować można jako dążenie do otrzymywania związków najbardziej czynnych chemicznie. Zrozumiałą jest rzeczą, że związki takie ułatwiają znacznie pracę, upraszczając, a zarazem dając szerokie możliwości nowych syntez. Praca poniższa jest typowym tego przykładem. Jako jednego z substratów użyto bardzo aktywnego reagenta — tlenku etylenu, otrzymując związek o jeszcze większej aktywności — nitryl kwasu akrylowego.

Związek ten otrzymany został po raz pierwszy w roku 1893 przez Moureu, lecz znaczenie jego wzrosło dopiero w latach trzydziestych obecnego stulecia. W ostatnich latach zbadano również chemizm tego związku. Ze względu na podwójne wiązanie, spolaryzowane obecnością grupy $-CN$, nitryl akrylowy jest związkiem niezwykle czynnym chemicznie, dającym szereg ciekawych reakcji, które noszą nazwę reakcji cyjanoetylowania lub reakcji Michaela. Nitryl reaguje z całym szeregiem związków, które mają czynny atom wodoru, lub aktywną grupę metylenową. Ogólnie reakcję taką można przedstawić w sposób następujący:

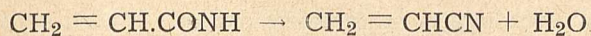


Jako katalizatorów używa się mocnych zasad jak wodorotlenki potasu, czy sodu, lub czwartorzędowe wodorotlenki amoniowe.

Nitryl akrylowy przyłącza chlorowce i chlorowcowodory, dając odpowiednio chlorowane pochodne i reaguje z alkoholami, tworząc α -alkoksynitryle. Podobnie zachodzi reakcja z fenolami. Znane są reakcje nitrylu z amoniakiem i aminami, z aldehydami i ketonami, z siarkowodorem i merkaptanami, z cyjanowodorem, z wodą, z kwaśnym siarczynem sodowym oraz z całym szeregiem węglowodorów mających czynną grupę metylenową (1, 2) Ważną reakcją nitrylu akrylowego jest kondensacja dienowa, w której nitryl jest doskonałym komponentem, ale bodajże najważniejszą własnością nitrylu jest zdolność do polimeryzacji. Odkrycie cennych własności kopolimerów i polimerów nitrylu zwróciło uwagę na ten związek, a co zatem idzie na sposób jego otrzymywania. Moureu otrzymywał nitryl akrylowy dwiema metodami, a mianowicie przez odwodnienie cyjanhydriny etylenu za pomocą P_2O_5 :



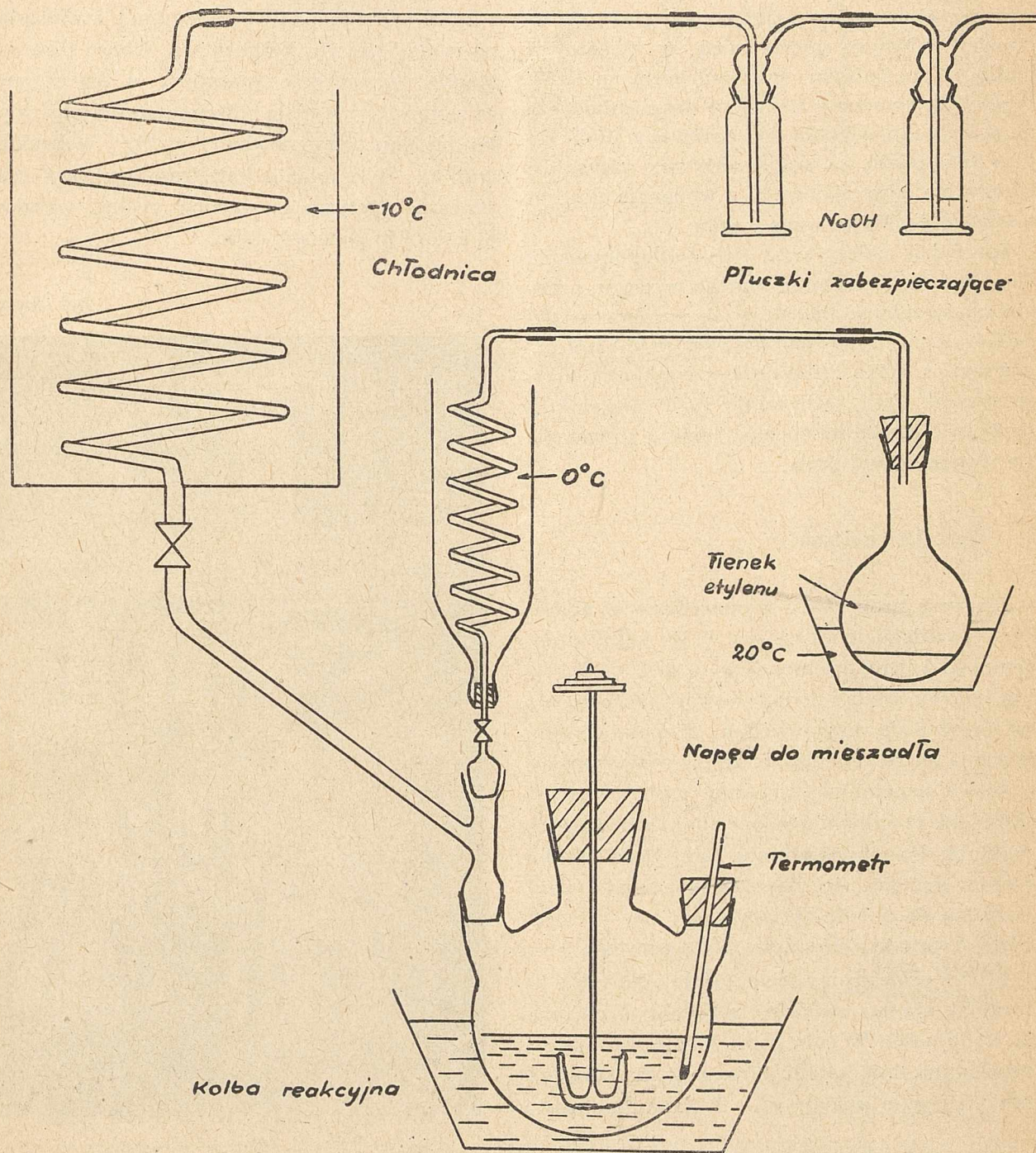
i przez odwodnienie amidu kwasu akrylowego tym samym środkiem odwadniającym:



Pierwsza z tych metod jest obecnie jedną z podstawowych metod przemysłowych. Zrozumiałe jest, że P_2O_5 nie jest stosowany jako środek odwadniający przede wszystkim ze względu na swą wysoką cenę. Jako katalizatorów odwadniających używa się obecnie najczęściej aktywowanego tlenku glinu, rzadziej SiO_2 , ZnO i MgCO_3 . Cyjanhydrynę etylenu otrzymuje się w przemyśle dwiema metodami:

1. bezpośrednio z tlenku etylenu i cyjanowodoru (3, 4)
2. z tlenku etylenu i z cyjanków alkalicznych (5, 6, 7, 8, 9).

Druga z tych metod polega na wprowadzaniu tlenku etylenu do wodnego roztworu cyjanku (najczęściej cyjanku wapnia). W wyniku reakcji powstaje $\text{Ca}(\text{OH})_2$, który trzeba odsączyć, przemyć, a pozostały roztwór cyjanhydryny odparować pod próżnią. Czynności te są zasadni-



Rys. 1

czymi niedogodnościami powyższej metody. Dużo dogodniejsza jest metoda pierwsza, dająca w prosty sposób cyjanhydrynę o wysokiej czystości z dużą wydajnością. Metodę tę stosowaliśmy do naszych prób laboratoryjnych.

Bezpieczeństwo pracy

Produktami wyjściowymi są: cyjanowodór, tlenek etylenu, NaOH, dwuetyloamina i woda.

Praca z cyjanowodorem i z tlenkiem etylenu wymaga zachowania wyjątkowych środków ostrożności. Należy zawsze mieć w pogotowiu maskę ze specjalnym pochłaniaczem na HCN. Węgiel aktywowany używany do pochłaniacza musi być odpowiednio spreparowany. Robi się to w ten sposób, że węgiel aktywny nasycy się roztworem ługu sodowego i wodorotlenku żelazowego do 5% na wagę węgla.

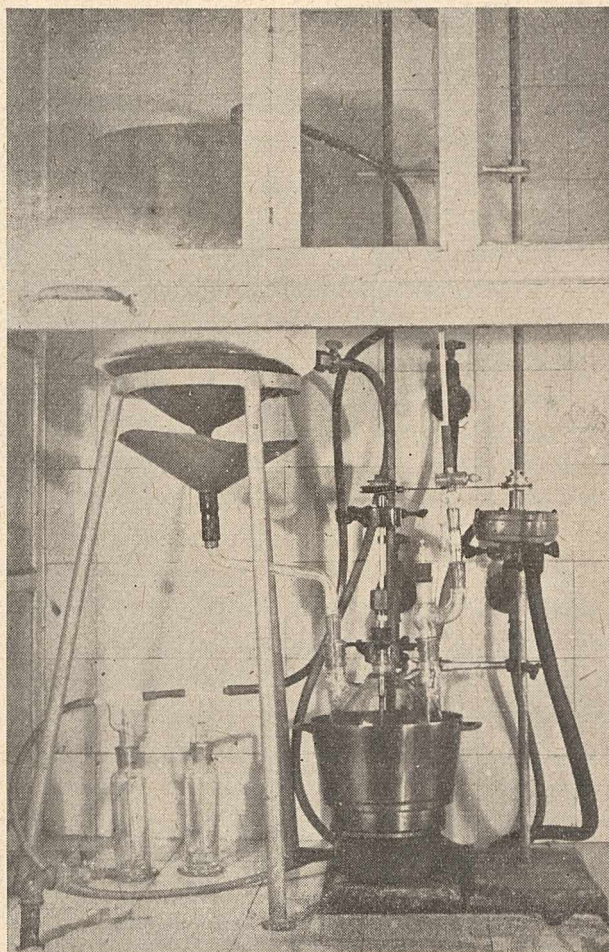
Sprawdzić należy poza tym funkcjonowanie wentylatora i szczelność samego wyciągu, a następnie szczelność aparatury. Ze względu na tlenek etylenu nie można ogrzewać palnikami gazowymi, a tylko zakrytymi grzejnikami elektrycznymi. Przy zachowaniu tych wszystkich środków ostrożności można dopiero przystąpić do wykonywania prób.

Opis doświadczeń

Pierwsze próby były wykonywane w aparaturze przedstawionej na rys. 1. Do kolby o pojemności 1 litra, oziębionej do $+5^{\circ}\text{C}$ wlewa się ług sodowy, wodę i dwuetyloaminę, a następnie wprowadza się cyjanowodór. Tlenek etylenu wkrapla się w ten sposób, że pary wychodzące z kolbki napełnionej tlenkiem etylenu zostają skroplone w chłodnicze spiralnej i spływają do reaktora. Po wprowadzeniu całej ilości tlenu reaktor ogrzewa się, ciecz zaczyna wrzeć, pary wchodzi do chłodnicy oziębionej do -10°C , gdzie skraplają się i spływają z powrotem.

Proces prowadzony ściśle według danych z literatury nie dał wyników zadowalających (mała wydajność). W celu poprawienia wydajności zwiększano ilość katalizatora, co w małym stopniu poprawiło wydajność. Zmiana momentu

zakwaszenia, a mianowicie dodanie kwasu octowego zaraz po wprowadzeniu tlenu etylenu dała wynik całkowicie negatywny. Ostatnia próba — zastąpienie kwasu octowego przez kwas siarkowy — wpłynęła bardzo korzystnie na podniesienie wydajności, która po zakwaszeniu kwasem siarkowym podniosła się od razu do 80% (Partia V, Tabl. I). Zmieniono również sam przebieg pracy, a w związku z tym i aparaturę. Zamiast wkraplać tlenek etylenu, co trwa dość długo, wprowadzono cyjanowodór i tlenek od razu do kolby reakcyjnej, a wkraplano wodny roztwór katalizatora. Wobec tego nastąpiło uproszczenie aparatury w ten sposób, że zamiast urządzenia chłodzącego dla par tlenu etylenu, wmontowano zwykły wkraplacz (rys. 2). Wkraplanie katalizatora skraca czas procesu. Optymalne warunki reakcji wynikają z danych poniższej tabeli.

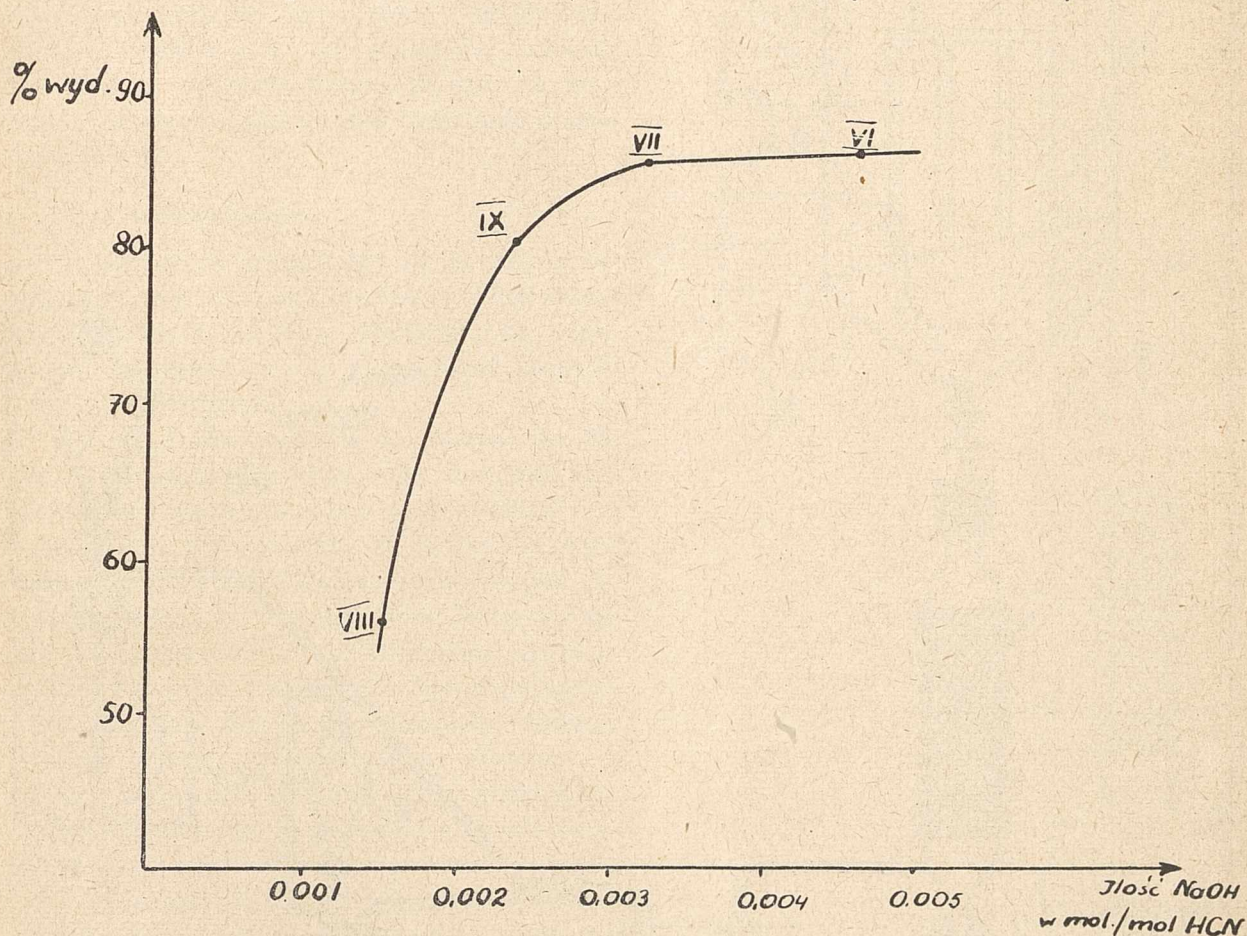


Rys. 2

Tablica 1

Wydajność w zależności od ilości katalizatora i od sposobu prowadzenia reakcji

Nr. partii	Dozowanie katalizatora na 1 mol HCN		Wydajn. %	Uwagi
	NaOH moli	Dwuetyloaminy moli		
I	0,0017	0,0007	36	
II	"	"	37	Zakw.
III	0,01	—	49	kw.
IV	0,005	0,016	—	oct.
V	0,005	0,0016	80	Zakw.
VI	0,005	0,001	85	H ₂ SO ₄
VII	0,0033	0,001	85	
VIII	0,0016	0,001	56	
IX	0,0025	0,001	80	
X	0,0033	0,001	76	Zakw. na
XI-ciągła	0,0033	0,001	70	gorąco
XII	0,0033	0,001	—	Wyd. niespr.



Wykres 1

Wnioski

Jak widać z powyższego zestawienia na wydajność w znacznym stopniu wpływa ilość katalizatora, a poza tym sam moment zakwasza-

nia (należy zakwaszać po oziębieniu produktu). Używać trzeba przy tym kwasu nielotnego, gdyż przy użyciu kwasu octowego, który przy destylacji przechodził wraz z wodą, następo-

wał rozkład cyjanhydryny, a stąd zmniejszenie wydajności. Zakwaszenie na gorąco, jak to widać z partii X, wpływa na wydajność niekorzystnie. Optimum wydajności widać wyraźnie na wykresie 1. Jak wykazują dalsze wyniki (tabl. 2) dwuetyloamina jest również konieczna przy tej syntezie.

Pierwsze dwie próby, robione bez dwuetyloaminy, mają zdecydowanie niższą wydajność, po-

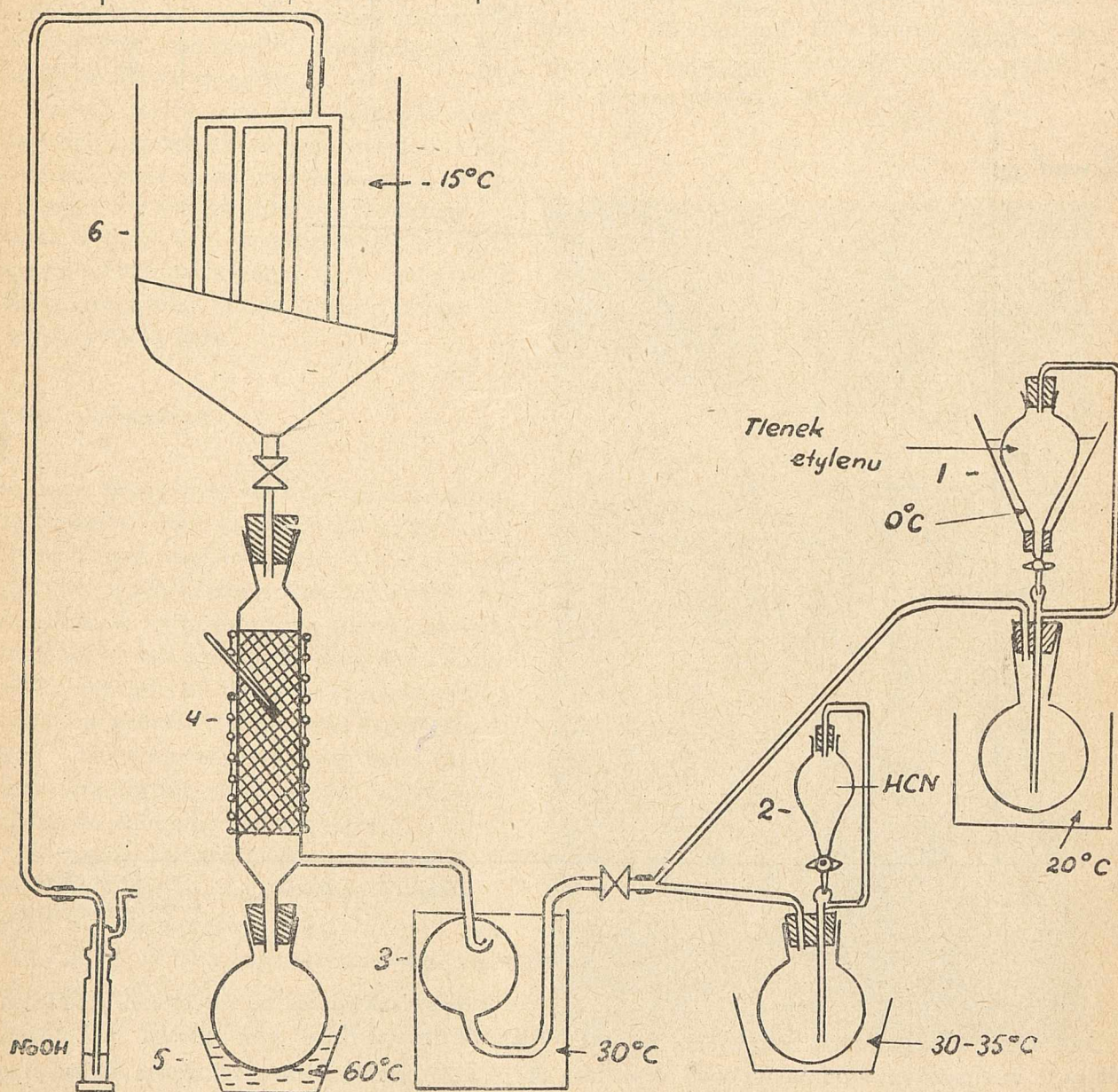
Tablica 2

Nr partii	Dozowanie katalizatora na 1 mol HCN		Wyd. %
	NaOH moli	Etyloaminy moli	
XIII	0,0025	—	60
XIV	0,00375	—	63
XV	0,0033	0,001	78

mimo większej ilości NaOH, użytego jako katalizator (próba XIV). Oprócz tego czas reakcji tych prób był o wiele dłuższy, bo wynosił około 20 godzin w przeciwieństwie do prób poprzednich, gdzie średni czas reakcji wahał się w granicach od 12 do 13 godzin.

Oczyszczenie cyjanhydryny etylenu

Otrzymana cyjanhydryna jest zanieczyszczona powstającymi ubocznymi związkami głównie polimerami HCN, które powstają w tych warunkach. Zakwaszoną do $\text{pH}=3,5$ cyjanhydrynę destyluje się w celu oddzielenia wody. Surowa odwodniona cyjanhydryna może iść do dalszego procesu, ale ze względu na powstawanie dużych ilości smolistych substancji w dalszym procesie



Rys. 3

przy przejściu do nitrylu lepiej ją przed tym oczyścić. Cyjanhydrynę destyluje się w tym celu pod próżnią w kolbie Claisena z deflegmatorem.

Temperatura wrzenia $120 - 122^\circ$ pod ciśnieniem 20 mm Hg, $220 - 222^\circ$ pod ciśnieniem normalnym. Cyjanhydryna jest cieczą bezbarwną o gęstości $1,0588 \text{ g/cm}^3$, miesza się z wodą i alkoholem w każdym stosunku.

PRÓBY PRZEPROWADZENIA REAKCJI TLENKU ETYLENU Z CYJANOWODOREM W FAZIE GAZOWEJ WOBEC KATALIZATORÓW

Metoda ta nie jest opisana nigdzie w literaturze, istniało jednak duże prawdopodobieństwo, że można w procesie tym znacznie skrócić czas reakcji. W tym celu zmontowano aparaturę przedstawioną schematycznie na rys. 3. Do wszystkich połączeń użyto węży i specjalnych korków igelitowych, co pozwoliło uniknąć szkodliwego działania tlenku etylenu na kauczuk i zapewniło dostateczną szczelność aparaturze.

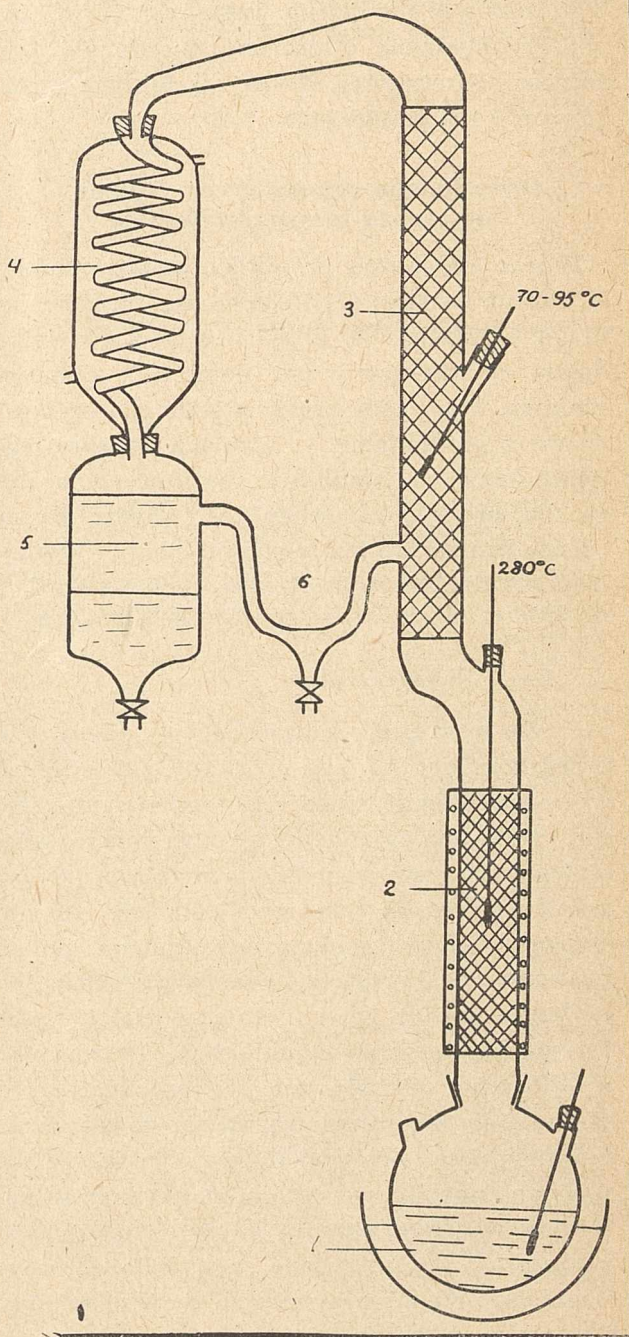
Opis doświadczenia

Z zamkniętych wkraplaczy (1, 2) (aby uniknąć ulatniania się tlenku etylenu i HCN) wkrapla się substraty do kolb ogrzanych do odpowiednich temperatur, aby natychmiast następowało odparowywanie.

Pary reagentów wchodzą do mieszalnika dla gazów (3) utrzymywanego stale w temperaturze wyższej niż temperatura wrzenia HCN i po wymieszaniu wprowadzane są do dolnej części reaktora (4) wypełnionego spastyłkowanym cyjankiem sodu, jako katalizatorem. Reagenty zamiast do pieca z katalizatorem można wprowadzić do kolby (5), która musi być stale ogrzewana, aby gazy tam się nie skraplały. Główny produkt reakcji — cyjanhydryna etylenu — spływa z reaktora do kolby (5), gdzie ślady nieprzereagowanego cyjanowodoru i tlenku etylenu zostają odprowadzone i wchodzą z powrotem do reaktora. Reaktor u góry jest połączony z chłodnicą zwrotną (6), oziębioną do -15° , aby uniknąć uciekania produktów wyjściowych. Do reakcji użyto substratów w stosunkach moliowych.

Temperaturę w czasie reakcji w reaktorze utrzymywano między $80 - 90^\circ\text{C}$. W kolbie (5) zbierały się nieznaczne ilości brunatnej, oleistej

cieczy, o zapachu NH_3 . Druga próba, prowadzona w niższej temperaturze, przebiegała podobnie. Odparowane lotne części z kolby (5) nie wracały już do niej. Prawdopodobnie HCN i tlenek etylenu polimeryzowały i pozostawały w reaktorze. Silny zapach amoniaku świadczy o tym że, grupa $-\text{CN}$ w powstałej cyjanhydryn timerze musiała ulec hydrolizie, lub HCN w tych warunkach rozkładał się z wydzielaniem



Rys. 4

NH_3 . Być może, że obie te reakcje zachodzą równocześnie.

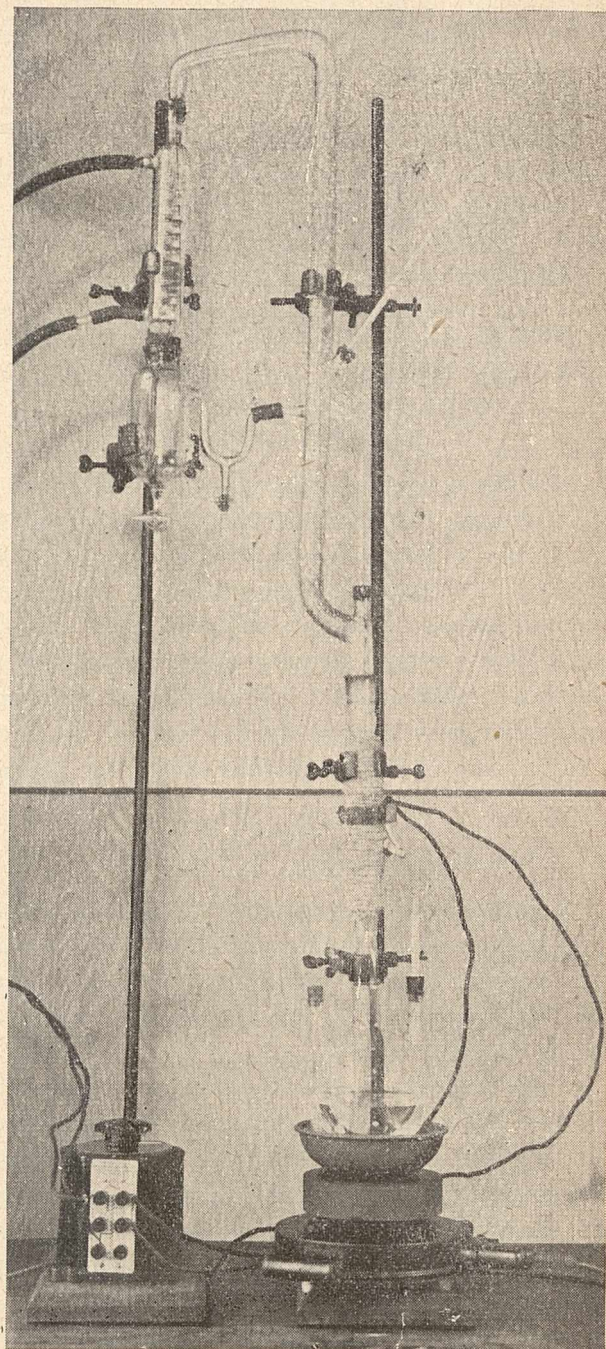
Otrzymane produkty destylujemy, odbierając pierwszą frakcję do temperatury 100° , przy czym na początku przechodzi HCN , a potem trochę wody (prawdopodobnie z katalizatora). Druga frakcja ($120 - 140^\circ$) jest żółtawa i również posiada silny zapach amoniaku. Powyżej 140°C ciecz w kolbie destylacyjnej zaczyna się pieniać i przy 200°C piana się zestala tak, że dalej destylować nie można. Takiej zanieczyszczonej cyjanhydryny otrzymano niecałe 4% wydajności teoretycznej. Wobec tak nikłych wyników prób nie powtarzano.

Odwadnianie cyjanhydryny etylenu do nitrylu kwasu akrylowego

Proces ten można prowadzić w fazie ciekłej (4, 10) lub gazowej (11, 12). Pracując w fazie gazowej, otrzymuje się nitryl i wodę z niewielką ilością cyjanhydryny bez domieszek rozpuszczalnika, który przy pracy w fazie ciekłej przechodzi z produktami i wymaga dodatkowego rozdzielania, co komplikuje aparaturę. Aparatura dla procesu gazowego jest bardzo prosta i może być stosowana w sposób ciągły. Wydajność reakcji jest większa, wynosi bowiem od 70 do 80% w zależności od rodzaju katalizatora.

Część doświadczalna

Próby były przeprowadzane w aparaturze przedstawionej na rys. 4 i 5. Cyjanhydrynę wprowadza się do kolby (1) i ogrzewa do wrzenia. Używano cyjanhydryny odwodnionej i destylowanej. Pary wchodzi do reaktora (2) wypełnionego Al_2O_3 jako katalizatorem. Tu następuje właściwa reakcja odwodnienia, potem pary nitrylu akrylowego i wody przechodzą do deflegmatora (3), gdzie zostają oddzielone ostatecznie od porwanej cyjanhydryny i oziębione w chłodnicy (4) spływają do rozdzielacza (5). Górną warstwę nitrylową można zawracać na kolumnę przez przewód (6), co w praktyce nie wpływa zupełnie na wydajność. Wydajność natomiast w dużym stopniu zależy od jakości katalizatora. Wypróbowano sześć katalizatorów: począwszy od otrzymywanych według ścisłych przepisów z bardzo dokładnym zachowaniem warunków ich preparowania, a skończywszy na



Rys. 5

zwykłej ziemi okrzemkowej, uprzednio tylko odwodnionej przez prażenie. Wyniki, jakie otrzymano, pozwalają wysnuć następujące wnioski: 1° — stosowanie katalizatorów tanich nie opłaca się ze względu na małą wydajność reakcji, 2° — katalizatory takie pracują krótko (obserwowano duży spadek aktywności), 3° — katalizatory muszą mieć odpowiednie własności mechaniczne, nie mogą się kruszyć, gdyż hamują wtedy swobodny przepływ par.

Próby odzyskania nitrilu i cyjanhydryny z warstwy wodnej

Przy destylacji warstwy wodnej, otrzymanej w wyniku reakcji odwadniania cyjanhydryny etylenu, a zawierającej według danych z literatury około 70% nitrilu akrylowego, przechodzi najpierw azeotrop nitrilu z wodą w temperaturze 70°C. Największa część destylatu przechodziła w temperaturze 115 — 120° przy tym destylat ten miał silny zapach amoniaku. Następnie temperatura podnosiła się dość szybko do 180 — 200°. Niewielka część, którą w tych granicach otrzymywano, zawierała głównie cyjanhydrynę etylenu. Próby te w skali laboratoryjnej są trudne do przeprowadzenia ze względu na niewielkie ilości oddzielanej wody. Destylacja dużych ilości z odpowiednią rektyfi-

kacją może dać zupełnie inne wyniki. W ten sposób można odzyskać pewną część cennego substratu — cyjanhydryny, jak również część nitrilu kwasu akrylowego.

Literatura

1. Blout, Hohenstein, Mark — Monomers
2. O. Bayer — Angewandte Chemie 6 (1949)
3. B.I.O.S. nr 757 — Manufacture of Ethylene Cyanohydrin at A. G. Ludwigshafen
4. B.I.O.S. nr 1057 — German Acetylene Chemical Industry Acrylonitrile Manufacture and Possible Uses.
5. D.R.P. 561 397
6. D.R.P. 570 031
7. P. Ang. 348 134
8. A.P. 1914 326
9. A.P. 2 459 430
10. A.P. 2 392 303
11. D.R.P. 725 277
12. A.P. 2 374 052

K R O N I K A

KONFERENCJA W SPRAWIE MODERNIZACJI METOD ANALITYCZNYCH

Stosownie do zapowiedzi, umieszczonej w Nr 6 „Przemysłu Chemicznego“, Dział Postępu Technicznego CZPChem, przystąpił do organizowania konferencji w sprawie modernizacji metod analitycznych. W dniu 17 października odbyło się zebranie Komisji Organizacyjnej, na którym wybrano ściślejszy Komitet Roboczy i ustalono wytyczne akcji; jako miejsce przewiduje się Warszawę, orientacyjny termin konferencji — połowa stycznia. Konferencja potrwa 2 dni (czwartek i piątek) i obejmie, oprócz referatów branżowych o postępach chemii analitycznej w poszczególnych dziedzinach, również i demonstrację aparatury. Ponadto specjalny referat poświęcony będzie obecnym realnym możliwościom zaopatrzenia w aparatury pomiarowe.

W konferencji wezmą udział przedstawiciele Wyższych Uczelni i Organizacji Studenckich.

W teren rozesłano ankietę informacyjną i na podstawie odpowiedzi opracowany będzie referat zbiorczy, który pozwoli zobrazować poziom techniczny laboratoriów analitycznych nie tylko w przemyśle chemicznym, ale również w hutnictwie, przemyśle spożywczym i koksochemii.

Koleczy, stojący organizacyjnie poza tymi przemysłami, a pragnący wziąć udział w tej akcji mogą otrzymać bliższe informacje:

w C.Z.P.Chem. Gliwice, Dział Postępu Technicznego
tel. 33-81 lub 28-40
dr Lemańczyk lub inż. Szymusik
oraz w Warszawie, G. I. P. Chem. tel. 10-7726
mgr. Ścisłowska Janina
inż. Minczewski Jerzy

POŁĄCZENIE SZKOŁY INŻYNIERSKIEJ Z POLITECHNIKĄ WARSZAWSKĄ

Wskutek ujednolicenia programu studiów inżynierskich pierwszego stopnia, przygotowywane jest połączenie Wyższej Szkoły Inżynierskiej im. Wawelberga i Rotwanda z Politechniką Warszawską. Połączona Politechnika Warszawska będzie największą w Polsce uczelnią techniczną. Liczba studentów wzrośnie do 9 tysięcy. Na Politechnice będą skoncentrowane studia chemiczne, różne działy mechaniki, energetyki cieplnej, konstrukcji obrabiarek, lotnictwa i radia, elektrotechniki, a także studia geodezyjne i architektura.

Studia pierwszego stopnia będą na Politechnice trwały 3 lata. Prócz tego będzie jeszcze dwuletni kurs drugiego stopnia, absolwenci którego otrzymają stopień inżyniera magistra.

POPULARNE MONOGRAFIE POSTĘPOWYCH UCZONYCH POLSKICH

W celu popularyzacji postępowych tradycji nauki polskiej i zaznajomienia jak najszerszych mas pracujących z wkładem nauki naszej do światowego dorobku wiedzy, Prezydium Komitetu Wykonawczego I Kongresu Nauki Polskiej potwierdziło potrzebę ukazania się nakładem jednej z instytucji wydawniczych serii popularnych monografii postępowych uczonych polskich.

Uważając za pożądane, aby wspomniane wydawnictwa ukazały się już w czasie sesji I Kongresu Nauki Polskiej, Prezydium zleciło Podsekcji Metod Popularyzacji Wiedzy przystąpienie do prac przygotowawczych w celu realizacji uchwały.

PRACOWNIE I LABORATORIA DLA RACJONALIZATORÓW I LUDZI PRACY

W toku obrad Podsekcji Metod Popularyzacji Wiedzy, pracującej w ramach I Kongresu Nauki Polskiej, zwrócono uwagę na wielkie powodzenie, którym cie-

szą się nieliczne dotychczas laboratoria i pracownie naukowe, pozwalające robotnikom - racjonalizatorom i w ogóle ludziom pracy żadnym wiedzy, korzystać z odpowiednich przyborów i narzędzi oraz z fachowej pomocy osób kierujących doświadczeniami. Wysunięto jako postulat, wymagający szybkiego urzeczywistnienia — pokrycie całego kraju siecią tego rodzaju pracowników i laboratoriów.

BIBLIOTEKA RACJONALIZATORA

Ministerstwo Przemysłu Ciężkiego wystosowało pismo do Naczelnej Organizacji Technicznej w sprawie zgłaszania przez inżynierów i techników wszelkich materiałów, dotyczących akcji racjonalizatorskiej w komórkach nadzorowanych przez MPC, do Departamentu Produkcji i Techniki tegoż Ministerstwa.

Dotyczy to zarówno odczytów i referatów, wygłaszanych w klubach, na zebraniach i konferencjach, opisów ciekawych metod pracy, działalności i osiągnięć klubów, jak również opisów życia i pracy racjonalizatorów.

Materiały te są przeznaczone do wykorzystania w „Bibliotece Racjonalizatora“, utworzonej specjalnie w celu popularyzacji i rozpowszechnienia doświadczeń racjonalizatorskich.

Prace winny być nadsyłane w 2 egzemplarzach maszynopisu i będą honorowane przez Państwowe Wydawnictwa Techniczne zgodnie z pismem ogólnym PKPG Nr 13 z dnia 28.XII.1949 r.

OBRADY MIĘDZYNARODOWEGO ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

W Pradze odbywa się sesja komitetu administracyjnego Międzynarodowego Zjednoczenia Związków Zawodowych Pracowników Przemysłu Chemicznego (departament branżowy Światowej Federacji Związków Zawodowych). Delegaci Czechosłowacji, Bułgarii, Niemieckiej Republiki Demokratycznej i krajów Ameryki Łacińskiej, którzy przemawiali na sesji, wskazywali na konieczność rozszerzenia walki o pokój i podkreślali ciężką sytuację pracowników przemysłu chemicznego w krajach kapitalistycznych. Wiceprzewodniczący Zjednoczenia Kowalew (ZSRR) stwierdził, że główne zadanie Zjednoczenia polega na wyjaśnieniu pracownikom przemysłu chemicznego zadań i znaczenia walki o pokój.

KOMISJA DO SPRAW USTAWY O STOPNIU INŻYNIERA

Komisja do spraw Ustawy o Stopniu Inżyniera — pod przewodnictwem kol. dyr. K. Matula — rozpatrzyła dotychczas 53 podania, opiniując je i odsyłając do Komisji Weryfikacyjno - Egzaminacyjnej przy Politechnice Warszawskiej.

Z pierwszej grupy podań, rozpatrzonych przez Komisję Weryfikacyjno-Egzaminacyjną przy Politechnice Warszawskiej w ilości 41, otrzymało stopień inżyniera bez egzaminu 28 osób; dopuszczono do egzaminu sprawdzającego 13 osób.

Egzamin sprawdzający z wynikiem dodatnim złożyło 9 osób, z wynikiem ujemnym — 1 osoba. Trzem osobom, wobec nadesłania usprawiedliwień, egzamin odłożono do następnego terminu.

W chwili obecnej Komisja rozpatruje 12 podań osób, ubiegających się o stopień inżyniera.

KRONIKA NOT

Sprawa upowszechnienia prasy technicznej

Naczelna Organizacja Techniczna przystąpiła w br. śladem lat poprzednich do zorganizowania akcji popularyzacji czasopism technicznych.

W roku bieżącym — ze względu na realizację Planu 6-letniego — należy położyć jeszcze silniejszy nacisk na akcję szkolenia nowych i podnoszenia kwalifikacji istniejących kadr technicznych.

W chwili bieżącej NOT (na ogólną ilość 49 czasopism technicznych) jest wydawcą 25 czasopism, a w r. 1951 planuje wydawanie 29 czasopism o nakładzie 2.117.000 egzemplarzy rocznie.

Osiągnięcie powyższego celu wymaga należytej propagandy. Zeszłoroczna akcja propagandy poparta przez PKPG okólnikiem Nr 5, zobowiązującym instytucje i zakłady przemysłowe do zgłaszania prenumeraty zbiorowej czasopism technicznych, nie dała, jak dotychczas, pożądanych wyników. Zasadniczą przyczyną tego stanu był brak informacji o czasopismach technicznych.

Celem ułatwienia zapoznania się z tematyką oraz celem umożliwienia czytelnikom wyboru właściwego czasopisma, NOT wydała prospekt i afisz, które zostały rozesłane do centralnych zarządów, zjednoczeń i zakładów przemysłowych.

NOT zwraca się do wszystkich Kolegów w terenie z prośbą o zwrócenie uwagi, czy prospekty i afisze zostały należycie wykorzystane w zakładach pracy, klubach racjonalizatorskich itp., jak również o stałą propagandę czasopism i werbunek prenumeratorów, zwłaszcza na prenumeratę zbiorową.

Wieczorowe szkoły inżynierskie NOT

Na wniosek Naczelnej Organizacji Technicznej, Prezydium Rządu na posiedzeniu w dniu 6 września br. zobowiązało Ministerstwo Szkół Wyższych i Nauki do przejęcia Wieczorowych Szkół Inżynierskich Naczelnej Organizacji Technicznej z dn. 1 października br.

W ten sposób zakończony został pierwszy etap istnienia Szkół Inżynierskich NOT.

Słuszne będzie podać do wiadomości wszystkich Kolegów zarówno motywy, które kierowały prośbą Prezydium NOT do Władz Państwowych, jak i decyzje tych Władz.

Słuszne też będzie podkreślić jeszcze raz znaczenie i możliwości inicjatywy społecznej, tak właściwej dla naszego ustroju.

Nie ulega żadnej wątpliwości, że zarówno inicjatywa, jak i organizacja oraz prowadzenie Szkół Inżynierskich NOT w tym pierwszym etapie, jest dużą zasługą terenowych działaczy Stowarzyszeń Technicznych.

Na konferencji prasowej w dniu 7 października br. w Ministerstwie Szkół Wyższych i Nauki — Wiceminister Golański w swym przemówieniu specjalnie podkreślił ten fakt, składając w imieniu Władz Państwowych publiczne podziękowanie tym wszystkim, którzy wysiłkiem swoim dopomogli do powstania Szkół Inżynierskich NOT.

Zgodnie z uchwałą Prezydium Rządu, Szkoły Inżynierskie stopniowo, w miarę możliwości technicznych, będą przejmowane przez Ministerstwo Szkół Wyższych i Nauki. Aż do przejęcia oficjalnego — wszystkie dotychczasowe instancje Naczelnej Organizacji Technicznej odpowiedzialne są za właściwy i nieprzerwany bieg spraw w Szkołach Inżynierskich NOT.

Rola społeczna Naczelnej Organizacji Technicznej i Stowarzyszeń Technicznych nie skończy się jednak również i z chwilą całkowitego przekazania Szkół Inżynierskich NOT. W dalszym ciągu inżynierowie i technicy — w ramach swych organizacji — pozostają do dyspozycji Władz Państwowych w zakresie takim, jakiego Władze te będą sobie życzyć, zresztą powyższe przewiduje również formalna uchwała Prezydium Rządu z dnia 6 września 1950 r.

Motywy, które skłoniły Prezesa NOT do wystąpienia o przejęcie Szkół Inżynierskich, były następujące:

— z jednej strony — powstanie Ministerstwa Szkół Wyższych i Nauki, obejmującego w ramach organizacji państwowej wszystkie szkoły wyższe,

— z drugiej strony — waga sprawy SI-NOT i żywiołowy wzrost ich ilości.

Przemawiał za tym szereg argumentów:

- a) Ukończenie etapu organizacyjnego SI-NOT, kiedy niezbędna była mobilizacja czynnika społecznego. Obecnie słuszne jest, aby normalny bieg prowadzenia szkół, sprawy budżetowe, personalne, inwestycyjne, kontroli — prowadził właściwy i wyspecjalizowany aparat państwowy.

Zorganizowanie i odpowiednia praca takiego aparatu w ramach NOT byłaby oczywiście możliwa, lecz ujemnie odbiłoby się to na ogólnej pracy i zadaniach NOT.

- b) Nasuwająca się w dalszym konsekwentnym rozwoju szkolnictwa wieczorowego konieczność koordynacji ich podbudowy w formie wieczorowych szkół technicznych typu licealnego, które umożliwiłyby wartościowym jednostkom z klasy robotniczej utrzymanie kolejno stopnia technika oraz inżyniera. Najlepszym rozwiązaniem tego zagadnienia jest kontynuowanie prowadzenia WSI przez Państwo.
- c) Utrzymanie jasności i przejrzystości finansowania, zaciemnionej przez subsydiowanie SI-NOT przez budżet NOT-u, zamiast przez właściwy resort państwowy — dodatkowo zmniejszało to sztucznie w budżecie Państwa sumy przeznaczone na oświatę i powodowało daleko idące trudności formalne.
- d) Konieczność ściślej i najdalej idącej koordynacji prac pomiędzy dziennymi szkołami inżynierskimi i politechnikami — a WSI.

Dotyczy to w szczególności inwestycji budowlanych, laboratoriów, urządzeń i przyrządów naukowych. Koordynacja taka — jak to widać już w tej chwili — jest niezbędna i pozwoli na poważne oszczędności środków finansowych, personelu naukowego i energii ludzkiej.

Wszystkie te argumenty sprowadzają się do jednego zasadniczego: Zarówno w Wieczorowych, jak i w Dziennych Szkołach Inżynierskich, powinien być jeden gospodarz — Ministerstwo Szkół Wyższych i Nauki.

Przekazanie Szkół Inżynierskich Naczelnej Organizacji Technicznej powinno być mobilizacją Stowarzyszeń Technicznych i ich placówek terenowych do innych, leżących jeszcze odłogiem lub też słabo postawionych odcinków pracy, mającej na celu podniesienie kwalifikacji kadr naukowo - technicznych.

Do takich odcinków należą kursy dla kandydatów na stopień inżyniera, konferencje techniczno - naukowe, cykle odczytowe itp.

Zjazdy naukowo - techniczne stowarzyszeń

Zgodnie z wytycznymi Sekretariatu Generalnego NOT, każde Stowarzyszenie powinno zorganizować w ciągu roku bieżącego zjazd o charakterze naukowo - technicznym.

Ustalono, że przy urządzeniu zjazdów należy wybierać wąski temat specjalności, przygotować odpowiednie referaty, nastawić uwagę i mobilizować opinię świata technicznego wokół tego zagadnienia.

Na zjazdy powinna przyjeżdżać ograniczona liczba specjalistów, co umożliwi wymianę myśli ludzi pracujących w instytutach naukowo - badawczych, w przemysle i Stowarzyszeniach.

Wytyczne organizowania zjazdów

- 1) Ścisłe powiązanie tematyki z planem 6-letnim;
- 2) Nawiązanie kontaktu z odpowiednimi instytutami naukowo - badawczymi i resortami;
- 3) Wybór specjalistów i powierzenie im opracowania referatów na ustalone tematy;

- 4) Rozesłanie powielonych referatów do wszystkich uczestników konferencji oraz umieszczenie ważniejszych referatów w prasie technicznej;
- 5) Wydanie po konferencji broszury, obejmującej referaty, dyskusje, ustalone tezy i dezyderaty.

Należy przypuszczać, że wszystkie organizowane konferencje naukowo - techniczne, poświęcone zagadnieniom technicznym w ramach wąskiej specjalności, dadzą dużo korzyści uczestnikom, a ponadto referaty zjazdowe opublikowane w prasie technicznej, a następnie wydane w formie książkowej przez Państwowe Wydawnictwa Techniczne, przyczynią się poważnie do szerzenia wiedzy technicznej i upowszechnienia najnowszych osiągnięć w dziedzinie techniki.

KRONIKA STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Konferencja Racjonalizatorów Przemysłu Gumowego i Tworzyw Sztucznych

Dnia 9 grudnia br. w Łodzi w szkole zawodowej Przemysłu Gumowego odbyła się Konferencja Racjonalizatorów Przemysłu Gumowego i Tworzyw Sztucznych.

Narada na temat najnowszych zdobyczy wiedzy technicznej

W celu podwyższenia kwalifikacji przedstawicieli technicznych Klubów Techniki i Racjonalizacji, Zarząd Główny S. I. T. P. Chem. zorganizował w dniach 15—17 grudnia br. w Gliwicach naradę, której tematem były najnowsze zdobycze wiedzy technicznej, z następującym programem:

inż. Bartoszewicz St.	— Zagajenie
Prof. Bretsznajder St.	— Nowe metody pracy przesu chemicznego
„ Leśniński W.	— Postępy przemysłowej syntezy chemicznej
„ Ciborowski J.	— Metody matematyczne w inżynierii chemicznej
„ „	— Procesy podstawowe inżynierii chemicznej
„ Trzebiatowski W.	— Rentgenografia
„ Kemula W.	— Polarografia
mgr. Ścisłowska J.	— Podstawy spektrochemii stosowanej
inż. Leidler K.	— Reaktory dla reakcji chemicznej
Prof. Hobler T.	— Ruch ciepła i masy
dr Chromy L.	— Zadania Klubów Racjonalizacji i Techniki oraz dyskusja.

Kursy dokształcające

w ramach akcji szkoleniowej Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego

Zgodnie z uchwalonym na dorocznym Zjeździe Delegatów planem działalności, Zarząd Główny Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego organizuje Kurs przygotowawczy do egzaminu na stopień inżyniera zawodowego z dziedziny chemii.

Celem kursu jest uzupełnienie wiedzy technicznej kandydatów na stopień inżyniera zawodowego wiadomościami teoretycznymi, których znajomość wymaga na jest przez Komisję Weryfikacyjno - Egzaminacyjne zgodnie z Ustawą o stopniu inżyniera z dnia 28 stycznia 1948 r.

Wychodząc z założenia, że kandydaci na kurs posiadają odpowiednie kwalifikacje praktyczne z zakresu swojego zawodu — program kursu przygotowawczego przewiduje przede wszystkim przerobienie przedmiotów podstawowych: matematyki, fizyki z elektrotechniką ogólną, chemii ogólnej z podaniem podstaw chemii organicznej i chemii fizycznej, podstaw maszynoznawstwa ogólnego z uwzględnieniem maszyn i urządzeń elektrycznych spotykanych w przemyśle chemicznym, zapoznanie się z zasadami rysunku technicznego i geometrycznego oraz podstawowymi elementami geometrii wykreślnej.

Poza tym przewiduje się przerobienie przedmiotów o charakterze ogólnym jak: „Nauka o świecie i Polsce Współczesnej“, Zagadnienia Organizacji Pracy, Współzawodnictwa i Racjonalizacji, Higiena i Bezpieczeństwo pracy w przemyśle chemicznym.

Jeśli chodzi o technologię i maszynoznawstwo specjalne, to poszczególnych kandydatów obowiązować będzie przerobienie tylko materiału dotyczącego ściśle zakresu wąskiej ich specjalizacji.

Kurs ten będzie w zasadzie prowadzony drogą korespondencyjną. Możliwe jest jednak również zorganizowanie w większych centrach, posiadających większą ilość kandydatów — wykładów bezpośrednich.

W celu przyjęcia z pomocą w czasie studiów słuchaczom w ośrodkach terenowych skupiających przynajmniej kilku kursantów, zorganizowane będą poradnie, w których powołani w tym celu inżynierowie będą udzielali zgłaszającym się do nich kursantom żądanych wyjaśnień i wskazówek dotyczących przerobionego programu kursu.

Prowadzone będą również repetycje i kolokwia oraz konsultacje z wybitnymi specjalistami.

Uczestnicy kursu obowiązani będą przerobić wskazany w skryptach materiał, wykonać przewidziane ćwiczenia i zadania, po czym otrzymają świadectwo z przesłuchania kursu.

Kandydaci na kurs powyższy winni odpowiadać warunkom stawianym kandydatom na stopień inżyniera zgodnie z art. 7 wyżej wspomnianej ustawy przez Ko-

misje Weryfikacyjno - Egzaminacyjne, a mianowicie winni posiadać:

- 1) ukończoną średnią szkołę zawodową lub równorzędne kursy oraz 5-cio letnią praktykę zawodową odpowiadającą kierunkowi studiów, w tym przynajmniej trzy lata na stanowisku powierzonym zazwyczaj inżynierom,
- 2) kandydaci, którzy nie ukończyli średniej szkoły zawodowej — winni wykazać się 10-cio letnią praktyką zawodową, w tym conajmniej 5 lat na stanowiskach powierzanych zazwyczaj inżynierom.

Kurs będzie bezpłatny i uczestnicy kursu będą musieli zapłacić jedynie za otrzymane skrypty wykładów poszczególnych przedmiotów — 25% ich rzeczywistego kosztu wydania.

Termin rozpoczęcia kursu przewidziany jest na początek roku 1951 i będzie trwał ok. 6 miesięcy.

Należy podkreślić, że kurs przygotowawczy na stopień inżyniera ma jedynie ułatwić kandydatom przygotowanie teoretyczne przedmiotów podstawowych — nie zwiększa jednak posiadanych już przez nich uprawnień do ubiegania się o stopień inżyniera.

W roku 1951 przewiduje się również zorganizowanie kursu dla pracowników wysuniętych na stanowiska techniczne. Celem tego kursu będzie podniesienie kwalifikacji zawodowych, a tym samym zapewnienie możliwości dalszego awansu zawodowego i społecznego.

Wszyscy pragnący wziąć udział w powyższych kursach winni o tym zawiadomić Zarząd Główny Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego Gliwice, ul. Zwycięstwa 17 do dnia 23 grudnia br. — przesłać odpowiednio wypełnioną ankietę, której wzory można otrzymać w Oddziałach Personalnych zakładów pracy podległych Centralnym Zarządom Przemysłu: Chemicznego, Gumowego, Przetwórczo - Tłuszczowego, oraz we wszystkich Oddziałach Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.



W numerze 9 „Przemysłu Chemicznego“ na skutek przeoczenia został przestawiony materiał „Kroniki“ na str. 548, a mianowicie:

Wiadomość dotycząca Działu Postępu Technicznego C.Z.P.Chem. (wiersz 12, szpalta prawa) powinna była być umieszczona jako notatka nie związana z Konferencją Badawczą Przemysłu Środków Ochronnych Roślin i Zwierząt.

W nr 10 należy wprowadzić następujące poprawki:
Str. 604 szpalta prawa, wiersz 21 zamiast z „arsenotolidyną“ powinno być „metoda arsenotolidynowa“.

str. 605 szpalta prawa i

str. 606 szpalta lewa wszędzie zamiast „arsenian“ powinno być „arsenin“.

W Nr 11 zauważono następujące błędy:

str. 695 nazwisko pod fotografią powinno brzmieć:

„D. N. Prianisznikow“.

str. 696 nazwisko pod fotografią powinno brzmieć:

„A. J. Poraj-Koszc“.

str. 698 szp. prawa wiersz ostatni powinno być:

„J. S. Wawilow“.

W treści polskiej i angielskiej zostało opuszczone nazwisko współautorki artykułu pt. „Zastosowanie chromatografii na bibule do wykrywania cynku, żelaza, miedzi, ołowiu i glinu w wodzie“ I. Obuchowskiej.

PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII

Opracowany przez

OŚRODEK DOKUMENTACJI GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK I

WARSZAWA, GRUDZIEŃ 1950

NR 4

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 są symbolem klasyfikacji dziesiętnej znak L1 jest symbolem Ośrodka Dokumentacji Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej, ostatnie cyfry oznaczają bieżący numer i rok „Przeglądu Bibliograficznego”.

1. CHEMIA FIZYCZNA

171x 542.7:546.11:677.054

L1 — 4,50

173x

541.183:547.21

L1 — 4,50

Berets D. J., Greene E. F., Kistiakowsky G. B. (The Gibbs Chemical Laboratory, Harvard University): **Detonacje gazów. I. Fale stojące w mieszaninach wodoru i tlenu.** „Gaseous Detonations. I. Stationary Waves in Hydrogen-Oxygen Mixtures”. J. Am. Chem. Soc., Waszyngton, mies., t. 72, nr. 3, marz. 50, s. 1080; B5, 6 str., 1 rys., 1 wykr., 15 poz. bibl. — Badano szybkość detonacji w mieszaninach wodoru i tlenu oraz wodoru, tlenu i argonu lub helu. Wyniki są zgodne z teorią Chapmana — Jougueta tylko przy stechiometrycznym stosunku tlenu i wodoru. Niezgodność z teorią można częściowo wytłumaczyć stratami energii gazu. (c.d.n.).

Lewis W.K., Gilliland E.R., Chertow B. i in. (The Dpt. of Chemical Engineering of the Massachusetts Institute of Technology): **Równowaga między zaadsorbowanymi parami a fazą gazową. I. Propan i propylen na węglu aktywnym i żelu krzemionkowym.** „Vapor-Adsorbate Equilibrium. I. Propane-Propylene on Activated Carbon and on Silica Gel.” J. Am. Chem. Soc., Waszyngton, mies., t. 72, nr 3, marz. 50, s. 1153; B5, 4,5 str., 1 rys., 2 wykr., 3 tab., 7 poz. bibl. — Zbadanie izoterm adsorpcji par propanu i propylenu na węglu aktywnym i żelu SiO₂ w temperaturze 25°C. W obydwu przypadkach propylen jest łatwiej adsorbowany niż propan, pomimo, że jest od propanu lotniejszy. (c.d.n.).

174x

541.183:547.21

L1 — 4,50

172x

542.7:542.3

L1 — 4,50

Berets D.J., Greene E.F., Kistiakowsky G.B.: **Detonacja gazów. II. Zapoczątkowanie przez falę uderzeniową.** „Gaseous Detonations. II. Initiation by shock waves”. J. Am. Chem. Soc., Waszyngton, mies., t. 72, nr. 3, marz. 50, s. 1086; B5, 5 str., 2 wykr., 19 poz. bibl. — c.d. Doświadczenia prowadzono w rurze podzielonej diafragmami celofanowymi na trzy części. W pierwszej części znajdowała się mieszanina zapoczątkowująca wybuch, w środkowej części — powietrze, a w trzeciej — badana mieszanina. Otrzymane wyniki omówiono z punktu widzenia teorii Chapmana — Jougueta — v. Neumanna.

Lewis W.K., Gilliland E.R., Chertow B. i in. (The Dpt. of Chemical Engineering of the Massachusetts Institute of Technology): **Równowaga między zaadsorbowanymi parami a fazą gazową. II. Acetylen i etylen na węglu aktywnym i żelu krzemionkowym.** „Vapor-Adsorbate Equilibrium II. Acetylene-Ethylene on Activated Carbon and on Silica Gel.” J. Am. Chem. Soc., Waszyngton, mies., t. 72, nr. 3, marz. 50, s. 1157; B5, 2,5 str., 2 wykr., 4 tab., 6 poz. bibl. — c.d. Określenie izoterm adsorpcji i desorpcji oraz krzywych równowagi przy ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze 25°C. Zjawiska adsorpcji okazały się odwracalne. Nad węglem aktywnym acetylen jest bardziej lotny niż etylen. Nad żelem SiO₂ bardziej lotny jest etylen. (c.d.n.).

Chemia Fizyczna

175x 541.183:547.21 L1 — 4,50

Lewis W.K., Gilliland E.R., Chertow B. i in. (The Dpt. of Chemical Engineering of the Massachusetts Institute of Technology): **Równowaga między zaadsorbowanymi parami a fazą gazową. III. Wpływ temperatury na układy etylen-propan i etylen-propylen nad żelazem krzemionkowym.** „Vapor-Adsorbate Equilibrium. III. The Effect of Temperature on the Binary Systems Ethylene-Propane, Ethylene-Propylene over Silica Gel“. J. Am. Chem. Soc., Waszyngton, mies. t. 72, nr 3, marz. 50, s. 1160; B 5, 4 str., 7 wyk., 5 tab., 2 poz. bibl. — c. d. Określenie izoterm adsorpcji i desorpcji etylenu, propanu i propylenu na żelu SiO_2 w temperaturach 0, 25 i 40°C. Określenie krzywych równowagi układów etylen-propan i etylen-propylen nad żelazem SiO_2 w temperaturach 0, 25 i 40°C. W układach z propylenem etylen jest bardziej lotny niż w mieszaninie z propanem.

176x 542.9:546.22 L1 — 4,50

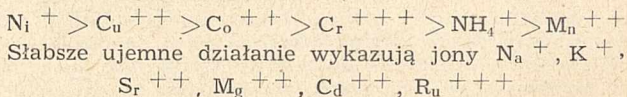
Meadow J. R., White T. A. (University of Kentucky, Lexington, Ky.): **Odsiarkowywanie heptanowych roztworów organicznych związków siarki.** „Desulfurization of Heptane Solutions of Organic Sulphur Compounds“. Ind. Eng. Chem., Waszyngton, mies., t. 42, nr 5, maj 50, s. 925; A4, 4,2 str., 3 wyk., 5 tabl., 29 poz. bibl. — Zbadano odsiarkowujące działanie w temperaturze pokojowej kwasu siarkowego, kwasu siarkowego z dwutlenkiem azotu, chlorku i bromku glinowego oraz fluorowodoru bezwodnego i w roztworze wodnym. Jako związki siarki stosowano merkaptany, siarczki i dwusiarczki oraz tiofen i czterowodorotiofen. Osiągnięto do 98% odsiarkowania.

177x 541.11:668.5/7 L1 — 4,50

Haldenwanger H. (Holdenstedt): **Obliczanie lotności względnej z temperatur wrzenia czystych składników mieszaniny dwuskładnikowej.** „Berechnung der relativen Flüchtigkeit aus den Siedetemperaturen zweier reinen Komponenten eines Stoffgemisches“, Chem. Ing. Technik, Frankfurt n/M., dwutyg., nr 1, stycz. 50, s. 8; A4, 3,5 str., 1 tabl., 14 poz. bibl. — Wyprowadzenie wzoru pozwalającego obliczyć względną lotność dwóch składników mieszaniny, jeżeli znane są temperatury wrzenia czystych składników, które wykazują równoległy przebieg krzywych prężności pary. W praktyce osiąga się dokładne rezultaty przy małych różnicach w temperaturach wrzenia. Zastosowanie dla mieszanin związków pochodzących ze smoły węgla kamiennego, oraz dla produktów przemysłu tłuszczowego i perfumeryjnego. Względna lotność pozwala wyliczyć dane krzywych równowagi układu ciecz - para.

178x 541.141:546.766 L1 — 4,50

Asperger S.: **Kinetyka fotochemicznego utleniania żelatyny dwuchromianowej.** „O kinetici fotokemijsko oksydacji bikromatne żelatine“. Archiv za Kemiju, Zagrzeb, kwart. 48, s. 46; 22X15 cm, 15 str., 10 wyk., 4 tab., 6 poz. bibl. — Szybkość utleniania oznaczono drogą fotoelektrycznego pomiaru wygaszania światła przez brunatne produkty reakcji (CrO_3 , Cr_2O_3 i CrO_2). Największą szybkość reakcji fotoutlenienia uzyskano dla pH roztworów blisko punktu izoelektrycznego żelatyny. Wyprowadzono hipotezę roboczą procesu, oraz zbadano szereg kationów, które zmniejszają szybkość utlenienia. Na podstawie zdolności przeciwdziałania reakcji utlenienia można ułożyć te kationy wg następującej kolejności:



2. CHEMIA NIEORGANICZNA

179x 536.6:541.183.5:553.3/6 L1 — 4,50

Miller J. G., Heinemann H., Mc Corter W. S. (Attapulugus Clay Company and Porocel Corporation, Philadelphia Pa) — **Ciepło zwilżania aktywowanego boksytu i gliny Attapulugus.** — „Heat of Wetting of Activated Bauxite and Attapulugus Clay“. Ind. Eng. Chem., Waszyngton, mies., t. 42, nr 1, stycz. 50, s. 151, — A 4, 3 str., 2 rys. 3 tabl., 11 poz. bibl. — Gлина Attapulugus jest pewną odmianą ziemi Fullera. Gлина ta oraz boksyt są ważnymi przemysłowymi adsorbentami. Oznaczono kalorymetrycznie ciepło zwilżania powyższych substancji różnymi cieczami oraz zależność ciepła zwilżania od temperatury aktywacji i wilgotności tych adsorbentów.

180x 541.128:546.13:546.621 L1 — 4,50

Dołgow B. N., Larin N. A. (Leningr. Gos. Uniwersitet im. A. A. Zdanowa. Kafedra org. chim.). — **Reakcja z chlorkiem glinowym otrzymanym według Radziwanowskiego. Kondensacja benzenu z niektórymi alifatycznymi nienasyconymi chlorowcopochodnymi i wielochlorowcopochodnymi.** — „Reakcji s chloristym aliminiem, poluczennym po Radziwanowskomu. Kondensacji benzola s niekotorymi alifaticzeskimi niepredielnymi galoidoproizwodnymi i poligaloidoproizwodnymi“. — Żur. Obszcz. Chim., t. 20/82, nr 3, marz. 50, s. 450, — B 5, 8 str., 10 poz. bibl. Stwierdzono że AlCl_3 , przygotowany według Radziwanowskiego, działa tak samo jak zwykły AlCl_3 , wykazując przy reakcjach kondensacji wpływ rozszczepiający i izomeryzujący. Zauważono, że ze zwiększaniem liczby atomów chlorowca w chlorowcopochodnych obniża się ich zdolność do kondensacji, co potwierdza zmniejszanie się wydajności mono- i dwufenylopochoodnych i brak wyższych wielofenylopochoodnych w końcowych produktach reakcji w obecności tego katalizatora. Chlorowiec, znajdujący się przy podwójnym wiązaniu praktycznie nie reaguje w obecności chlorku glinowego sporządzonego według Radziwanowskiego.

Chemia Nieorganiczna

181x 541.123.59:546.7.766.05 L 1 — 4,50

Costa L. R., (Mutual Chemical Comp. Baltimore USA). **Oczyszczanie na jonitach roztworów kwasu chromowego.** „Regeneration of Chromic Acid Solutions by Cation Exchange“. Ind. Eng. Chem., mies. t. 42, nr 2, luty 50, s. 308, — A4, 3,5 str., 1 wyk., 3 tabl., 10 poz. bibl. — Roztwory kwasu chromowego mogą być oczyszczone od glinu miedzi, żelaza itp. przez przepuszczanie ich przez złoża wymienniczy kationowych, odpornych na utlenienie.

3. CHEMIA ORGANICZNA

182x 541.128:546.31 L 1 — 4,50

Wegler R., Pieper G. (Wissenschaftliches Hauptlabor. der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen): **O przyłączeniu amin do styrenu. Łatwa metoda otrzymywania pochodnych azotowych β -fenylo-etyloaminy.** „Über die Anlagerung von Aminen an Styrol. Eine einfache Methode zur Darstellung von N-substituierten β -Phenyläthylaminen“. Chem. Ber., Weinheim, dwumies., t. 83, nr 1, luty 50, s. 1; A5, 5,5 str., 8 poz. bibl. — Pochodne styrenu podstawione w pierścieniu lub łańcuchu bocznym otrzymuje się przez przyłączenie do niego amoniaku oraz pierwszorzędowych i drugorzędowych amin. Katalizatorami tych reakcji są metale alkaliczne. Jednocześnie otrzymuje się z dobrą wydajnością β -fenyloetyloaminę i jej pochodne.

183x 547.82:542.9 L 1 — 4,50

Dornow A., Bruncken K. (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Hannover): **Synteza pewnych aminoalkoholi szeregu pirydyny.** „Synthese einiger Aminoalkohole der Pyridinreihe“. Chem. Ber. Weinheim, dwumies., t. 83, nr 2, kwiec. 50, s. 184; A5, 3,5 str., 1 tabl., 9 poz. bibl. — Otrzymywanie pewnych aminoalkoholi szeregu pirydynowego, które działaniem fizjologicznym przypominają dwufenylo-amino-alkohole. Zamiast dwóch reszt fenylowych występują dwa pierścienie pirydynowe. Podstawienie reszty piperydylowej zamiast pirydylowej zmniejsza toksyczność.

184x 542.9:547.612.39:546.13 L 1 — 4,50

Zinner H. (Institut für Organische Chemie der Universität Jena): **Otrzymywanie β -cztero-acetylo-ribofuranozy.** „Darstellung der β -Tetraacetyl-ribofuranose“. Chem. Ber., Weinheim, dwumies., t. 83, nr 2, kwiec. 50, s. 153; A5, 3,5 str., 2 tabl., 13 poz. bibl. — Powstawanie czteroacetylo-ribofuranozy i β -czteroacetylo-ribofuranozy przy acetylowaniu w wyższych temperaturach d-ribozy bezwodnikiem kwasu octowego lub octanem sodowym i pirydyną. Budowa tych związków i własności. Otrzymywanie acetylochlooribopyranozy.

185x 577.15:542.9:547 L 1 — 4,50

Hasse K., Schumacher H. W. (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Karlsruhe): **Produkty dekarboksylacji kwasu l-glutaminowego za pomocą roślinnej dekarboksylazy.** „Das Reaktionsprodukt der Decarboxylierung von l-Glutaminsäure mittels pflanzlicher Decarboxylase“. Chem. Ber., Weinheim, dwumies., t. 83, nr. 1, luty 50, s. 68; A 5, 3,5 str., 3 tabl., 5 poz. bibl. — Znalezione optymalne warunki eurytmicznej dekarboksylacji kwasu l-glutaminowego przy pomocy miąższu rzodkwi. Jako produkt reakcji wyodrębniono kwas γ -aminomasłowy.

186x 541.128:546.3:547.82 L 1 — 4,50

Wegler R., Pieper G. (Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen): **Przyłączenie alkilo-pirydyn do styrenu i butadienu wobec metali alkalicznych.** „Über die Anlagerung von Alkylpyridinen an Butadien und Styrol in Gegenwart von Alkalimetalle“. Chem. Ber., Weinheim, dwumies., t. 83, nr. 1, luty 50, s. 6; A 5, 4 str., 9 poz. bibl. — α -pikolina przyłącza się wobec sodu do butadienu podczas ogrzewania w autoklawie w temperaturze 100 — 150°. Podobnie przyłącza się ona do styrenu. Powstają przy tym wyższe pochodne alkyłowe pirydyny.

187x 547.91:536.5 L 1 — 4,50

Kinsel A. (Daugherty Refinery A. Division of L. Sonneborn Sons, Inc.). **Konsystencja produktów naftowych i wosków.** „Consistency of Petrolatum and Waxes“. Chem. Products, Londyn, mies., t. 13, nr 2, styc. 50, s. 61; B 5, 2 str. — Temperatura topnienia i konsystencja są najważniejszymi własnościami fizycznymi, charakteryzującymi produkty naftowe i woski. Oznaczanie temperatury topnienia kilkoma metodami, dającymi różne wyniki.

4. ANALIZA CHEMICZNA

188x 545.37:546:733 L 1 — 4,50

Pribil R., Svestka L.: **Chromometryczne oznaczanie trójwartościowego kobaltu.** „Chromometrické stanování trojmocneho kobaltu“. Chemické Listy, Praga, mies., t. 44, Nr 2, 10 luty 50, s. 30; A4, 4 str., 5 tabl. 7 poz. bibl. — Badano wpływ czynników redukcyjnych na kompleks trójwartościowego kobaltu z kwasem etylenodwuaminoczerooctowym. Znalezione, że chlorek chromawy redukuje ten kompleks ilościowo w ośrodku kwaśnym w 60°C. Na tej podstawie oparto nową metodę potencjometrycznego oznaczania kobaltu w obecności pierwiastków, które nie są redukowane chlorem chromu (II) — np. Mg, Zn, Ni, Cr, Al itp.

Analiza Chemiczna

189x 545.3 L 1 — 4,50

Kalvodo R., Zyko J.: **Nowa metoda miareczkowania polarograficznego.** „Nové polarometrické titrace“. Chemické Listy, Praga, mies., t. 44 Nr 1, 10 stycz. 50, s. 1; A₄, 2,3 str., 4 wyk., 4 poz. bibl. — Oznaczono Cu⁺⁺ żelazicjankiem potasu jako czynnikiem miareczkującym, stosując kontrolę polarograficzną. Najlepsze wyniki uzyskano dla miareczkowania w 1 n kwasie octowym lub w mieszaninie 0,5 n kwasu octowego i 0,5 n kwasu azotowego, stosując siłę elektromotoryczną równą 0,4 V.

190x 543:546.711—86 L 1 — 4,50

Pribil R., Horacek J.: **Zastosowanie jonów kompleksowych w analizie chemicznej.** „Pouziti komplexonu v chemické analýze“. Chemické Listy, Praga, mies., t. 44, Nr 1, 10 stycz. 50, s. 10; A₄, 6,5 str., 12 tabl., 5 poz. bibl. — Szybka metoda oznaczania manganu w szerokim zakresie stężeń i w obecności znacznych ilości innych jonów opiera się na redukcji trójwartościowego manganu związanego w kompleksie z etylenodwuaminocterooctanem sodu. Oznaczenie przeprowadza się potencjometrycznie roztworem siarczanu żelaza, lub jodometrycznie.

191x 545.82:546.182.6 L 1 — 4,50

Cupr V., Peroutka O.: **Nefelometryczne oznaczanie fosforanów.** „Nefelometrické stanoveni fosforènanu“. Chemie, Praga, mies., t. 6, Nr 1, stycz. 50, s. 8; A₄, 1,7 str., 2 poz. bibl. — Oznaczano nefelometrycznie koagulację koloidalnych fosforanów, powstających przy wytrącaniu fosforanów molibdenianem w obecności niektórych alkaloidów, np. strychniny. Badano: stabilizację suspensji lyofilnymi koloidami (alkoholem poliwinylowym) oraz wpływ kapilarnie aktywnych substancji na przebieg oznaczenia nefelometrycznego w czasie. Strychninę zastąpić można pirydyną, co nie wpływa na zmiany dokładności.

192x 543.3 L 1 — 4,50

Komarek K.: **Postępy w dziedzinie analizy wody.** „Pokroky v analýse vod“. Chemie, Praga, mies., t. 6, Nr 2, luty 50, s. 27; A₄, 2 str. 8 poz. bibl. — Analiza wagowa jest coraz mniej stosowana, a prócz tego w większości metod stosuje się odczynniki organiczne. Zbadano już nowe metody oznaczania: krzemionki, glinu, żelaza, wapnia, magnezu, soli amonowych, sodu i potasu oraz manganu. Metody fotometryczne i kolorymetryczne.

193x

545.1:546.881:547.831.1

L 1 — 4,50

Fidler J. (Instytut Chemiczny, Praga): **Przyczynek do oznaczania soli wanadu chinoliną i niektórymi alkaloidami grupy chinoliny.** „Příspěvek ke stanovení vanaditanu chinolinem a některými alkaloidy skupiny chinolinové“. Chemický Obzor, Praga, mies., t. 25, Nr 1, 30 stycz. 50, s. 1, A₄, 4,5 str., 1 fot. 4 poz. bibl. — Celem pracy było zastosowanie siarczanu chinoliny do oznaczania wanadu. Stwierdzono, że wytrącenie wanadu przy zastosowaniu tego odczynnika nie jest całkowite zarówno w silnie zakwaszonych, jak obojętnych lub słabo alkalicznych roztworach. Skład osadu nie zależy od ilości czynnika wytrącającego. Wysuszony w temperaturze pokojowej osad jest krystaliczny i ma skład: V₂O₅ · H₂O · C₉H₇N.

5. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

194x 541.13 L 1 — 4,50

Müller F. (Physikalisch chemisches Laboratorium der Holzverzuckerungs A. G.) — **Zadania i problemy współczesnej Elektrochemii (II).** „Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie (II)“. — Chimia (Switz), mies., t. 4, nr 1, 15 stycz. 50, s. 1; A₄, 5 str., 3 rys., 113 poz. bibl. — Fabrykacja fluoru w Niemczech: 1) Elektrolit KHF₂, elektrody grafitowe i srebrna, diafragma perforowana, temp. 245°C, 2) Elektrolit KF 2, 5HF, elektrody metalowe, temp. 70 — 85°C. W Ameryce używają jako elektrolitu KF · 2HF i KHF₂ w 275°C z dodatkiem LiF. Najlepsze elektrolity — KF·HF i KF (2 — 2,5HF). Najlepsze elektrody: grafitowe, niklowe i węglowe, impregnowane miedzią. Modele elektrolizera Pinstona i laboratoryjnego. Otrzymywanie węglodwulfuorów przy użyciu katalizatorów Ag, Co, Mn, Cr, „Teflon“ i „Kel-F“. Zastosowanie związków fluoru. Produkcja fosforu, grafitu, korundu, kwarcu, dwusiarczku węgla i węgliku wapnia. Proces termiczny Lurgie'go — otrzymywanie glinu. Ekstrakcja glinu rtęcią. Procesy redukcyjne przy otrzymywaniu K, Ca, Co, Be, Zn, Mg, Ti, Ta i Nb. Własności i zastosowanie tytanu i cyrkonu.

195x

622.334:542.9

L 1 — 4,50

Elliott M. A., Kandiner H. J., Kallenberger R. H. i inni. Bureau of Mines). — **Uwodornianie bitumicznego węgla w eksperymentalnej fabryce.** „Hydrogenation of bituminous coal in experimental flow plant“. Ind. Eng. Chem., mies., t. 42, nr 1, stycz. 50, s. 83; A₄, 9 str., 3 rys., 9 wyk., 2 tabl., 5 poz. bibl. — Eksperymentalne urządzenie do uwodorniania pasty węglowej w wysokich temperaturach i pod wysokim ciśnieniem. Zmieniało temp. od 420° do 480°, czas zetknięcia się od 1 do 80 minut i stężenie węgla w paście od 20 do 50%. Jako zmienne drugorzędne określono: związany tlen, siarkę, asfalt, niedestylujący rozpuszczalnik (olej) absorbcję wodoru, powstałe gazy węglowodorowe i inne. Podano wykresy ujmujące poszczególne zależności.

Analiza Chemiczna

196x 66.09:661.5:631.84(44) L 1 — 4,50

Vergnes J., Patry M. (Office National Industriel de l'Azote). **Produkcja amoniaku z gazu naturalnego z Saint-Marcet.** „La fabrication de l'ammoniaque á partir du gaz naturel de Saint-Marcet“. — Chimie et Industrie, Paryż, mies., t. 63, nr 5, maj 50, s. 487, A4, 7 str., 8 fot., 2 rys. — Zastosowanie gazu naturalnego jako surowca do produkcji amoniaku. Krakowanie gazu naturalnego z Saint-Marcet, składającego się w 92% z metanu, prowadzi do otrzymania wodoru. Opisano dwie różne metody, stosowane w dwóch zakładach, produkujących nawozy.

197x 546:546.18:549.75 L 1 — 4,50

Simmons W. R., Roberston L. H. (University of Tennessee - Knoxville, Tenn.) — **Oznaczanie całkowitego fosforu w organicznych fosforanach.** „Determination of total phosphorus in organic phosphates“. Anal. Chem., t. 22, nr 2, luty 50, s. 294, — A 4, 2,25 str., 4 tabl., 10 poz. bibl. — Dwie metody konwersji fosforu organicznego (z fosforanów organicznych używanych jako środki owadobójcze np. czteroetylopirofosforan itp.) w zjonizowane orto-fosforany: 1) działanie jodowodem, które trwa od 5 minut do 10 dni zależnie od rodzaju rodnika organicznego, 2) utlenienie mieszaniną kwasów azotowego, nadchlorowego i siarkowego wobec molibdenianu sodowego. Otrzymany roztwór fosforanów oznacza się następnie alkalimetrycznie metodą molibdenianową. Metoda daje całkowitą mineralizację w ciągu 30 minut i została uznana za jedynie użyteczną. Wahania wyników $\pm 0,2\%$.

6. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

198x 547.98 L 1 — 4,50

Patterson G. H. (Jackson Laboratory, E. J. du Pont de Nemours and Co., Inc.) — **Alifatyczne chlorki sulfonylewe jako środki garbujące skórę.** „Aliphatic Sulphonyl Chlorides for Tanning Leather“. — J. Am. Leather Chemists Assoc., Easton, mies., t. 44, Nr 1, stycz. 49, s. 2, — B5, 12 str., 3 wyk., 1 tabl., 27 poz. bibl. — Najprostszą formą produkcji chlorków sulfonylowych jest proces Reeda: $C_n H_{2n} + SO_2 + Cl_2 \rightarrow C_n H_{2n+1} + SO_2 Cl$. Chlorki sulfonylewe najlepiej wiążą się ze skórą w 40°C w obecności Na_2CO_3 . Zawartość siarki w skórze wygarbowanej odpowiada nasyceniu azotu aminowego w kollagenie. Dzięki widmom podczerwonym stwierdzono istnienie mostka — SO_2 —.

199x 547.22

L 1 — 4,50

Wyrób tkanin pokrytych polichlorkiem winylu. Technika pokrywania, kolandrowania i ornamentacji. „Manufacture of P.V.C. Coated Fabric. Spreading, Calendering and Embossing Techniques“. Brt. Plastics, London, mies., t. 22, Nr 248, stycz. 50, s. 20, — A5, 6 str., 6 fot., 3 rys. Krótki opis metod fabrykacyjnych stosowanych przez Imperial Chemical Industries Ltd., Leathercloth Division, zawierający wyszczególnienie techniki i ilustracje maszyn stosowanych w tej fabryce do pokrywania tkanin polichlorkiem winylu. Otrzymywany wyrób nosi nazwę handlową „Vynide leathercloths“.

200x 674.8

L 1 — 4,50

Aries R. S., Pollak A. **Lignina w przemyśle.** „Les lignines dans l'industrie“. Chimie et Industrie, Paryż, mies., t. 63, nr 5, maj 50, s. 494, A 4, 8 str., 1 tabl. — Źródła ligniny, charakterystyka produktu, metody otrzymywania i dalsze zastosowanie np. jako surowiec do wyrobu waniliny. Wymieniono produkowane na terenie Stanów Zjednoczonych gatunki lignin i ich nazwy fabryczne.

201x 661.7:675.9

L 1 — 4,50

R. V.: **Zastosowanie środków zmiękczających w garbarstwie.** „L'emploi des produits adoucissants synthétiques dans l'industrie du cuir“. Rev. Tech. Inds. cuir, t. 42, nr 1, 50, s. 4 — B 5, 1 str. Środki czynne kationowo typu Sapamine KW stosuje się do: 1) ożywiania kolorów przy barwnikach kwaśnych i bezpośrednich, 2) wyrównywania wyfarbowań za pomocą barwników zasadowych, 3) rozmaczania skór w środowisku kwaśnym, 4) w przemyśle obuwiowym.

202x 542.952.6:547.391.1:547.571

L 1 — 4,50

Vystřil A., Bohdanecki M. **Polimeryzacja metylometakrylanu w obecności benzaldehydu.** „Polymerace methylmethakrylatu v přítomnosti benzaldehydu“. Chemicke Listy, Praga, mies., t. 43, maj 49, s. 97, A4, 5,6 str., 4 wyk., 3 tabl., 12 poz. bibl. — Wpływ benzaldehydu na polimeryzację metylometakrylanu polega na zmniejszeniu okresu indukcyjnego (polimeryzacja w bloku) do blisko zera, lub na skróceniu okresu indukcji i zwiększeniu szybkości polimeryzacji (polimeryzacja w roztworze).

Technologia Organiczna

203x 663.51.003 L 1 — 4,50

Sigmund R., inż. dr. **Zarządzenia finansowe odnośnie spirytusu zakupywanego po cenie niższej dla celów technicznych** „Financi predpisy o lihu odebranem za sníženou cenu k technickým účelům“. Chemický Obzor, Praga, mies., t. 24, Nr 2, luty 49, s. 10, A4, 3 str. — Przegląd obecnych zarządzeń obowiązujących w Czechosłowacji odnośnie różnych rodzajów etanolu oraz sposobów zastosowania etanolu w przemyśle.

204x 547.94:668.7 L 1 — 4,50

Markaczewa T.M., Lebedewa G.N. — **Otrzymywanie kwasu nikotynowego z ciężkich zasad smoły powęglowej**. — „Połączenie nikotynowej kwasu z ciężkich osnowanij kamiennougolnoj smoły“. — Żur. Prikladnoj. Chim. Moskwa, mies., t. 23, nr 3, marz. 50, s. 299, — B5, 7 str., 1 rys., 2 tab. 1 poz. bibl. — Udowodnienie możliwości otrzymywania kwasu nikotynowego z wąskiej frakcji 236,5 — 247° ciężkich zasad smoły powęglowej drogą utlenienia kwasem siarkowym w obecności selenu. Wydajność kwasu nikotynowego technicznego wynosi 25 — 35% w stosunku do użytej frakcji, lub 5,6 — 7,5% w stosunku do otrzymywanych przy produkcji t.zw. 100 — procentowych zasad.

205x 622.337 - :547.99:547.91 L 1 — 4,50

Turner D.A. — **Bitumiczne materiały plastyczne**. — „Bituminous Plastics“. — Brit. Plastics, London, mies., t. 22, nr 248, stycz. 50, s. 32, — A5, 7,5 str., 3 fot., 5 poz. bibl. — Opis własności bitumicznych mas prasowanych oraz poszczególnych surowców do ich wyrobu, jak pak węglowo-smołowy i naftowy, napełniacze mineralne itp. Podany jest sposób wyrobu masy, jej przeróbka i zastosowanie.

206x 541.128:546.13:546.621 L 1 — 4,50

Dołgow B.N., Kuczumowa N.A. (Kafedra org. chim., Leningr. Gos. Uniwersitetu im. A.A. Zdanowa). — **O aktywności chlorku glinowego otrzymanego według metody Radziwanowskiego**. — Ob aktywnosti chloristogo aluminia, poluczennogo po metodu Radziwanowskiego. — Żur. Obszcz. Chim., t. 20 (82), nr 3, marz. 50, s. 445, — B5, 5 str., 3 tabl., 12 poz. bibl. — Autorzy zwracają uwagę na zapomniane prace Radziwanowskiego, który przy syntezie węglowodorów aromatycznych wg Friedel-Craftsa stosował glin metaliczny i HCl — gazowy. W związku z tym podają wyniki własnych prac podjętych dla wyjaśnienia wpływu niektórych parametrów reakcji i wyciągają wnioski nie podane w pracy Radziwanowskiego. Chlorek glinowy przygotowany wg Radziwanowskiego jest aktywnym katalizatorem przy syntezie etylobenzenu wg Friedel-Craftsa.

7. INŻYNIERIA CHEMICZNA

207x 547.48:66.03 L 1 — 4,50

Pope L. B. **Produkcja formaldehydu przez „Monsanto“** — „Monsanto makes its own formaldehyde. Advantages are: uniform product, high concentration, dependable supply, lower cost“. — Chem. Eng., New-York, mies., nr 1, stycz. 50, s. 102, — A 4, 4 str., 7 fot., 1 rys. Schemat instalacji i opisy poszczególnych stadiów produkcji, przechowywania produktu i kontroli procesu.

208x 675:518.3 L 1 — 4,50

Ruff G.A. (Keystone Tanning and Glue Co. Ridgway Penna.). — **Zastosowanie nomografów w przemyśle skórzanym**. — „Application of Nomography to the Leather Industry“. — J. Am. Leather Chemists Assoc., Easton, — mies. t. 44, nr 2, — B5, 2,5 str., 1 rys. 2 poz. bibl. — Zastosowanie nomografu do oznaczenia niegarbników w ekstrakcie kasztanowym. Sposób wykonania nomogramu i obliczania % niegarbników.

209x 621.64:657.3 L 1 — 4,50

Dickson R. A. — **Oszacowanie kosztu rur**. „Pipe cost estimation“. — Chem., Eng., New. York, mies., t. 57, nr 1, stycz. 50, s. 123, — A4, 13 str., 40 wyk., 3 tabl. Wyprowadzenie „systemu N“ obliczania kosztów rurociągów, zaworów i złączy o różnych przekrojach i z różnych materiałów. Szereg wykresów, ułatwiających oznaczenie współczynnika „N“ w zależności od średnicy projektowanego rurociągu.

210x 66.03:615.1:577 L 1 — 4,50

Fortune W.B., Mc. Cormick S. L., Rhodehamel H.W. i inni — (Eli Lilly and Co.). — **Instalacje półtechniczne rozwój produkcji antybiotyków**. „Pilot plants. Antibiotic development“. Ind. Eng. Chem. mies., t. 42, nr 1, stycz. 50, s. 191, — A4, 8 str., 4 tabl., 13 poz. bibl.

211x 536.63 L 1 — 4,50

Babałow A.F. (Tbilisskij Institut ochrany Truda). — **Sposób oznaczania ciepła właściwego wilgotnych, kapilarnie porowatych materiałów**. — „Sposob opredienija udelnoj teplojemkosti kapilarno - poristych wlażnych materialow“. — Zaw. Łab., mies., t. 16, nr 2, luty 50, s. 235, — B5, 1 str., 1 wyk., 2 poz. bibl. — Doświadczalna metoda oznaczania ciepła właściwego wilgotnych materiałów porowatych, która daje dokładniejsze wyniki, niż obliczanie ciepła według wzoru.

8. APARATURA CHEMICZNA MATERIAŁY KONSTRUKCYJNE

212x 666.1.037.4 L 1 — 4,50

Siemenow P.J. — **Sposób łączenia rurek ze szkła o różnym składzie.** „Sposob spajki trubok iz stiekoł razlicznego sostawa“. Zaw. Łab. mies. t. 16, Nr 2, luty 50, s. 253, B5, 0,5 str. — Przez zastosowanie odpowiednio przygotowanej rurki - łącznika z dwóch gatunków szkła o różnych współczynnikach rozszerzalności można rurki takie stapiać ze sobą. Średnica rurek powinna wynosić 10 — 12 mm. Przy średnicach większych ok. 30 mm, spojenie takie łatwo pęka.

213x 681.17:547.917.004.15 L 1 — 4,50

Persell R.M., Pollard E.F., Guilbeau W.F. i inni. — **Przyrządy pomiarowe w produkcji doświadczałnej.** — „Instrumentation for Pilot Plants“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, nr 5, maj 50, s. 931 — A4, 2 str., 1 fot. 1 rys., 7 poz. bibl. — Opis zespołu aparatów do kontroli pH w produkcji półtechnicznej krochmalu ziemniaczanego. Przez zastosowanie tych aparatów uzyskano ciągłość procesu i większą wydajność produktu.

214x 674.8 L 1 — 4,50

Lorch J. **Mączka drzewna i jej mielenie na kamieniach młyńskich.** „La farine de bois et son broyage à la meule“. Inds. plastiques, Paryż, dwumies., t. 2, nr 1, stycz. - luty 50, s. 28, — 31 x 24 cm, 1 str., 1 rys., 1 fot. — Zastosowanie młyna „Pallmann“ z kamieniami młyńskimi do wyrobu mączki drzewnej.

215x 542.9:546.17 L 1 — 4,50

Kirk P.L. (University of California, Medical School, Berkeley, Cal.) **Metoda Kjeldahla do oznaczania całkowitego azotu.** „Kjeldahl Method for Total Nitrogen“. — Anal. Chem., t. 22, nr 2, luty 50, s. 354, — A4, 4,5 str., 3 fot., 33 poz. bibl. — Stosowanie metody Kjeldahla z uwzględnieniem skali mikro i submikro (próbka rzędu 0,1 µg, zawartości azotu rzędu 0,005 µg). Fotografowanie aparatury mikro.

216x 542.9:546.17 L 1 — 4,50

Kirsten W. (Institute of Medical Chemistry, University of Uppsala, Sweden) — **Oznaczenie azotu metodą Dumasa przy użyciu tlenku niklu.** „Dumas nitrogen determination using nickel oxide“. — Anal. Chem., t. 22, nr 2, luty 50, s. 358, — A 4, 2 str., 1 wyk., 1 tabl., — Podano zestaw aparatury w skali mikro, oraz przebieg oznaczenia. Dokładność 0,1%.

217x 542.48:546.212 L 1 — 4,50

Mielik — Gajkazjan W. I. (Institut Fiziceskoj Chimii Akademijskich Nauk ZSRR) — **Aparat do destylacji wody.** — „Ustanowka dla pieriegonki wody“. Zaw. Lab., mies., t. 16, nr 2, luty 50, s. 242, — B5, 1,5 str., 2 rys. — Laboratoryjny aparat do destylacji wody o wydajności 0,5 l/godz., po jednorazowej destylacji wody wodociągowej daje wodę wolną od organicznych zanieczyszczeń. Szczególną własnością przyrządu jest ciągłość działania i wysoka temperatura odbieralnika. Opisany przyrząd, nie wymagający dozoru, pracował bez przerwy przeszło 2 lata.

218x 542. 48:546.212 L 1 — 4,50

Oreszko W. F. (Institut goriuczich iskopajemych Akademii Nauk ZSRR) — **Automatyczny przyrząd laboratoryjny do otrzymywania destylowanej wody.** — „Awtomatycznyj, laboratornyj pribor dla połączienija diestilirowannoj wody“. — Zaw. Łab., mies., t. 16, nr 2, luty 50, s. 241, — B5, 1 str. 1 rys. — Całkowicie zautomatyzowany przyrząd laboratoryjny do destylacji wody. Przyrząd ogrzewany jest elektrycznie. W czasie przerwy w dopływie wody przyrząd wyłącza się automatycznie. Wydajność przyrządu wynosi 0,7 — 0,75 litr/godz., moc pobieraną 600 W. Przyrząd taki pracuje już od 5 lat.

219x 675.0:66.047:53 L 1 — 4,50

Deribere M. **Nowe urządzenia z zastosowaniem promieni podczerwonych.** „Nouvelles Installations Infra-Rouges“. — Rev. Tech., Inds. Cuir, t. 42, nr 5, 1950, s. 93, — B5, 1 str. — Zbudowano zespół, w którym skórę umieszczoną na taśmie bez końca poddaje się początkowo natryskowi, a następnie suszy się za pomocą promieni podczerwonych. Wydajność aparatu wynosi około 350 — 500 skórek na godzinę.

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. Jerozolimskie 31 lub: Główny Instytut Chemii Przemysłowej, Dział Dokumentacji, Warszawa, Łączności 8.