

A 12557

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (30) VII

NR 6

CZERWIEC 1951



ORGAN STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

Wydrukowano dnia 12 lipca 1951 r.



T R E Ś Ć

	Str.	
Pierwsza Krajowa Narada Analityczna	319	E. Józefowicz — W sprawie reformy polskiego słownictwa w zakresie chemii nieorganicznej.
J. Minczewski — Nowoczesne metody analityczne cz. I	326	BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
J. Świętosławska-Ścisłowska — Nowoczesne metody analityczne cz. II	334	W. Świętosławski — System klasyfikacyjny azeotropów i zeotropów
Z. Marczenko — Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej	341	K. Raczyńska Bojanowska, B. Jurecka, J. Hennig, M. Młodkowska-Iwaszkiewicz, K. Pniewska i J. Chmielewska — Hydrolizaty białkowe do infekcji
T. Lipiec i M. Pryszczewska — Nowa metoda rozdzielania grup analitycznych bez użycia siarkowodoru i siarczku amonowego wprowadzona w pracowniach wyższych uczelni.	349	ZE ŚWIATA
W. Hermanowicz i C. Sikorowska — Kolorymetryczna metoda oznaczania cynku w wodzie za pomocą fioletu krystalicznego	353	KRONIKA
		PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Первое аналитическое совещание в Польше	319
Г. Минчевский — Современные аналитические методы I	329
Я. Свентославская-Сцисловская — Современные аналитические методы II	334
З. Марченко — Органические реактивы в неорганической химии	341
Т. Липец и М. Прыщевская — Новый метод распределения аналитических групп без сероводорода и сернистого аммония	349
В. Германович и Ц. Сикоровская — Определение цинка в воде колориметрическим методом при помощи фиолетового кристалла	353
Э. Юзефович — К реформе польской неорганической номенклатуры	361

БЮЛЛЕТЕНЬ ГЛАВНОГО ИНСТИТУТА ПРОМЫШЛЕННОЙ ХИМИИ

В. Свентославский — Классификационная система азеотропов и зеотропов	363
К. Рачинская-Бояновская, Б. Юрецкая, Я. Генниг, М. Млодковская-Ивашкевич, К. Пневская и И. Хмелевская — Белковые гидролизаты для инъекции	371
ЗА РУБЕЖОМ	376
ХРОНИКА	378
БИБЛИОГРАФИЯ.	

C O N T E N T S

The First Analytic Conference in Poland	3
Modern Analytic Methods I-by J. Minczewski	3
Modern Analytic Methods II-by J. Świętosławska-Ścisłowska	3
Organic Reagents in Inorganic Analysis —by Z. Marczenko	3
A New Method of Separation of Analytic Groups without the Use of Hydrogen Sulphide or Ammonium Sulphide —by T. Lipiec and M. Pryszczewska	3
A Colorimetric Method of Determination of Zn in Water with Crystal Violet — by W. Hermanowicz and C. Sikorowska	3
To the Reform of Polish Inorganic Nomenclature —by E. Józefowicz	3

BULLETIN OF THE CENTRAL INSTITUTE OF CHEMICAL RESEARCH

A Classification System of Azeotropes and Zeotropes —by W. Świętosławski	36
Proteine Hydrolisate for Injections — by K. Raczyńska-Bojanowska, B. Jurecka, J. Hennig, M. Młodkowska-Iwaszkiewicz, K. Pniewska and I. Chmielewska	37
FROM THE WORLD	37
CHRONICLE	37
BIBLIOGRAPHY	

Staraniem Głównego Instytutu Dokumentacji Naukowo-Technicznej ukazała się pierwsza część pełnego wydania tablic klasyfikacji dziesiętnej, obejmująca.

Metalurgię (669)

W ślad za tym wydawnictwem ukażą się dalsze działy pełnych tablic klasyfikacji dziesiętnej jak elektrotechnika, fizyka, maszynoznawstwo, chemia itd.

Pełne tablice klasyfikacji dziesiętnej — wydane w Posce po raz pierwszy — są podstawą do prowadzenia prac dokumentacyjnych, a w szczególności do uporządkowania zbiorów bibliotecznych. Będą też one dużą pomocą dla abonentów kart dokumentacyjnych (wydawanych przez GIDNT), które oznaczone są symbolami klasyfikacji dziesiętnej.

Ze względu na stosunkowo mały nakład klasyfikacja dziesiętna zostanie przede wszystkim udostępniona zakładom produkcyjnym, biurom projektów, centralnym zarządom, instytutom naukowo-badawczym, bibliotekom i innym instytucjom podległym resortom gospodarczym

Zamówienia na pełne tablice klasyfikacji dziesiętnej należy kierować bezpośrednio do Głównego Instytutu Dokumentacji Naukowo-Technicznej, Warszawa, ul. Ligocka Nr 8.

Cena jednego egz. pełnych tablic klasyfikacji dziesiętnej — dział METALURGIA — wynosi zł 12.—

K o m u n i k a t N O T

Ze względu na nadspodziewanie dużą ilość zgłoszeń uczestników na Naradę Aktywu NOT, dużą ilość podjętych przez inżynierów i techników zobowiązań produkcyjnych, których opracowanie będzie wymagało znacznej ilości czasu, również z powodu trudności technicznych i zbieżności z pracami Kongresu Nauki — w porozumieniu z odpowiednimi władzami — termin Narady Aktywu Technicznego został przesunięty na okres jesienny.

Zmiana Adresu Redakcji

Redakcja „Przemysłu Chemicznego“ została przeniesiona z ul. Lwowskiej 17 na ul. Mysią 3 (wejście od ul. Nowy Świat 7), telefon pozostał bez zmiany: 8.58.02.

Prenumerata roczna 144— zł, 1/2 roczna 72— zł.

Cena numeru 12— zł

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Mgr Akerman Karol, inż. Axt Marian, Prof. Bretsznajder Stanisław, Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Olaszek Adam, inż. Głowacka Maria.

Biuletyn Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej — redaguje Komitet Wydawniczy G. I. Ch. P.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Mysią 3, tel. 8.58.02. Redaktor inż. F. Wajngot.

Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 8.95.10. Konto w PKO „Ruch“ Nr I-19885/110.

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

17.V.—10.VII.51 r. Obj. 4 3/4 ark. Nakład 2.500 egz. Papier druk. sat. V kl. A-1. Z. 1370. 2-B-33071.
Zakł. Graf. RSW „Prasa“, W-wa, Smolna 10.

DO PRENUMERATORÓW

Z dniem 1.V.51 r. PPK „Ruch“ otworzył dla czasopism technicznych nowe konta wg niżej podanego zestawienia:

Architektura	I-19870/110
Gazeta Cukrownicza	I-19871/110
Gaz, Woda i Technika Sanitarna	I-19872/110
Gospodarka Wodna	I-19873/110
Horyzonty Techniki	I-19874/110
Inżynieria i Budownictwo	I-19875/110
Materiały Budowlane	I-19876/110
Mechanik	I-19877/110
Poligrafika	I-19878/110
Przegląd Budowlany	I-19879/110
Przegląd Geodezyjny	I-19880/110
Przegląd Mechaniczny	I-19881/110
Przegląd Spawalnictwa	I-19882/110
Przegląd Techniczny	I-19883/110
Przegląd Telekomunikacyjny	I-19884/110
Przemysł Chemiczny	I-19885/110
Przemysł Drzewny	I-19886/110
Przemysł Spożywczy i Rolny	I-19887/110
Szkło i Ceramika	I-19889/110
Technika Lotnicza	I-19890/110
Technika Motoryzacyjna	I-19891/110
Wiadomości Elektrotechniczne	I-19892/110
Wiadomości Telekomunikacyjne	I-19893/110
Przemysł Włókienniczy	VII-10617/110
Papiernik	VII-10616/110
Przegląd Papierniczy	VII-10615/110
Przegląd Skórzany	VII-10614/110
Technika Morza i Wybrzeża	XI-55407/431
Przegląd Elektrotechniczny	V-11831/110
Energetyka	III-12132/110

Prosimy naszych prenumeratorów, aby należność za prenumeratę za drugie półrocze 1951 r. wpłacali na nowe konta i adresy:

1. za czasopisma: „Przegląd Papierniczy“, „Papiernik“, „Przemysł Włókienniczy“, „Przegląd Skórzany“. — PPK „Ruch“ — Oddział Wojewódzki — Łódź, ul. Roosevelta 17.
2. za czasopismo: „Przegląd Elektrotechniczny“. — PPK „Ruch“ — Oddział Wojewódzki — Poznań, ul. Kantaka 8/9.
3. za czasopismo: „Energetyka“ — PPK „Ruch“ — Oddział Wojewódzki — Katowice, Rynek 6.
4. za czasopismo: „Technika Morza i Wybrzeża“ — PPK „Ruch“ — Oddział Wojewódzki — Gdańsk, ul. Marynarki Polskiej 14.

Za czasopisma nie wymienione w punkcie 1, 2, 3, 4, na adres — PPK „Ruch“ — Centralna Ekspedycja — Warszawa, ul. Srebrna 12.

A 1255 u

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
W POLSCE

ROK (30) VII

CZERWIEC 1951

Nr 6



I Kongres Nauki Polskiej 29.VI. – 2.VII. 1951 Pierwsza Krajowa Narada Analityczna Od Redakcji

Prace przygotowawcze do I Kongresu Nauki Polskiej trwały przeszło rok, i skupiły wszystkich wybitnych przedstawicieli poszczególnych gałęzi wiedzy zarówno teoretyków, jak i praktyków.

Powstało 11 sekcji naukowych (podzielonych na podsekcje):

- I. Sekcja Nauk Społecznych i Humanistycznych,
- II. Sekcja Nauk Ekonomicznych,
- III. Sekcja Matematyki, Fizyki i Astronomii,
- IV. Sekcja Energetyki i Elektrotechniki,
- V. Sekcja Budowy Maszyn i Technologii Mechanicznej,
- VI. Sekcja Nauk Inżynieryjno - Budowlanych,
- VI. Sekcja Chemii i Technologii Chemicznej,
- VIII. Sekcja Nauk o Ziemi,
- IX. Sekcja Biologii i Nauk Rolniczych,
- X. Sekcja Nauk Medycznych,
- XI. Sekcja Organizacji Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Liczba członków grup organizacyjnych w podsekcjach wynosiła 850 naukowców i praktyków. Podsekcje zaprosiły do współpracy 2.100 naukowców. Odkonferencji się 640 zebrań podsekcyjnych, opracowano 260 referatów problemowych, miało miejsce 125 konferencji i zjazdów naukowych w skali krajowej.

Prace przedkongresowe pogłębiły oddziaływanie wpływów metodologii materializmu dialektycznego i historycznego wśród pracowników nauki. Prace te wskazały na konieczność organizacji życia naukowego w Polsce na nowych zasadach, a szczególnie na konieczność powołania centralnej instytucji naukowej, jaką stałaby się Polska Akademia Nauk.

Nauka polska nie zna tak wielkiej ilości zjazdów i konferencji naukowych poświęconych podstawowym zagadnieniom nauki różnych dziedzin odbytych w tak krótkim czasie.

Dopiero Kongres oceni wartość tych prac ale już dziś nie trudno stwierdzić, że mają one znaczenie bardzo poważne. Kongres zmobilizuje naukę polską w jeszcze większym stopniu niż dotąd do współpracy o postępową naukę wszystkich krajów a w szczególności z przodującą nauką radziecką we wspólnej walce o trwałą pokój na świecie.

Sekcja chemiczna złożona z 7 podsekcji. (1. Chemia i technologia nieorganiczna, 2. Chemia i technologia organiczna, 3. Fizyko-chemia, 4. Chemia Polimerów, 5. Technologia produktów roślinnych i zwierzęcych, 6. Metalurgia, 7. Włókiennictwo) opracowała 94 referaty pomocnicze i zorganizowała 2 zjazdy (fizykochemia i technologia środków spożywczych), naradę włóknarzy i specjalną konferencję Polskiego Towarzystwa Chemicznego poświęconą pracom kongresowym wszystkich podsekcji.

Główny nacisk w pracach sekcji chemicznej w okresie przygotowawczym szedł po linii zbliżenia nauki do życia, włączenia się do badań naukowych do wykonania Planu 6-letniego.

Wyżej wspomniany zjazd Fizyko-chemików, jaki się odbył w ramach prac przedkongresowych, był pierwszym odrębnym zjazdem w tej dziedzinie. Chemia fizyczna zaprezentowała się tu jako oddzielna dyscyplina, która jest syntezą chemii i fizyki, posiada swoistą fizykochemiczną problematykę i rozwiązuje ją swoistymi metodami fizykochemicznymi.

Część tematyki Zjazdu poświęcona była zagadnieniom ideologicznym i światopoglądowym.

W związku z realizacją Planu 6-letniego nauka nie może rozwijać się bez rozległych perspektyw. Już dziś planowanie gospodarcze wyczuwa pełną potrzebę stworzenia planu dalekosiężnego co najmniej w skali kilkunastu czy dwudziestu lat. Wynika stąd, że taka sama potrzeba stanie również przed nauką. To też w toku prac przedkongresowych zarysowała się już nieodzowność wypracowania form koordynacji wielokierunkowych badań naukowych, wypracowania metod planowania całości działalności naukowej.

W ramach prac przedkongresowych odbyła się również w dniach 13 — 14 kwietnia b.r. w Warszawie w sali NOT Narada Modernizacji Metod Analitycznych w Przemysle. Narada ta została zwołana z inicjatywy Departamentu Techniki Ministerstwa Przemysłu Chemicznego i zorganizowana przez Główny Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie wspólnie ze Stowarzyszeniem Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego. Celem Narady było przedyskutowanie najbardziej palących zagadnień chemii analitycznej w przemyśle i zastanowienie się nad sposobami realizacji uchwał VI-ego Plenum K.C. PZPR w dziale powiązania zadań analitycznych z potrzebami przemysłu w okresie realizacji Planu 6-letniego.

W Naradzie wzięło udział ponad 200 przedstawicieli zainteresowanych Zakładów Naukowych Wyższych Uczelni, Instytutów Naukowo-Badawczych, oraz Laboratoriów Doświadczalnych i Kontrolnych prawie wszystkich działów przemysłu z nestorem analityków polskich prof. M. Struszyńskim, prof. dr W. Bo-

brownickim, prof. dr W. Jakubem, prof. dr W. Kemulą, prof. dr T. Miłobędzkim, prof. dr W. Świątosławskim, prof. dr I. Złotowskim i prof. dr A. Zmaczyńskim na czele.

Chcąc udostępnić materiał Narady najszerszym kołom chemików w Polsce redakcja „Przemysłu Chemicznego“ podaje w niniejszym numerze tekst niektórych wygłoszonych na Naradzie referatów oraz poniższe podsumowanie dyskusji i uchwał przyjętych przez zebranych:

W dyskusji I i II-go dnia Narady wzięło udział 26 osób: z przemysłu (15) Instytutów (5) i Wyższych Uczelni (6).

W dyskusji możemy podkreślić 3 zasadnicze kierunki:

1. zacofanie naszych laboratoriów kontrolnych przemysłu wynikające:

- a) z tradycyjnego przyzwyczajenia pracowników do starych metod i braku nowych pracowników,
- b) z braku aparatury i wyposażenia,
- c) z małego spopularyzowania nowszych metod w przemyśle.

2. środki zaradcze w odniesieniu do powyższych trzech punktów.

3. techniczne sposoby realizacji wniosków i projektów wysuniętych w p. 2-gim.

Konieczny jest jak największy wysiłek myślowy, aby analitykę pchnąć na nowe tory. Można to osiągnąć tylko drogą najściślejszej współpracy fizyki, fizyko-chemii, chemii i statystyki. Z chwilą kiedy powiązemy te elementy, chemia analityczna z przysłowiowego „Kopciuszka“ stanie się u nas w kraju prawdziwą nauką, którą stać się powinna.

„Analiza chemiczna przestała bowiem być rzemiosłem, stała się jedną z najpiękniejszych dziedzin przyrodoznawstwa i jako taka odda Polsce Ludowej wielkie usługi w okresie Planu 6-letniego“, powiedział prof. dr I. Złotowski, podsumowując dyskusję.

Postawienie chemii analitycznej na równi z innymi gałęziami chemii było bardzo istotnym motywem, przewijającym się stale w dyskusji i referatach.

Zainteresowanie jakie wykazały odbywającą się Naradą wszystkie ośrodki chemiczne pozwala przypuszczać, że uchwały powzięte przez uczestników Narady zostaną zrealizowane i pozwolą w przyszłości stwierdzić wyraźny postęp w tej dziedzinie.

Na zakończenie Narady, obecni przyjęli jednogłośnie następujące uchwały i wnioski:

1. Zebrani na Naradzie Modernizacji Metod Analitycznych w Przemysle analitycy zobowiązują się:

- a) zapoczątkować wprowadzenie w laboratoriach kontrolnych metod szybkościowych z taką samą energią, z jaką hutnicy i metalowcy wprowadzili w swoich specjalnościach szybkie metody wytopów i szybkie metody skrawania,
- b) wprowadzić jak najdalej idące oszczędności w zużyciu odczynników tak krajowych jak i importowanych, kładąc szczególny nacisk na możliwe zmniejszenie asortymentu.

2. Narada zwraca się do Władz Nadrzędnych o spowodowanie włączenia zagadnień analitycznych do tematyki w ramach współpracy ze Związkiem Radzieckim i Krajami Demokracji Ludowych.

3. Narada zwraca się do Władz Nadrzędnych o wydanie ogólnych zarządzeń, na mocy których:

- a) Komórki analityczne przy Centr. Lab. Dośw. poszczególnych branż przemysłu przy ścisłej współpracy Działów Analitycznych odpowiednich Instytutów Naukowo-Badawczych przeprowadzą w określonym terminie dokumentację metod analitycznych stosowanych w ich branży, ujednolicą metody już stosowane, zaproponują i opracują w dalszym terminie nowoczesne metody, przedstawiając je jednocześnie jako projekty do Polskiego Komitetu Normalizacyjnego.
- b) Na podstawie tych prac stworzony zostanie plan prac badawczych analitycznych dla Instytutów i Centr. Lab. Dośw. oraz wysunięta zostanie tematyka, którą zainteresować będzie można odpowiednie Zakłady Naukowe Wyższych Uczelni.

c) W ramach tych prac ułożony zostanie i przedstawiony M. P. Chem. asortyment jakościowy i ramowo - ilościowy odczynników chemicznych, koniecznych do prawidłowego przebiegu pracy laboratoriów kontrolnych przemysłu.

4. Narada zwraca się do PKPG aby:

- a) wprowadziła termin „chemika-analityka“ do spisu specjalizacji technicznych (na stopniu wykształcenia średniego, inżynierskiego i magisterskiego).
- b) przy ustalaniu przydziałów specjalistów do przemysłu i Instytutów Badawczych uwzględniła konieczność skierowania ok. 10% osób do laboratoriów analitycznych, spośród absolwentów Szkół Wyższych ze specjalnością analityka.
- c) spowodowała jak najszybsze uruchomienie produkcji znormalizowanego szkła laboratoryjnego i wpłynęła na podniesienie jakości produkowanej w kraju porcelany laboratoryjnej,
- d) spowodowała uwielokrotnienie w kraju zakładów dmuchania szkła laboratoryjnego takiego typu, jak np. Spółdzielnia Szklarska „Ognisko“ w Gliwicach,
- e) rozszerzyła działalność warsztatów drobnej wytwórczości w zakresie tzw. sprzętu laboratoryjnego jak palniki, statywy, trójnogi, łaźnie wodne, siatki azbestowe itp.

5. W celu łatwiejszego rozpowszechnienia wszystkich osiągnięć analitycznych w kraju, Narada zwraca się do I-go Kongresu Nauki Polskiej z apelem, aby przyszła Akademia Nauk przystąpił do wydawania specjalnego pisma analitycznego związanego ściśle z pracami wyższych uczelni, instytutów i laboratoriów kontrolnych zakładów przemysłowych, zawierającego dokumentację bieżącej zagranicznej literatury analitycznej.

6. Narada zwraca się do Ministerstwa Szkół Wyższych i Nauki z apelem:

- a) o zwrócenie specjalnej uwagi na rozwój Zakładów Chemii Analitycznej na Wyższych Uczelniach ze szczególnym uwzględnieniem Uniwersytetów, w których należy położyć specjalny nacisk na skoordynowanie programów chemii analitycznej z potrzebami przemysłu.

- b) o zobowiązanie Zakładów Wyższych Uczelni do wykonywania np. w ramach prac pracowni studenckich drobnych ilości bardzo specjalnych odczynników analitycznych na potrzeby przemysłu na zasadzie odpłatności, co w znacznym stopniu przyczyni się do zmniejszenia importu i przyspieszy wprowadzenie szeregu nowoczesnych metod analitycznych.
7. Narada zwraca się do Ministerstwa Przemysłu Ciężkiego o spowodowanie, aby Centralne Biuro Aparatury Naukowo - Badawczej:
- opracowało w terminie trzech miesięcy rejestrację aparatury z dziedziny chemii analitycznej, znajdującej się w laboratoriach krajowych i zaprojektowało racjonalny rozdział tej aparatury, uwzględniając przede wszystkim te laboratoria analityczne, które ją mogą natychmiast wykorzystać,
 - uruchomiło w możliwie najszybszym czasie seryjną produkcję aparatów, których prototypy już zostały w kraju opracowane, po zaopiniowaniu ich przez kompetentne, fachowe czynniki,
 - rozpowszechniło wśród ogółu laboratoriów świadomość konieczności zgłaszania do Centralnego Biura Aparatury Naukowo-Badawczej faktów opracowania poszczególnych prototypów, co ułatwi ich seryjną produkcję,
 - uruchomiło możliwie szybko (ze względu na katastrofalny stan wag analitycznych) w wielu ośrodkach warsztaty remontowe wag analitycznych oraz zaprojektowało zorganizowanie stałej konserwacji wag analitycznych w terenie.
8. Narada zwraca się do Ministerstwa Przemysłu Chemicznego o spowodowanie uruchomienia jak najszybciej produkcji bibuły jakościowej i sączków ilościowych oraz podstawowych odczynników analitycznych jak: siarczek sodowy krystaliczny, alun żelazowo - amonowy, bromian potasowy, chloramina itp.
9. Narada zwraca się do Głównego Urzędu Miar o jak najszybsze wprowadzenie na rynek wzorcowanych naczyń miarowych jak: kolby, pipety, biurety, termometry, piknometry itp.
10. Wprowadzając bezpośrednio w czyn sprawę modernizacji metod, Narada postanawia:
- zorganizować we wrześniu br. szkolenie specjalistów w dziale spektrografii emisyjnej (jakościowo i ilościowo), w/g jednolitego programu ustalonego przez zainteresowane pięć ośrodków szkoleniowych. Organizację tego szkolenia Narada powierza Głównemu Instytutowi Chemii Przemysłowej,
 - w analogiczny sposób zorganizować szkolenie w dziedzinie polarografii po ustaleniu ośrodków szkoleniowych.
11. Doceniając konieczność przeszkolenia obecnego personelu laboratoriów kontrolnych, Narada postanawia nałożyć na Centr. Lab. Dośw. i Instytuty obowiązek zorganizowania w odpowiednim czasie, nie dalej jak w IV-tym kwartale br., jednolitych kursów dla zaawansowanych analityków z laboratoriów kontrolnych, zobowiązując ich jednocześnie do zorganizowania kursów dla personelu w ich laboratoriach.
- Programy tych kursów powinny być uzgodnione z odpowiednimi Instytutami.
12. Narada zwraca się do Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przem. Chem. z apelem o zamieszczenie całości materiału Narady na łamach „Przemysłu Chemicznego“, o ile to możliwe w jednym z najbliższych zeszytów tego pisma.
- 13) Zebrani, podkreślając zainteresowanie i korzyści osiągnięte z tak zorganizowanej Narady, proponują urządzenie systematycznych narad tego typu corocznie, celem podsumowania wyników ubiegłego okresu i wytyczenia programu na okres następny.

Umiejętności dopotąd są jeszcze próżnym wynalazkiem, może czczym tylko rozumu wywodem albo próżniactwa zabawą, dopokąd nie są zastosowane do użytku narodów

(St. Stas zic)

* * *

Słowo wstępne na Naradzie wygłosił dyr. Departamentu Techniki MPCh inż. M. Axt, który między innymi powiedział:

„Wezwaliśmy na dzisiejszą Radę analityków z całej Polski, oderwaliśmy naszych chemików od stołów laboratoryjnych, od skomplikowanych aparatów. Po co? — Po to, aby zastanowić się, jak najlepiej wprowadzić w życie, jak realizować uchwały 6-go Plenum KC PZPR — jak stosować nową technikę w laboratorium analitycznym.

Wicepremier Hilary Minc powiedział na tymże Plenum:

„Kierownicy partyjni i gospodarczy, którzy sądzą, że można realizować coraz trudniejsze zadania Planu 6-letniego bez studiowania zagadnień nowej techniki i bez uporczywego wprowadzania jej w życie — mylą się gruntownie i skazani są na beznadziejne pozostawanie w tyle“.

Bynajmniej nie chcemy twierdzić, że metoda analityczna jest najważniejszym dzisiaj problemem w realizacji Planu 6-letniego. Są problemy ważniejsze bezsprzecznie. Nie mniej jednak, chcąc konsekwentnie wprowadzać nowe osiągnięcia techniki do naszego przemysłu, należy tę technikę mocno podbudować.

Wiemy, że nie uda nam się utrzymać i wprowadzić reżimów technologicznych bez ciągłej kontroli procesu przy pomocy pewnych i szybkich metod. Wiemy, że walka o podniesienie jakości produkcji może zakończyć się powodzeniem jedynie pod warunkiem operowania dobrymi metodami analitycznymi. W przemyśle chemicznym nakłady surowcowe stanowią około 70% wartości produkcji:

Synteza	67,7
Farmacja	78,5
Nieorganika	48,4
Barwniki	70,0
Kw. Siark. i Naw. Fosf.	72,7
Farby i lakiery	88,3
Guma	78,3
Papier	66,3
Włókna Sztuczne	52,0

Racjonalna gospodarka surowcami wydaje się więc najpoważniejszą pozycją w przemyśle chemicznym — pozycją, decydującą w „batalii“ o

obniżkę kosztów własnych. Dobra, dokładna, szybka metoda analityczna zadecyduje o naszej racjonalnej gospodarce surowcowej, o właściwym stosowaniu norm zużycia.

Modernizacja metod analitycznych, wprowadzenie osiągnięć naszych laboratoriów fizykochemicznych na wyższych uczelniach, czy inchemicznych na wyższych uczelniach, czy w instytutach badawczych do pracowni fabrycznych mem bardzo ważnym.

Zespół analityków z Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej skontrolował 16 laboratoriów głównych zakładów przemysłowych w okresie między 18 a 23.III.51 r.

Zakłady te reprezentują wielki przemysł chemiczny i stanowią duże stosunkowo obiekty, w których laboratoria były już w przedwojennym okresie lepiej postawione; przeprowadzona kontrola pozwala na wyciągnięcie następujących uwag:

Lokale są naogół — poza kilkoma wyjątkami — niezłe.

Kierownikami laboratoriów sprawdzonych są w 75% ludzie z akademickim wykształceniem.

Na ogólną ilość 250 osób (łącznie z kierownikami) obsługujących laboratoria zwiedzanych 16 fabryk, pracownicy z wykształceniem akademickim stanowią 9,3%, technicy — 15,7%, laboranci przyuczeni — 43,5% i świeży personel stale zmienny — 31,5%.

Wyposażenie laboratoriów w aparaturę, wagi, odczynniki i szkło jest naogół na poziomie. Wiele laboratoriów czeka na aparaturę specjalną, zamówioną przeważnie za granicą. Niektóre laboratoria, które taką aparaturę już posiadają, nie posługują się nią jednak, tak samo zresztą, jak nie korzystają często z literatury czy czasopism w językach obcych (przeważnie w języku angielskim), gdyż często w danym laboratorium nikt tego języka nie zna. Można również zaobserwować niewłaściwe dobieranie wag analitycznych. Kupuje się wagi najdroższe, gwarantujące wielką dokładność w specjalnych warunkach, których najczęściej nie można osiągnąć w fabrykach. Wagi takie w większości wypadków stanowią jedynie piękną dekorację laboratorium, a w praktyce analityk posługuje się staromodnym Sartoriusem, który, gdy jest dobrze utrzymany, daje w ruchu do-

skonane wyniki. Konserwacja wag pozostawia zresztą wiele do życzenia.

Jeżeli idzie o szkło laboratoryjne i to nawet wysoko-gatunkowe (Pyrex-Schott) — całość przemysłu jest dobrze, czasem nawet wyraźnie z nadmiarem zaopatrzona. Nie znaczy to, że nie istnieją Zakłady i to duże, w których laboratorium kontrolne walczy z zasadniczymi brakami w tej dziedzinie.

Poważnie hamuje sprawną pracę w laboratoriach brak małych obiektów, jak tygielki, trójkąty, siatki azbestowe, palniki, bibuła dobra, termometry dokładne, różne odczynniki. Daje się przy tym zauważyć, poza nielicznymi wyjątkami, zupełny brak inicjatywy w rozwiązywaniu zaopatrzenia tak zwanym sposobem gospodarczym. Mało jest laboratoriów na przykład, które mogłyby się pochwalić aparaturą skonstruowaną we własnym zakresie, jak np. piecem elektrycznym, suszarką itp.

Z powyższej krótkiej oceny stanu laboratoriów wynika, że warunki pracy w nich są naogół niezłe. Gorzej przedstawia się sprawa metod, gdzie jest wyraźnie niedobrze. Tkwiemy tu jeszcze mocno w epoce Freseniusa — stosujemy przeważnie stare klasyczne metody, często niezłe, ale przewlekłe. Na ten właśnie temat chcemy wiele usłyszeć, pragniemy wiele powiedzieć na naszej naradzie. Nie wątpię, że w dyskusji wielu zaprotestuje przeciwko mojemu uogólnieniu i wykaże poważny wkład w wprowadzenie nowych szybkościowych metod analitycznych, naogół jednak nie jest dobrze. Udowodnię to kilkoma konkretnymi przykładami.

Półprodukty — barwniki:

Ogólne metody stosowane w tej dziedzinie są stare, często opracowane na drodze praktycznej na miejscu lub na podstawie literatury.

Dzisiejszy sposób ich wykonywania jest wynikiem najczęściej „tradycyjnego“ przekazywania go sobie kolejno przez wykonawców.

Brak w ogóle metod oznaczania szeregu półproduktów jak np. 1,8-dwumetylonaftyloaminy, kw. 4-aminosulfonowego dwunitrofenolu, kwasu I, kwasu G, kwasu S.

Brak znormalizowanych metod oznaczania temperatury krzepnięcia, topnienia, destylacji.

Często dla sprawdzenia właściwości półproduktu przeprowadza się w skali laboratoryjnej

całą syntezę i sprawdza jakość otrzymywanego w próbie barwnika. Jasne, że metoda taka wymaga reformy.

Brak metody oznaczania wody w związkach organicznych — w wypadkach, w których metoda ksylenowa nie może być stosowana.

W produkcji środków owadobójczych i ochrony roślin brak szybkich metody oznaczania arsenianu wapnia, szybkiej metody oznaczania D.D.T. w proszkach.

W ogóle analiza organiczna jest gorzej opracowana niż nieorganiczna. Brak tutaj tradycji, brak poprostu Freseniusa.

Dużo do zrobienia jest zwłaszcza w dziedzinie t.zw. wielkiej syntezy, gdzie tematy wkraczają w zakres analiz prawie dotychczas w Polsce nieznanym.

Można z łatwością uwielokrotnić te przykłady i wykazać, że dziwna apatia ogarnęła naszych analityków, brak inicjatywy, aby dotrzymać kroku w epokowym marszu do uprzedśłowienia kraju. Nie przypominam sobie, aby ktoś wystąpił do Ministerstwa z wnioskiem o uzyskania informacji z dziedziny analizy chemicznej w ramach współpracy ze Związkiem Radzieckim lub państwami demokracji ludowej.

Nie ma w kraju tendencji korzystania również z osiągnięć innych przemysłów. W przemyśle cukrowniczym jest np. zaprowadzony i pracuje z dużym powodzeniem cały szereg kontroli automatycznych temperatur, gęstości i innych. Metody te opracował i wprowadził do przemysłu nieżyjący już inż. St. Śliwiński.

Możliwe, że zbyt ostro krytykuję stan obecny, możliwe że cały szereg laboratoriów ma swoje metody szybkościowej kontroli, ale metody te nie zostały ogłoszone, ponieważ nie ma organu dla analityków w Polsce.

Niektórzy analitycy ogłaszają swoje metody jako wnioski racjonalizatorskie, które są następnie wydawane przez Urząd Patentowy w formie małych broszurek. Mam tu np. przed sobą „sposób szybkiego oznaczania krzemu metodą wagową — fotometryczną“ opracowany przez Henrykę Nową, laboranta chemika z Huty Baildon.

Nie mam nic przeciwko takim sposobom ogłaszania i popularyzowania usprawnionych metod analitycznych. Wątpię jednak, czy droga

ta jest właściwa i czy te wydawnictwa docierają do naszych laboratoriów.

Prosiłbym o wypowiedzenie się w tej sprawie.

Osobiście wolałbym abyśmy mieli specjalne pismo poświęcone problematyce analitycznej z zaakcentowaniem znaczenia metod szybkościowych. W tej chwili badaniami z dziedziny analizy dorywczo tylko zajmują się Wyższe Uczelnie, nie ma również zaplanowanej tematyki w tej dziedzinie w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej. Może jest przedwczesnie mówić o powołaniu do życia specjalnego Instytutu poświęconego wyłącznie problematyce analitycznej, ale trzeba w każdym razie rozszerzyć dział analityczny G.I.Ch.P.-u, który w tej chwili dzięki autorytetowi nestora anali-

tyków polskich — prof. Struszyńskiego — jest poniekąd wyrocznią w sprawach analitycznych w Polsce. Celem dzisiejszej narady jest ożywienie w dziedzinie analitycznej, wypowiedzenie się przeciwko przestarzałym metodom analitycznym, które często hamują tempo naszej produkcji. Należy korzystać z doświadczenia bratniego Związku Radzieckiego i stosować masowo metody szybkościowe“.

W końcowej części swego przemówienia dyr. Axt pozdrawia nowatorów metod analitycznych obecnych na naradzie z profesorami: Struszyńskim, Kemulą, Złotowskim na czele, a również jeszcze chwilowo anonimowych nowatorów w zakładach, którzy ujawniają się w dyskusji i podzielają się swoimi doświadczeniami.

* * *

Dr A. Świnarski w swym referacie porusza całokształt zagadnień analitycznych w przemyśle.

Laboratorium powinno stać się miejscem kontroli procesów produkcyjnych i być odpowiedzialne za całość produkcji. Ankieta (b.C.Z. P. Chem.) wykazała, że dotychczas kontrola w przemyśle ujmuje głównie etapy międzyoperacyjne. Najlepiej postawioną kontrolę przy pomocy automatycznych aparatów rejestrujących mają przemysł azotowy, cukrowniczy, kwasu siarkowego i sody. Jednak nawet w tych zakładach można jeszcze skrócić czas wykonania oznaczeń i obniżyć koszty odczynników o połowę.

Trudnym zagadnieniem jest sprawa analityczna w przemyśle organicznym w ogóle a w szczególności w przemyśle barwników i w niektórych działach przemysłu farmaceutycznego.

By zaradzić temu stanowi rzeczy, autor referatu proponuje:

1. wprowadzenie bezpośrednio na produkcji szybkich orientacyjnych analiz kontrolnych, możliwie dokładnej analizy surowców i materiałów wyjściowych i również zmodernizowanych reżimów produkcyjnych.

2. zastąpienie długotrwałej analizy chemicznej wskazaniem aparatów rejestrujących i co zatym idzie badaniami nad ich zastosowaniem,

3. wprowadzenie w laboratoriach szybkich metod oznaczeniowych kolorymetrycznych, fo-

tometrycznych i spektrograficznych w miejsce długotrwałych metod wagowych,

4. standaryzację asortymentu i czystości odczynników.

Zdaniem autora można byłoby te postulaty zrealizować przez zorganizowanie specjalnych sekcji analityczno-badawczych przy Instytutach lub Centr. Lab. Dośw., które wykorzystywałyby materiały podległych im komórek laboratoryjnych.

Sekcje te mogłyby również przejąć sprawy zaopatrzenia laboratoriów w odczynniki i aparaturę; szkolenie personelu w szczególności w sensie wąskich specjalistów do obsługi precyzyjnych aparatów, jak również spotęgowanie akcji racjonalizatorskiej w projektowaniu laboratoriów chemicznych.

Dział odczynników pozostawia wiele do życzenia pod względem organizacyjnym. Produkcja odczynników nie nadąża za zapotrzebowaniem rynku, szczególnie dotyczy to odczynników organicznych. Również niewłaściwa organizacja dostaw aparaturowych, która często jest kwestią przypadku, hamuje rozwój postępu technicznego, zaopatrzenia, importu i krajową produkcję aparatów precyzyjnych. Realizacja poniższych projektów dałaby, jak to ma miejsce w niektórych zakładach pracy przez wprowadzenie szybkich oznaczeń bez potrzeby inwestycji aparaturowych, oszczędność

czasu o ok. 4%, co w skali całego przemysłu daje oszczędność dziennie rzędu 600 pracowników-godzin, a rocznie wynosi ok. 180000 godzin pracy (roczne zatrudnienie 81 nowych pracowników).

Wprowadzenie tańszych aparatów pomiarowych skróci czas wykonywania oznaczeń o dalsze 5%, co w skali rocznej odpowiada oszczędności równoważnej cenie ok. 100 — 150 precyzyjnych aparatów pomiarowych. Zdaniem au-

tora możnaby wykorzystać doświadczenie poszczególnych warsztatów precyzyjnych przy wytwórniach lub Wyższych Uczelniach i zacząć fabrykację takich tańszych aparatów na większą skalę.

Od zorganizowania całokształtu pracy zespołowej na odcinku analityki, będzie zdaniem autora zależało w dużym stopniu zrealizowanie zadań, jakie nakłada na przemysł chemiczny Plan 6-letni.

Nowoczesne metody analityczne

cz. I (metody chemiczne i fizyko-chemiczne)

J. Minczewski

Gł. Inst. Chemii Przem. Dział Analityczny.

Podano przegląd i ocenę metod fizyko - chemicznych stosowanych w analizie chemicznej. Podkreślono korzyści wynikające z zastosowania tych metod w przemysłowych laboratoriach kontrolnych. Rozpatrzono możliwości zaopatrzenia w odpowiednią aparaturę.

Обзор и оценка физикохимических методов применяемых в химическом анализе. Подчеркнуты превосходства применения этих методов в промышленных контрольных лабораториях. Рассмотрены возможности заготовки соответственной аппаратуры.

A survey and estimation of physico - chemical methods used in chemical analysis. The advantage of application of these methods in industrial control laboratories has been emphasized. The local equipment possibilities have been examined.

Jeden z głównych problemów przemysłu — walka o jakość produkcji — stawia przed analitykami zarówno z laboratoriów przemysłowych, jak i Zakładów Naukowych, Wyższych Uczelni i Instytutów Badawczych najpoważniejszy cel — postawienie na odpowiednio wysokim poziomie kontroli jakości.

Osiągnięcie tego celu — otrzymanie produktu o wymaganej jakości zależy w dużej mierze od tego, czy laboratorium analityczne fabryki zdoła na czas i dostatecznie dokładnie poinformować ruch o stanie produkcji, o stopniu prze-reagowania substratów, czy o czystości otrzymanego produktu. Odpowiedzi tych ruch domaga się od laboratorium kontrolnego coraz natęczywiej, w coraz krótszym czasie, a często żąda podawania ich w sposób ciągły.

Odrzućmy na wstępie trzeba stwierdzić, że wykonanie tych zadań nie jest rzeczą łatwą, pomimo wielkich możliwości, jakie przygotował w tym kierunku postęp i rozwój chemii analitycznej na świecie.

Musimy się jeszcze bardzo wiele nauczyć, wiele rzeczy zbudować od podstaw, musimy przełamać swoisty kompleks niższości analityków wyrobiony w nas przez wieloletnie traktowanie analizy jako rzemiosła, niegodnego prawdziwego chemika, dla którego polem popisu mogła być tylko praca w ruchu, czy w laboratoriach badawczych wielkiej syntezy.

Wydaje się, że krótki przegląd metod analitycznych, uprzytomnienie sobie ogromu pracy włożonej w ich opracowywanie, da nam trzy zasadnicze korzyści:

utrwali w nas przekonanie o ważności zadań stojących przed nami, wpoi w nas przekonanie o znaczeniu gałęzi nauki, której służymy i którą się posługujemy, pozwoli zorientować się, jakie kierunki chemii analitycznej powinny w pierwszym rzędzie iść na warsztat do opracowania w celu wprzęgnięcia ich do służby dla rozbudowującego się w szybkim tempie przemysłu.

Aby zdać sobie sprawę z ogromu osiągnięć chemii analitycznej na świecie, wystarczy przejrzeć ostatnie roczniki dwóch najpoważniejszych czasopism analitycznych, jakimi są: „Zawodskaja Laboratoria“ (organ Min. Przem. Metalurgicznego ZSRR) oraz „Analytical Chemistry“ (organ Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego).

Aby zdać sobie sprawę z kierunków rozwoju chemii analitycznej na świecie spróbowano zgrupować prace ogłoszone w dwóch ostatnich rocznikach wyżej wymienionych czasopism wg pewnego schematu:

Z zestawienia tego jasno wynika, że rozwój chemii analitycznej idzie wyraźnie w kierunku:

1. Skrócenia czasu trwania analizy przez opracowanie specjalnych, szybkich metod chemicznych (np. zastosowanie specyficznych odczynników) oraz wprowadzenie metod instrumentalnych — fizykochemicznych i fizycznych, możliwie zautomatyzowanych.
2. Przejścia na analizę w skali półmikro, mikro, a nawet sub- czy ultra-mikro, dla przeprowadzenia której wymagane są minimalne ilości substancji i która daje w efekcie również skrócenie czasu.

	Zawodskaja Laboratoria	Analytical Chemistry
Ilość zgłoszonych prac	395	403
w tym:		
prace oparte na metodach instrumentalnych	54%	58%
prace oparte na metodach czysto chemicznych	46%	42%
w tym:		
metody typowe dla kontroli ruchu	53%	35%
metody chemiczne opracowane dla skrócenia czasu trwania analizy	25%	15%
Metody w skali półmikro, mikro i ultramikro	22%	23%
metody analizy organicznej	40%	60%
metody analizy nieorganicznej	60%	40%

3. Wykrywania śladów obcych substancji. Konieczność tego częściowo uwarunkowana jest wymaganiami produkcji, stosującej subtelne nowoczesne metody (np. kontaktowe, bardzo czułe na najmniejsze nawet zanieczyszczenia), częściowo wymaganiami bezpieczeństwa i higieny pracy, które nakazują stałą kontrolę pomieszczeń fabrycznych i laboratoryjnych na ewentualną obecność szkodliwych dla zdrowia czynników, częściowo wreszcie wymaganiami badań naukowych, szczególnie biochemii, gdzie ślady substancji niejednokrotnie odgrywają zasadniczą rolę.

4. Rozwoju analizy organicznej, szczególnie szybkiej identyfikacji przy pomocy specyficznych odczynników oraz ilościowego oznaczania poszczególnych składników w mieszaninach. Jest to dziedzina, w której tworzą się dopiero podstawy systemów, gdzie nie istnieje sztywny szablon, jak Traedwell w analizie nieorganicznej, lecz prawie każdy przypadek wymaga indywidualnego traktowania.

Z wyżej podanego zestawienia wreszcie wpływa jeszcze jeden istotny wniosek, mianowicie: nie kwestionując przydatności metod instrumentalnych ani podważając ich znaczenia, przyznać musimy, iż nie wyparły one i przez dłuższy jeszcze czas nie wyprą metod chemicznych.

Fakt, że 50% ogłoszonych prac analitycznych opiera się na metodach czysto chemicznych, świadczy o tym dostatecznie wyraźnie. Dodać tu musimy jeszcze dodatkowe przygotowania chemiczne, jakich wymaga większość metod instrumentalnych, szczególnie tzw. fizykochemicznych. Przecież kolorymetr dochodzi do głosu dopiero w wyniku stosowania często długiej metody chemicznej, a konduktometria czy potencjometria służą właściwie tylko do stwierdzenia ilościowego przebiegu reakcji chemicznych.

Wszystko to wskazuje wyraźnie, że olbrzymią większość metod analitycznych możemy w dalszym ciągu uważać za metody chemiczne i modernizację naszych metod musimy rozpocząć od unowocześnienia klasycznej analizy

chemicznej. Dopiero wtedy wprowadzenie pomocniczych metod instrumentalnych przyniesie dalsze podniesienie poziomu analizy.

Przechodząc do właściwego omówienia poszczególnych metod analitycznych, podkreślam na wstępie, że w artykule tym zajmę się tylko metodami chemicznymi oraz nazwijmy je: fizyko-chemicznymi (metody tzw. fizyczne stanowią treść części II).

Metody te można podzielić na:

1. Chemiczne:
 - a) wagowe
 - b) miareczkowe
 - c) identyfikacje — analiza jakościowa.
2. Fizyko-chemiczne:
 - a) optyczne: kolorymetria, nefelometria, polarymetria, refraktometria
 - b) elektrochemiczne: pH-metria, potencjometria, konduktometria, polarografia, miareczkowanie amperometryczne
 - c) sorpcyjne: jonitowe, chromatografia na kolumnach, chromatografia na bibule.

Wreszcie jako trzecią grupę dziś jeszcze wyodrębnianą, która z czasem stanie się niewątpliwie dominującą metodyką w chemii analitycznej, wymienię półmikro, mikro i ultramikroanalizę, która oczywiście jako metodyka może być stosowana w obu grupach. Wyodrębniając ją mam na myśli przede wszystkim metody mikrochemiczne jakościowe, wagowe i miareczkowe.

Zdawałoby się, że metody chemiczne wagowe należą do tak klasycznych metod, że trudno mówić tu o nowoczesności, trudno szukać nowych badań. W rzeczywistości tak nie jest. Ponieważ metody te stanowią podstawę analizy, zajmuje się nimi szereg analityków. Badania te idą w dwu zasadniczych kierunkach: wynalezienia i stosowania możliwie specyficznie działających odczynników do strącania, które umożliwiłyby oznaczenia poszczególnych składników mieszaniny bez znużającego rozdzielania klasycznymi sposobami oraz otrzymywania osadów bardziej czystych o pewnym składzie.

W pierwszym kierunku są już niewątpliwie osiągnięcia, wprowadzono cały szereg odczynników organicznych ułatwiających izolowanie pewnych kationów, że wymienię najpopularniejsze, jak dwumetyloglioksym, 8-hydroksychinolina, dwufenylokarbazon, kupron, ditizon

oraz zupełnie nowe zastosowania pewnych aromatycznych związków arsenu, które dają możliwość ilościowego strącania np. kobaltu wobec niklu lub ołowiu wobec metali alkalicznych.

Uświadczenie otrzymywania bardziej czystych osadów o pewniejszym składzie, obok stosowania wymienionych odczynników organicznych, wyraża się w badaniach np. prób strącania osadów z roztworów początkowo homogenicznych. Przykładami tu będą: badania nad strącaniem baru przy pomocy jonu siarczanowego powstającego powoli przez hydrolizę siarczanu dwumetylu lub strącanie magnezu jonem fosforanowym, który otrzymujemy w roztworze przez powolną hydrolizę fosforanu trójkretylu. Otrzymuje się tutaj, wg sprawozdań autorów, bardzo czyste i ładnie strącone osady, łatwiejsze do sączenia i unika się wszelkich zjawisk okluzji, jakie towarzyszą strącaniu zwykłymi odczynnikami.

Opracowywane są metody oparte na selektywnej rozpuszczalności, np. oznaczenie MgO w sproszkowanym Mg i Al_2O_3 w sproszkowanym Al przez rozpuszczanie tlenków w roztworze CrO_3 .

W analizie organicznej metody wagowe są rzadziej spotykane i ograniczają się raczej do analizy elementarnej i możliwości selektywnego utleniania pewnych związków przez odpowiednie czynniki do np. CO_2 , który następnie oznaczamy.

Przechodząc do analizy objętościowej podkreślę chyba na początku metodę dawno znaną, szeroko dziś opracowywaną i stosowaną — oznaczenia wody odczynnikiem Fischera. Stosowana jest ona dziś szeroko jako szybka metoda oznaczania wody w substancjach organicznych oraz pośrednio — do oznaczania związków, dających w wyniku reakcji wodę. Metoda ta wymaga niewątpliwie dość wysokiej, jak na warunki naszych laboratoriów fabrycznych, precyzji wykonania wobec konieczności zachowania bezwodnej atmosfery w aparaturze. Jest jednak możliwa do stosowania i znam wypadki konkretne, gdzie może być stosowana z powodzeniem.

Szereg badań w analizie objętościowej idzie w kierunku opracowania nowych wskaźników, które dawałyby łatwe stwierdzenie końca reakcji czy to acydymetrycznych, czy „redokso-

wych", czy strąceniowych. Ze wskaźników tych wymienię powszechnie już stosowaną o-fenantrolinę, fenosafraninę, cały szereg barwników azowych, które mają zastosowanie w acydymetrii i w procesach „redoks”.

Przykładem prostego, a bardzo racjonalnego zastosowania metody objętościowej może być również opracowana przez Świnarskiego i Głabiszównę metoda objętościowego oznaczania P_2O_5 w surowcach i produktach przemysłu nawozów fosforowych, typowa szybka analiza kontrolna.

W analizie organicznej objętościowej opracowano metody mianowań acydymetrycznych w środowisku bezwodnym. Osiągnięto dobre rezultaty oznaczania amin przy przeprowadzaniu procesu miareczkowania w bezwodnym dioksanie, miareczkując również bezwodnym dioksanowym roztworem kwasu nadchlorowego.

Analizę jakościową — identyfikację możemy również przeprowadzić dziś w znacznie prostszy sposób, posługując się całym szeregiem odczynników organicznych, które działają specyficznie i przeprowadzając proces w skali mikro, co bardzo przyspiesza osiągnięcie wyników. Takie metody, jak kroplowa Tananajewa, śladowa Feigla, metoda mikrokrystaloskopijna — wymagają dużej rutyny i są trudne dla niewprawnego pracownika, ale raz opanowane dają bardzo dużą oszczędność w pracy.

Analiza jakościowa organiczna wzbogaca się również stale w nowe specyficzne odczynniki, które pozwalają na szybszą identyfikację poszczególnych grup funkcyjnych i związków. Coraz częściej spotykamy próby tworzenia schematów biegu analizy organicznej, ułatwiających identyfikację danego produktu.

Metody optyczne, w których zgrupowałem kolorymetrię, nefelometrię, polarymetrię i refraktometrię, należą — ogólnie biorąc — do najstarszych stosowanych w analizie metod fizyko-chemicznych.

Na pierwszym miejscu należy wymienić **kolorymetrię**, która bodaj jako pierwsza z tych metod została zastosowana na dużą skalę w przemyśle. Pozostała ona metodą aktualną i szeroko stosowaną do dnia dzisiejszego, przede wszystkim ze względu na szybkość oznaczania oraz prostotę aparatury, którą sprowadzić można do szeregu probówek z roztworami wzorcowymi lub cylindrów Nesslera czy Hehnera.

Kolorymetria stanowi jedną z nielicznych metod fizyko-chemicznych stosowanych dość powszechnie w naszym przemyśle, a także, czy to w postaci kolorymetrii czy fotokolorymetrii spotykana jest chyba najczęściej w literaturze analitycznej. Duża ilość odczynników organicznych, które dają barwne reakcje z kationami i anionami nieorganicznymi oraz związkami organicznymi, spowodowała opracowanie wielu metod ilościowych; prace z tej dziedziny znaleźć można w każdym prawie zeszycie wszystkich pism analitycznych.

Kolorymetria, szczególnie fotokolorymetria, nadaje się specjalnie do oznaczeń tzw. ekspresowych, seryjnych. Metoda ta powinna być brana pod uwagę zarówno ze względu na łatwość wykonania, jak i na stosunkowo dostępną aparaturę, produkowaną w wielu krajach demokracji ludowych.

Cały szereg oznaczeń w analizie metali, jak oznaczanie tytanu, fosforu, glinu, krzemu w stalach, śladów antymonu w miedzi, można wykonać kolorymetrycznie skracając często wielokrotnie czas wykonania i zachowując jednocześnie dokładność wystarczającą dla analizy kontrolnej, ruchowej.

Przy pomocy kolorymetrii rozwiązujemy wiele innych zagadnień analizy nieorganicznej, jak szereg oznaczeń w analizie wody, krzemionów oraz oznaczenia zanieczyszczeń czystych odczynników nieograniczonych i organicznych. Cała analiza śladowa oparta jest na kolorymetrii.

Kolorymetria znajduje również zastosowanie do analizy gazowej np. oznaczania tlenków azotu w gazach, lub oznaczania małych ilości tlenu w gazach.

Zastosowanie fotokomórek w fotokolorymetrii pozwala wykorzystać powstające prądy, po ich ewentualnym wzmocnieniu, do poruszania urządzeń samopiszących lub nawet samosterujących.

Pokrewną kolorymetrii metodą jest **nefelometria**. W praktyce ma mniejsze zastosowanie z powodu mniejszej dokładności i dużej zależności od warunków wykonania, nie zarzucono jej jednak kompletnie. Dość często posługujemy się nią do oznaczania małych ilości zanieczyszczeń takich, jak chlorki, siarczany, ma również zastosowanie w niektórych działach chemii organicznej.

O trzeciej wymienionej powyżej metodzie optycznej — **polarymetrii** — trudno mówić jako o nowoczesnej, ma ona bowiem ustaloną tradycję przede wszystkim w przemysłach związanych z oznaczaniem cukrów, tam jest niezastąpiona i stosowana z powodzeniem.

Refraktometria oddaje doskonałe usługi jako szybka metoda identyfikacji dla szeregu substancji organicznych, głównie w przemyśle tłuszczowym. Jej zastosowanie do pomiarów stężeń roztworów jest wykorzystywane w cukrownictwie, gdzie — dzięki szybszym i dokładniejszym wynikom — usuwa dawniej powszechnie stosowane tzw. Brixomierze. I w innych przemysłach możnaby znaleźć tego typu zastosowania refraktometrii do badania stężeń roztworów soli w pewnych granicach. Wiele przypadków analizy organicznej rozwiązuje się przy pomocy refraktometru, np. oznaczenia gliceryny i glikoli w ich czystych wodnych roztworach można doskonale wykonać tą metodą, zamiast np. oznaczać glicerynę metodą acetynową. Szereg mieszanin organicznych, zwłaszcza związków funkcjonalnie podobnych otrzymywanych metodami ciągłymi, można oznaczać refraktometrycznie, o ile ich skład waha się w niewielkich granicach a różnice są dostatecznie duże. W tym celu opracowany został nawet typ refraktometru przepływowego z samopisem na ciągły odczyt.

Należy w tym miejscu również wspomnieć o **interferometrii**. Aczkolwiek nie spotyka się jej tak często w ostatnich pracach, to jednak może ona mieć duże zastosowanie do szeregu analiz również mieszanin podobnych cieczy organicznych i gazów, zmieniających się w niewielkich granicach.

Reasumując to co było powiedziane o optycznych metodach analitycznych, należy raz jeszcze podkreślić, że należą one do metod najprostszych i dlatego szczególnie kolorymetria i fotokolorymetria powinny znaleźć się w powszechnym użyciu w naszych laboratoriach fabrycznych. Również istotne jest tu podkreślenie konieczności opracowania polskiego modelu fotokolorymetru i produkowania tych aparatów w kraju.

Przechodząc do **metod elektrochemicznych** podzieliłbym je na dwie grupy: 1) metody typowo pomocnicze dla analizy objętościowej:

miareczkowanie potencjometryczne, konduktometryczne i amperometryczne oraz 2) metody samodzielne: pH-metria, konduktometria, elektroliza i polarografia.

Zadaniem pierwszej grupy metod jest w sposób możliwie ostry, dokładny i obiektywny wskazać na koniec przebiegającej w czasie miareczkowania reakcji chemicznej, czy to będzie reakcja acid-alkalimetryczna, „redoksowa“, czy strąceniowa.

Dokładność i czułość tego wskazania zależy od czułości przyrządu pomiarowego zainstalowanego w obwodzie, jest jednak zawsze wyższa niż ta, którą daje obserwacja wizualna zmiany barwy roztworu. Drugą zaletą metody stanowi powtarzalność wskazań, co jest bardzo ważne dla seryjnych fabrycznych oznaczeń.

Z metod elektrochemicznych **miareczkowanie potencjometryczne** jest najdostępniejszą i najbardziej znaną. O użyteczności tej metody może świadczyć fakt opublikowania w ostatnich 7 latach 236 prac oryginalnych na ten temat, 25 proc. prac tych przypada na ZSRR.

Potencjometria powinna bezwzględnie znaleźć zastosowanie we wszystkich oznaczeniach acid-alkalimetrycznych w roztworach zabarwionych, w miareczkowaniach o trudnym do uchwycenia końcu miareczkowania, np. w przypadku mieszanin kwasów nieorganicznych i organicznych. Przeprowadzono również z pozytywnymi wynikami badania zastosowania potencjometrycznego miareczkowania w środowiskach niewodnych, co ma duże znaczenie przy oznaczaniu np. kwasowości olejów mineralnych itp. Stosuje się je również w środowisku kwasu octowego bezwodnego np. do oznaczania sulfamidów i amin w olejach.

Również niezastąpiona jest potencjometria w oznaczaniu chlorowców, w której to metodzie mamy szereg wariantów w zależności od warunków oznaczania. Dużo prac na ten temat znajdujemy w czasopiśmie Zawodskaja Laboratoria.

Z innych zastosowań wymienię oznaczanie glinu w rudach, krzemianach, brązach i stalach miareczkowaniem fluorkami wobec elektrody $\text{Fe}^{++} - \text{Fe}^{+++}$. Odwrotnie — oznaczanie fluorków przez oznaczanie przy pomocy FeCl_3 zostało również opracowane i może znalazłoby

zastosowanie przy oznaczaniu fluoru w przemyśle nawozów fosforowych.

Wreszcie znajduje potencjometria zastosowanie w całym szeregu procesów „redoksowych” w analizie metali, oznaczeniach organicznych substancji, oznaczaniu wody metodą K. Fischera i innych.

Drugą obok potencjometrycznego miareczkowania klasyczną metodą elektrometrycznego oznaczania końca miareczkowania jest **miareczkowanie konduktometryczne**. Metoda ta, wymagająca koniecznie rozwiązania wykreślnego, jest ostatnio mało stosowana.

Coraz częściej natomiast spotykamy się z tzw. **miareczkowaniem amperometrycznym**. Polega ono na pomiarze natężenia prądu płynącego między elektrodami zanurzonymi w badanym roztworze przy stałym przyłożonym napięciu w zależności od dodawanego odczynnika. Metoda rozpowszechniła się bardzo wraz z rozpowszechnieniem polarografii, daje się bowiem przeprowadzić w układzie polarografu (przy ustalonym napięciu).

Przytoczę tutaj tylko przykłady oznaczania niklu—dwumetyloglioksymem, ołowiu — chromianem lub dwuchromianem, siarczanów i molibdenianów (pośrednio molibdenu) — azotanem ołowiu, kobaltu i miedzi — α —nitrozo — β —naftolem i wiele innych. Niezaprzeczalną zaletą metody jest możliwość miareczkowania bardzo rozcieńczonych roztworów z dużą dokładnością, możliwość przeprowadzania miareczkowań strąceniowych nawet przy względnie sporej rozpuszczalności tworzącego się osadu.

Wobec dużej sławy, jaką zdobyła sobie polarografia, wobec możliwości wykorzystania otrzymanych już z Czechosłowacji polarografów, jest to metoda zasługująca na bliższe zainteresowanie i wprowadzenie jej do naszych laboratoriów w przemyśle.

Przechodząc do drugiej grupy, którą określiłem jako metody samodzielne, zacznę od **konduktometrii**. Polega ona, jak wiadomo, na pomiarze przewodnictwa prądu. Ponieważ pomiar ten w układzie mostku Wheatston'a może być przeprowadzany w sposób ciągły, ma ona dane pozwalające na zastosowanie w kontroli ruchu jako metoda ciągła, automatyczna.

Istotnie spotykamy się z całym szeregiem takich jej zastosowań. Przykładem może być ozna-

czanie małych ilości CO_2 w gazach, które przeprowadzone przez naczynko pomiarowe (płuczkę z wodorotlenkiem baru) powodują wytrącenie węglanu baru i zmianę przewodnictwa rejestrowaną przez układ. Jeśli dodam, że za dwutlenkiem może kryć się tlenek węgla i węglowodory (łatwe do przeprowadzenia w CO_2), widzimy, że zastosowanie tego przykładu jest bardzo szerokie.

Konduktometria jest od dawna stosowana z powodzeniem w cukrownictwie do pomiaru zawartości soli nieorganicznych (zanieczyszczeń) w produktach tego przemysłu.

Do klasycznych metod elektrochemicznych należy **elektroliza**, której istnienie tylko notuję, jest bowiem na tyle wprowadzona w przemyśle, że zbyteczne jest rozwodzić się szerzej nad jej użytecznością. Wspomnę tylko, że wprowadzenie do analizy całego szeregu substancji organicznych kompleksujących poszczególne kationy, ułatwia przeprowadzenie szeregu rozdziałów elektrolitycznych. Metoda bywa stosowana w skali makro jak i mikro.

Bardzo ważne miejsce przypada w przemyśle **pH—metrii**. Oznaczania pH roztworu nie uważa się za oznaczenie analityczne w całym znaczeniu tego słowa. Tym nie mniej skutki wynikające z nienależytego traktowania tego na pozór błahego oznaczenia mogą być bardzo poważne. Oznaczamy pH bądź na drodze kolorymetrycznej — przez użycie odpowiednich wskaźników, bądź też na drodze elektrometrycznej — przy użyciu odpowiednio wyskalowanego przyrządu. Szybka kontrola pH w fabryce wymaga posiadania jednego z tych urządzeń.

Ze wskaźników specjalnie użyteczne w fabryce są wskaźniki uniwersalne z odpowiednią skalą, których niestety brak w kraju. Dział Analityczny Instytutu Chemicznego spreparował w swoim czasie wskaźnik uniwersalny oparty na literaturze radzieckiej. Jest on niestety złożony z barwników dotychczas nie produkowanych u nas, stąd całkowicie zależny od dostaw zagranicznych. Wskaźnik ten połączony z nieorganiczną skalą wzorcową (nie zmieniającą barwy w czasie) daje zupełnie dobre wskazania w granicach 0,1 pH i, o ile nam wiadomo, pracuje już od dość dawna w praktyce szybkiej kontroli z dobrymi wynikami.

Opracowanie fabrycznej produkcji tego czy innego wskaźnika powinno być bardzo poważ-

nie wzięte pod uwagę. Wadą wszystkich wskaźników jest fakt praktycznej niemożności ich użycia w przypadku roztworów zabarwionych. Jedynym rozwiązaniem jest wówczas użycie pH-metru z odpowiednimi elektrodami.

Problem ten jest całkowicie rozwiązany i wszystkie procesy wymagające dokładnego ustalenia stężenia jonów wodorowych mogą być kontrolowane w sposób ciągły z ciągłą rejestracją wyników, a nawet w połączeniu z aparaturą samosterującą.

Ostatnią metodą elektrochemiczną, o której chcę kilka słów powiedzieć, jest **polarografia**. Właściwie jest to metoda, od której należałoby zacząć omawianie nowoczesnych w całym tego słowa znaczeniu metod elektrochemicznych. Jest to metoda istotnie nowa i zdobyła sobie prawo obywatelstwa właśnie jako szybka, „ekspresowa“ w równie szybki, „ekspresowy“ sposób.

Polarografia predestynowana jest jako metoda dla laboratorium przemysłowego, kontroli ruchu, daje bowiem szybkie i możliwie dokładne wyniki właśnie tylko w przypadku seryjnych analiz produktów o podobnym składzie, który waha się w niewielkich granicach. Po prawidłowym wyskalowaniu przyrządu, analizy trwają krótko i wymagają niewielkiego wkładu pracy.

Zastosowanie polarografii jest już dziś bardzo szerokie: od analiz metalurgicznych (brązy, stal, stopy ołowiu, magnezu) przez cały szereg oznaczeń anionów, przez najtypowsze dla polarografii oznaczenia zanieczyszczeń, badanie odczynników, czystych metali, farmaceutyków (np. eteru pro narcosi), do analizy organicznej, oznaczeń bardzo niewielkich ilości aldehydów, ketonów, amin, związków nitrowych i szeregu innych.

Ze względu na możliwość stosunkowo łatwego zdobycia aparatury, metoda ta należy do rzędu tych, które należy wprowadzić do kontroli naszego przemysłu.

Reasumując omawianie metod elektrochemicznych raz jeszcze podkreślam wielką użyteczność metod grupy pierwszej — pomocniczych, przede wszystkim miareczkowania potencjometrycznego i amperometrycznego oraz metod grupy drugiej — pH-metrii i polarografii. Sądzę, że sprawa opracowania prototypu pH-metru i produkcji szklanych elektrod po-

winna być również jak najszybciej zrealizowana.

Przechodzę do trzeciej grupy metod fizykochemicznych — **metod sorpcyjnych**, które podzieliłem na: zastosowanie wymienniczy jonowych w analizie, chromatografię na kolumnach i chromatografię na bibule.

Jednym z najtrudniejszych zagadnień chemii analitycznej jest rozdzielanie mieszanin, wyizolowanie oznaczanego składnika czy składników. W rozwiązywaniu tych trudności analitycy dostali do ręki poważną broń w postaci analizy sorpcyjnej — chromatografii i wymienniczy jonowych.

Czyniąc tego rodzaju podział podkreślam od razu (wobec dość nieustabilizowanej nomenklatury panującej w tej dziedzinie), że pod chromatografią na kolumnach rozumiem zjawiska wyłącznie adsorpcji, wszystkie wymiany jonowe zaliczam do metod posługujących się wymienniczymi, chromatografia na bibule dotyczy tzw. chromatografii podziału substancji między fazy rozpuszczalników.

Wymiennicze jonowe — kationity i anionity — pojawiają się coraz częściej w analizie. Pozwalają one w wielu przypadkach jednym szybkim zabiegiem (przepuszczenie przez kolumnę) pozbyć się całego szeregu szkodliwych w oznaczeniu substancji.

Np. jodometryczne oznaczanie arsenu nie jest możliwe w obecności miedzi, żelaza i innych kationów. Normalnie stosowane wydestylowanie arsenu połączone jest z dużą stratą czasu i stanowi okazję do strat produktu. Zamiast tego można utleniony roztwór (arsen pięciowartościowy) przesączyć przez kationit wodorowy, wymienić w ten sposób wszystkie kationy na wodór i w przesączu oznaczyć arsen jodometrycznie.

Również np. można skrócić oznaczenie molibdenu w stopach żelazo-chromo-molibden, zatrzymując molibden na wymienniczu (węgiel sulfonowany), a następnie — po odmyciu — oznaczyć w przesączu.

Przy odpowiednio dobranym kationicie można oddzielić od siebie sód i potas i ułatwić w ten sposób ich jednoczesne obok siebie oznaczanie.

Jest to metoda typowo pomocnicza i może być u nas tym łatwiej wprowadzona, że prace

nad produkcją wymienniczy jonowych są w toku i materiały te będą dostępne, a częściowo już są w użyciu (węgle sulfonowane).

Chromatografia na kolumnach oparta na różnicy własności adsorpcyjnych adsorbenta w stosunku do różnych cząsteczek — jest metodą specjalnie analizy organicznej i zdobyła już sobie mocne stanowiska w laboratoriach naukowych.

Szereg prac z tej dziedziny poświęcono zastosowaniu chromatografii kolumnowej w analizach kontrolnych. Szczególnie przemysł farmaceutyczny w dziale ekstraktów może się nią z pożytkiem posługiwać bądź jako metodą pomocniczą przy rozdzielaniu substancji, bądź na podstawie umownych analiz, w wyniku których otrzymany chromatogram wskazuje, czy właściwy jest skład badanej mieszaniny.

Najmłodszą dziedziną chromatografii jest **chromatografia cząstkowa na bibule**. Służy ona również jako metoda pomocnicza do różnego rodzaju rozdzielania i identyfikacji, szczególnie gdy mamy bardzo małe ilości substancji podobnych.

Klasycznym przykładem zastosowania jest analiza mieszanin aminokwasów, cukrów, szeregu związków nieorganicznych. Typ analiz, które mogą być wykonywane przy pomocy tej metody, predestynują ją dla przemysłu farmaceutycznego. Np. przy jej pomocy można oznaczać zawartość penicyliny w brzoście, szereg witamin i in.

Jako ostatnią grupę metod wyodrębniłem **metody mikro**. Dzielimy je dzisiaj na metody półmikro (ilości substancji 10—20 mg), mikro (ilości substancji kilka mg) i wreszcie ultramikro (ilości substancji rzędu 1 μ g i jego części). W tych ostatnich nie ma oczywiście mowy o odważaniu substancji; odmierza się je w roztworach przy pomocy ultramikrobiurety kapilarnych, które dają możliwość dozowania roztworu z dokładnością do 0,02 μ l.

Typowym przykładem metody, która została opracowana we wszystkich skalach ilościowych jest dobrze znana metoda Kjeldahla oznaczania azotu w związkach organicznych. W skali

normalnej w metodzie tej oznaczamy ilości amoniaku rzędu dziesiątych części grama. Tę samą metodę opracowano w skali półmikro i mikro i tutaj oznaczamy ilości amoniaku rzędu setnych i tysięcznych grama. Wymagania stawiane przez precyzyjne badania biochemiczne zmusiły do opracowania metody Kjeldahla w skali sub- względnie ultramikro. Tutaj wychodząc z próbki o zawartości około 0,5% amoniaku oznacza się go z dokładnością 0,01% (czyli z błędem ca 2%). Całość oznaczenia trwa tylko 4 godziny i jeden analityk, rozporządzając dostateczną ilością sprzętu, może wykonać dziennie 30 analiz.

Mówiąc o mikro i półmikroanalizie, nie sposób nie wspomnieć o elementarnej analizie organicznej, której rozwój idzie w kierunku automatyzacji czynności. Istnieją już dziś prawie całkowicie zautomatyzowane aparaty do półmikro i mikroanalizy elementarnej, w których rola analityka sprowadza się jedynie do odważania substancji i naczynek absorpcyjnych.

Ze względu na to, że metody półmikro i mikro dają oszczędność czasu i odczynników, nie zmniejszając dokładności oznaczenia, ten sposób pracy (zwłaszcza metoda półmikro) zaczyna coraz powszechniej przyjmować się w chemii. Przechodzą na nią również i pracownice szkoleniowe, studenckie. Wielka liczba podręczników półmikro i mikroanalizy jakościowej i ilościowej, jaką wydano w ZSRR, świadczy o dużym zainteresowaniu tą metodą na tamtejszym terenie.

Kończąc omówienie tej części nowoczesnych metod analitycznych, uważam, że wspomniane metody powinny w najbliższej przyszłości wejść w jak najszerszym zakresie do przemysłu. Przyczynią się one do poprawy sprawności laboratoriów kontrolnych przemysłu w pierwszym rzędzie przez skrócenie czasu oznaczeń, co jest niewątpliwie najważniejszym elementem, który łączy ruch z laboratorium. Dla kierownika ruchu użyteczna jest tylko analiza wykonana na czas — przeterminowana zajmuje niepotrzebnie czas pracownika i stanowi pustą liczbę w dzienniku laboratoryjnym.

Nowoczesne metody analityczne

cz. II (metody fizyczne)

J. Świętosławska-Ścisłowska

Dokonano przeglądu metod fizycznych stosowanych w analizie chemicznej. Omówiono ich rolę w analitycznej chemii nieorganicznej i organicznej, w analizie gazów i oznaczeniach śladowych.

Обзор физических методов применяемых в химическом анализе и их роль в аналитической неорганической и органической химии, анализе газа и следовых определениях.

A review of physical methods in chemical analysis has been given. Their part in inorganic, organic and gas analysis as well as in the trace determination has been outlined.

Znaczenie terminu: metody fizyczne.

Zanim przystąpimy do właściwego tematu niniejszego artykułu musimy zająć się na wstępie zagadnieniem terminologii. Termin bowiem „metody fizyczne” nie jest ogólnie przyjęty i nie posiada wyraźnie określonego znaczenia. Spotykamy w literaturze terminy „fizyczne”, „fizyko-chemiczne” i „instrumentalne” używane równorzędnie. Każdy z autorów, stosując jeden z terminów wprowadza własny zakres tematu.

Nie wchodząc w dyskusję co do racjonalności tej, czy innej terminologii nazywać będziemy „fizycznymi” te metody stosowane w analizie chemicznej których:

1. podstawy „teoretyczne” związane są mocniej z fizyką niż z chemią.
2. pełne wyzyskanie metod uzależnione jest od stopnia opanowania przez użytkownika podstaw teoretycznych, na których się one opierają.

Zwężymy poza tym nieco zakres tematu, nie zaliczając do fizycznych tych metod, które chociaż spełniają warunki powyższe, ale oddawna są stosowane przez chemików.

Umowa sformułowana powyżej nie określa oczywiście w sposób jednoznaczny klasyfikacji metod, daje jednak pewne wytyczne, według których będzie się w niniejszym artykule tę klasyfikację przeprowadzać. W terminie o najszerszym zakresie: „instrumentalne” będą zawarte „fizyczne” i „fizyko-chemiczne” metody, pomiędzy którymi wystąpi rozgraniczenie analogiczne do tego jakie istnieje między „fizyką”

i „fizyko-chemią”, które jak wiadomo jest obecnie zbyt mało sprecyzowane.

Zgodnie z powyższym do fizycznych zaliczymy:

- A. Analityczne metody spektralne,
- B. „ „ „ rentgenowskie
- C. Analityczną spektrografię masową,
- D. Analityczne badania promieniotwórcze.

Przegląd podstawowych metod fizycznych

W krótkim artykule mającym na celu raczej postawienie zagadnienia, niż zapoznanie z jego szczegółami, trudno jest w sposób wyczerpujący przedstawić metody, które zgodnie z podaną powyżej umową znalazły się w ramach terminu „metody fizyczne”. Dostosowując się do ram artykułu przedstawimy z początku w najzwięźlejszy sposób każdą z metod osobno, następnie omówimy je z punktu widzenia problemów do rozwiązania których służą.

A. Wspólną cechą wszystkich metod spektralnych do których zaliczamy:

- A1. Atomową spektralną analizę emisyjną,
- A2. Absorpcyjną spektrofotometrię we wszystkich dziedzinach widma, w zakresie długości fal od $2000\text{\AA}$ do 1 cm .
- A3. Analizę ramanowską,
- A4. Fluorymetrię,

jest to, że zjawiska elementarne stojące u podstaw każdej z metod są zawsze wyrazem współdziałania pomiędzy promieniowaniem elektromagnetycznym i materią.

A1. W atomowej emisyjnej analizie spektralnej wyzyskuje się wysyłane

przez atomy wzbudzone do świecenia charakterystyczne dla tych atomów promieniowanie, które jest na ogół niezależne od emisji pierwiastków towarzyszących. W tej metodzie po przez charakterystyczne widmo emitowane wykrywamy obecność atomów, których względne stężenie wyznaczamy z pomiarów natężeniowych.

A2. Spektrofotometryczna analiza absorpcyjna w zakresie widma fal elektromagnetycznych od 2000 Å do 1 cm opiera się w ogólniejszym sformułowaniu na fakcie, że widmo absorpcji jest właściwością charakterystyczną danego indywiduum chemicznego i że wartość absorpcji jest funkcją stężenia tego indywiduum w próbce badanej. Należy dodać, że zależnie od dziedziny widma zawartej w wymienionym zakresie, w absorpcji dochodzą do głosu różne właściwości indywiduum chemicznego. W obszarze nadfioletowym i widzialnym o ukształtowaniu widma absorpcji decyduje cząsteczka, jako całość, ze szczególnym wpływem wiązań wielokrotnych i sprzężonych.

W obszarze b. bliskiej i bliskiej podczerwieni ($0,75\mu$ — 25μ) absorpcja uzależniona jest od oscylacji zachodzących wzdłuż wiązań, występujących w cząsteczce. Widmo absorpcji w tym zakresie fal elektromagnetycznych — to obraz jakgdyby rozkładu cząsteczki na części składowe, ujawnienie występujących w cząsteczce podstawowych wiązań. Należy dodać, że na ukształtowanie widma absorpcji ma wpływ cząsteczka jako całość, położenie bowiem maksimów absorpcji odpowiadających tym samym grupom atomowym uzależnione jest od cząsteczki, w której dana grupa występuje.

W dalekiej podczerwieni i w zakresie mikrofal na ukształtowanie widm absorpcji wpływają wielkości mas poszczególnych atomów budujących cząsteczkę i ich rozlokowanie przestrzenne, krótko formułując — moment bezwładności cząsteczki.

A3. Promieniowanie ramanowskie to znowu rezultat współdziałania pomiędzy materią i promieniowaniem elektromagnetycznym. W rozpraszaniu promieniowania w naj-

ogólniejszym znaczeniu tego procesu biorą udział nie tylko cząsteczki, jako całość, lecz również części składowe cząsteczki, podobnie jak w absorpcji promieniowania podczerwonego, atomy i grupy atomowe drgające wzdłuż podstawowych wiązań. Te ostatnie decydują o rozproszeniu ramanowskim. Na położenie prążków Ramana ma wpływ nie tylko drgająca grupa charakterystyczna, lecz także cząsteczka, w skład której grupa wchodzi.

Metoda absorpcji w podczerwieni i widm ramanowskich, chociaż spełniają podobne zadania, nie wyłączają się nawzajem lecz uzupełniają. Warunki bowiem, które musi spełniać określona grupa atomowa, ażeby ujawnić się w widmie Ramana, czy absorpcji podczerwonej są różne dla obu tych zjawisk i często wzajemnie się wyłączają.

A4. W zjawisku fluorescencji współdziałanie pomiędzy materią i promieniowaniem elektromagnetycznym objawia się w nieco inny sposób. Promieniowanie elektromagnetyczne padające na próbkę badaną jest absorbowane przez cząsteczki ośrodka, przetwarzane i reemitowane. To promieniowanie reemitowane to właśnie fluorescencja. Ukształtowanie widma fluorescencji zależy od cząsteczki jako całości, od rozkładu poziomów elektronowych w atomach, wreszcie od procesów dynamicznych jakim podlega cząsteczka. Nie możemy przy tym przewidzieć jaki czynnik ma wpływ decydujący na widma fluorescencji.

Kończąc to krótkie omówienie metod spektrochemicznych musimy podkreślić, że w każdej z metod badań ujawniają się inne charakterystyczne właściwości cząsteczki lub atomu. W spektralnej analizie atomowej, niezależnie od postaci w jakiej jest zawarty w próbce, wystąpi atom, czy jon poprzez promieniowanie, które emituje. Absorpcja nadfioletowa i widzialna ujawni wiązania wielokrotne i sprzężone, rzuci światło na cząsteczkę jako całość. Absorpcja w bliskiej podczerwieni i widma ramanowskie uwidocznia wiązania podstawowe w cząsteczce, obecność grup charakterystycznych, wreszcie na podstawie badań w dalekiej podczerwieni i w obszarze mikrofal dowiemy się o rozkładzie atomów w cząsteczce.

B. Wiązka promieni rentgenowskich zbliżona do monochromatycznej natrafiając na materię podlega szeregowi przemian, które są uzależnione od cech charakterystycznych materii.

B1. Promieniowanie rentgenowskie ulegając dyfrakcji na węzłach sieci krystalicznej, a następnie interferencji uzależnionej od rozkładu przestrzennego elementów tej sieci, daje znać o strukturze krystalicznej badanej próbki. Otrzymany rentgenowski obraz dyfrakcyjny charakteryzuje w sposób jednoznaczny indywidualum krystaliczne.

B2. W absorpcji rentgenowskiej uzależnionej od rozkładu wewnętrznych poziomów elektronowych w atomie, od liczby atomowej pierwiastka — ujawnia się atom.

B3. Fluorescencja rentgenowska analogicznie do fluorescencji nadfioletowej i świetlnej jest rezultatem procesu absorpcji promieni Rentgena i po przetworzeniu reemisji. Ukształtowanie emitowanego widma zależy od układu wewnętrznych poziomów energetycznych w atomach.

Metoda może służyć do wykrywania atomów.

C. Metodą, która oddaje duże usługi analizie chemicznej jest spektrografia masowa. Pod wpływem bombardowania przez obdarzone dużą energią elektrony, cząsteczki chemiczne w warunkach dostatecznie niskiego ciśnienia w aparaturze podlegają jonizacji, a nawet dysocjacji. Dysocjacja ta przy dostatecznie dużej energii elektronów bombardujących posuwa się tak daleko, że występują jony najrozmaitszego składu — destrukty cząsteczek poddawanych analizie. Dla przykładu podamy, że w przypadku metanu stwierdzono tworzenie się następujących jonów: CH^+_{4-1} , CH^+_{3-1} , CH^+_{2-1} , CH^+_{1-1} , H^+ , C^+ .

Powstałe jony poddawane są działaniu pola elektrycznego i magnetycznego, dobranymi w ten sposób, że jony o tej samej wartości $\frac{m}{e}$ wykrywane są razem.

D. W analizie radiometrycznej wykorzystuje się promieniowanie ja-

drowe emitowane przez pierwiastki, które występują w naturze, jako promieniotwórcze, lub są sztucznie wytwarzane.

Analityczne zastosowanie metod fizycznych

Po zrobieniu w najogólniejszym zarysie przeglądu metod fizycznych, omówiona zostanie rola tych metod w analizie chemicznej. Jak wiadomo każda z metod prowadzi do poznania indywidualum chemicznego z innego punktu widzenia, a więc stwierdzenia grup funkcyjnych w cząsteczkach organicznych, struktur krystalicznych, czy atomów. Metody nie wyłączają się nawzajem, lecz uzupełniają. Badaczowi zajętemu poznawaniem szczegółów budowy cząsteczek chemicznych, czy procesów, w których one biorą udział, metody fizyczne dostarczają cennych wszechstronnych wiadomości. Zadania stojące przed chemikiem analitykiem są jednak inne i dlatego nie będzie on oceniał metod fizycznych z punktu widzenia ich wzajemnego uzupełniania się, lecz musi w każdym konkretnym przypadku wybrać taką metodę, która w najlepszy sposób i w najkrótszym czasie da odpowiedź na rozwiązywane zadanie.

Należy dodać, że metody fizyczne, chociaż niezastąpione w pewnych przypadkach, nie wymagają całkowicie zwykłych metod analizy chemicznej, czasem tylko je zastępują, częściej uzupełniają.

Ze względu na różnorodność zagadnień rozwiązywanych w chemii analitycznej, rozpatrzmy rolę metod fizycznych według następujących punktów:

1. Analiza w chemii nieorganicznej,
2. Analiza w chemii organicznej,
3. Analiza gazowa,
4. Analiza śladowa.

Analiza metodami fizycznymi w chemii nieorganicznej:

Typowe zagadnienia nieorganicznej chemii analitycznej grupują się około wykrywania i ilościowego oznaczania poszczególnych pierwiastków. Przy dokonaniu odpowiedniego wyboru można odnieść korzyść ze stosowania następujących metod fizycznych:

1. Emisyjnej analizy spektralnej,
2. Fluorymetrii,
3. Absorpcyjnej spektrofotometrii świetlnej,
4. Rengenowskiej absorpcji, fluorescencji i dyfrakcji,
5. Radiometrii.

Natomiast przy rozwiązywaniu typowych problemów analitycznej chemii nieorganicznej nie będą pomocą:

1) Badania ramanowskie, 2) metody absorpcyjne w podczerwieni i nadfiolecie, 3) spektrofotografia masowa.

Analiza pierwiastków o niskich i średnich potencjałach jonizacyjnych (wzbudzenia), a więc pierwiastków leżących w lewej części układu periodycznego, może być łatwo przeprowadzona na drodze emisyjnej spektrografii.

Pierwiastki o wysokim potencjale jonizacyjnym (wzbudzenia) do których należą gazy szlachetne, N, O, F, Cl, Br, I, Se, S, P, C, nasuwają duże trudności przy analizie spektralnej, wymagają specjalnych technik wzbudzenia, wykazują słabe widmo przy niskich koncentracjach i dlatego w odniesieniu do tych pierwiastków korzystne jest stosowanie innych metod.

Pierwiastki trudne do analizowania na drodze spektralnej dogodne są do badania metodami rentgenowskiej absorpcji i fluorescencji. Absorpcja i fluorescencja promieni Rentgena są własnościami atomowymi, zjawiska te nie zależą od warunków fizycznych i postaci chemicznej w jakiej występuje próbka, a więc od stanu skupienia, temperatury ciała i cząsteczki związku w jakim zawarty jest atom. Przy stosowaniu absorpcji rentgenowskiej analizowano następujące pierwiastki trudne do oznaczania metodą spektralną: wodór, azot, tlen, chlor, siarkę, selen, fosfor. Fluorescencja rentgenowska może być metodą korzystniejszą od absorpcji ze względu na mniejszy wpływ pierwiastków towarzyszących na zjawisko fluorescencji.

Przy oznaczaniu metali chemia analityczna szeroko stosuje metody kolorymetryczne, należy dodać, że chociaż kolorymetria oddaje wielkie usługi i jest niezastąpiona w seryjnych oznaczeniach w laboratoriach fabrycznych, jednakże przy opracowywaniu nowych metod, szczególnie przy rozwiązywaniu zagadnień, w których występuje ołok badanego szeregu pier-

wiastków powodujących często poważne zakłócenia, pożądane jest stosowanie o wiele doskonalszej metody wspomnianej powyżej — świetlnej spektrofotometrii absorpcyjnej.

Trudnym zadaniem do rozwiązania na drodze zwykłej analizy chemicznej ze względu na podobieństwo własności jest identyfikacja i oznaczania ilościowe ziem rzadkich.

Zagadnienie to było szeroko badane metodami fizycznymi. Do celów identyfikacyjnych stosowano fluorescencję. W oznaczeniach zaś ilościowych — spektrografię emisyjną i spektrofotometrię absorpcyjną.

Osobne miejsce w nieorganicznej analizie chemicznej zajmują pierwiastki promieniotwórcze. Najwłaściwszą oczywiście metodą ich oznaczania jest wyzyskanie emisji jądrowej, najbardziej dla tych pierwiastków charakterystycznej właściwości. Jednakże w odniesieniu do tych pierwiastków stosowane są i inne metody np.: spektrofotometria świetlna czy fluorymetria.

Należy dodać, że dyfrakcyjne metody rentgenowskie oddają wielkie usługi chemicznej analizie nieorganicznej przy identyfikacji odmian krystalicznych, a niekiedy i przy oznaczeniach ilościowych.

Analiza metodami fizycznymi w chemii organicznej

O ile można mieć zastrzeżenia co do roli metod fizycznych w analizie nieorganicznej ze względu na to, że rozwiązują zadania podobne do rozwiązywanych zwykłymi metodami analitycznymi i jedynie w nielicznych przypadkach np.: przy oznaczeniach śladowych, czy identyfikacjach form krystalicznych są niezastąpione, o tyle rola metod fizycznych w analizie organicznej nie może budzić żadnych wątpliwości.

Metody fizyczne w zagadnieniach analizy organicznej odpowiadają na pytania, na które danie odpowiedzi na drodze zwykłej analizy chemicznej jest albo bardzo utrudnione, albo zgoła niemożliwe. Jako przykład można podać: oznaczanie ilościowe odmian izomerycznych danego związku (widmo Ramana, absorpcja w podczerwieni), badanie składu mieszanin węglowodorów szeregu homologicznego parafin (spektrografia masowa), oznaczanie tlenu w związkach organicznych (absorpcja rentgenowska).

Na wstępie przeglądu roli metod fizycznych w analizie organicznej musimy stwierdzić, że emisyjna spektrografia, jedna z najważniejszych metod w odniesieniu do zagadnień nieorganicznych, w analizie organicznej odgrywa minimalną rolę i jedynie wtedy jest stosowana, gdy należy oznaczać domieszki metaliczne w związkach organicznych. Podstawowe pierwiastki budujące związki organiczne należą do tej grupy pierwiastków, która ze względu na wysokie potencjały jonizacyjne (wzbudzenia) trudna jest do badania na drodze spektralnej. Pozostałe metody omówione w pierwszej części artykułu, każda według swoich możliwości, służą rozwiązywaniu najbardziej podstawowych problemów organicznej analizy chemicznej.

Wśród podstawowych zadań analizy organicznej można wymienić:

1. oznaczanie pierwiastków (analiza elementarna),
2. oznaczanie związków,
3. stwierdzanie struktury.

Rozpatrzmy pokrótce udział metod fizycznych w rozwiązywaniu zagadnień wyszczególnionych powyżej.

Liczba pierwiastków budujących związki organiczne jest mała, należą do nich: węgiel, tlen, wodór, azot, siarka, chlor czasem fosfor. Z metod fizycznych najdogodniejszą metodą do oznaczania tych pierwiastków jest absorpcja rentgenowska, metoda która ma już za sobą duże sukcesy tak w dziedzinie analizy ilościowej, jak i ustalania wzorów sumarycznych. Wadą metody są zakłócenia wywołane przez pierwiastki towarzyszące. Metoda fluorescencji rentgenowskiej korzystniejsza od metody absorpcji mogłaby spełniać podobne cele, dotychczas jednak jest niedostatecznie zbadana.

Obiecującą metodą oznaczania tlenu, węgla i azotu w związkach organicznych jest elementarna analiza izotopowa.

Analizę związków organicznych, a więc wykrywanie, identyfikację lub oznaczanie ilościowe tych związków w mieszaninie wykonywa się poprzez badanie grup funkcyjnych występujących w cząsteczkach, lub w oparciu o właściwości charakterystyczne dla cząsteczki jako całości.

W badaniach analitycznych, które prowadzone są w oparciu o „grupy funkcyjne“ występujące w cząsteczkach związków organicznych

najbardziej użyteczne są następujące metody fizyczne:

1. Absorpcja w podczerwieni,
2. Widma ramanowskie,
3. Spektrografia masowa,
4. Absorpcja w nadfiolecie.

Jako metodę opierającą się na wyzyskaniu właściwości charakterystycznych dla cząsteczki, jako całości wymienimy widma fluorescencji.

Metody absorpcji w podczerwieni i widm ramanowskich są z punktu widzenia badań podstawowych nad budową cząsteczek metodami uzupełniającymi się nawzajem, w odniesieniu jednak do analizy chemicznej spełniają podobne zadania. Obie wykazują istnienie „grup funkcyjnych“ występujących w związkach analizowanych, różnią się tylko techniką. Technika badań w podczerwieni jest prostsza i dlatego metoda ta jest częściej stosowana. Ze względu na to, że wartość absorpcji promieni podczerwonych zmienia się w sposób wykładniczy ze stężeniem absorbującego oznaczanego składnika, metoda nadaje się do mierzenia niskich stężeń. Natężenie zaś prążków Ramana jest funkcją liniową stężenia badanego składnika, stąd metodę tę korzystniej jest stosować przy wysokich stężeniach. Obie metody znajdują tak szerokie zastosowanie w analitycznych pracach organicznych, że trudno dać przykłady, któreby w sposób najwyraźniejszy przedstawiły ich sukcesy. Niemal każdy związek organiczny może być badany tymi metodami, niemal każda mieszanina analizowana jakościowo i ilościowo. Liczba analizowanych składników w badanej próbce nie powinna jednak przekraczać pięciu, korzystniej zaś, gdy jest niższa. Badania w podczerwieni można prowadzić we wszystkich stanach skupienia i w roztworach, widma Ramana najkorzystniej na próbkach w stanie ciekłym.

Przy zastosowaniu spektrografii masowej nie korzystamy, jak w poprzednich metodach, z występowania podstawowych drgań w cząsteczce lecz z jonów, które wytwarzają się na skutek destrukcji cząsteczki pod wpływem bombardujących ją elektronów. Spektrografia masowa znajduje ogromne zastosowanie przy badaniu węglowodorów, szczególnie w odniesieniu do przemysłu naftowego, przy oznaczaniu zawartości poszczególnych izomerów w

węglowodorach otrzymywanych w procesie Fischer-Tropscha, przy analizie produktów występujących w procesach pyrolizy węglowodorów i uwodorniania węglowodorów nienasyconych. Próbkę poddawana badaniu musi być w stanie gazowym lub pary, ciśnienie bowiem w aparaturze powinno być rzędu 10^{-5} mm Hg. Występują więc duże trudności, czasem nie celowe do pokonywania w przypadku analizy materiałów b. mało lotnych. Druga powszechna trudność techniczna to adsorpcja cząsteczek polarnych na ściankach przyrządu.

W badaniach analitycznych mogą mieć również zastosowanie widma w nadfiolecie. Adsorpcja nadfioletowa występuje w cząsteczkach posiadających wiązania wielokrotne, sprzężone i formy rezonansowe. Badania związków podobnych pod względem strukturalnym, tak łatwo analizowanych w podczerwieni, tutaj są raczej utrudnione. Związki bowiem podobne mają również podobne widma. Znajomość widma absorpcji w nadfiolecie może wspomóc do umieszczenia nieznanego związku w określonej klasie związków. Pomimo małych różnic pomiędzy widmami poszczególnych związków, podobnych pod względem strukturalnym, nadają się jednak widma absorpcyjne w nadfiolecie do celów identyfikacyjnych i analitycznych. Można wymienić liczne zagadnienia analitycznej chemii organicznej rozwiązywane z powodzeniem tą metodą, a więc analiza mieszanin węglowodorów aromatycznych jedno i wielopierścieniowych wraz z ich pochodnymi, badania nienasyconych kwasów tłuszczowych, oznaczanie witaminy A, analiza związków ważnych dla biochemii, a nawet tak zbliżonych pod względem strukturalnym, jak odmiany izomeryczne: ksyleny i krezole. Należy zaznaczyć natomiast, że metoda widm absorpcyjnych w nadfiolecie jest bezużyteczna w stosunku do związków o charakterze nasyconym, są one bowiem przezroczyste w tej części widma.

Metodą, która oddaje duże usługi analizie organicznej jest fluorescencja.

Nad zagadnieniami strukturalnymi chemii organicznej tak wspólnie rozwiązywanymi metodami fizycznymi nie będziemy się zatrzymywać — zagadnienia te bowiem wychodzą poza ramy podstawowych problemów chemii analitycznej, nie mniej musimy stwierdzić, że

absorpcja w podczerwieni, nadfiolecie, części widzialnej, widma ramanowskie, dyfrakcja rentgenowska — to metody, które do rozwiązania podstawowych zagadnień strukturalnych chemii organicznej przyczyniły się w największym stopniu (typowym przykładem są badania nad penicyliną).

Metody fizyczne w analizie gazowej

Analiza gazowa jest ważnym działem chemii analitycznej. Oddają w tej dziedzinie badań duże usługi następujące metody fizyczne:

- 1) spektrografia masowa,
- 2) absorpcja w podczerwieni.

Spektrografia masowa znajduje zastosowanie w przemyśle naftowym, przy badaniu składu produktów gazowych na zawartość węglowodorów homologów szeregu parafinowego i olefin. Wyników nie psują i mogą być jednocześnie obok węglowodorów ilościowo oznaczone tlen, wodór, azot i dwutlenek węgla. Analogicznie, jak przy badaniu par występują trudności przy analizie gazów o cząsteczkach polarnych, należą do nich dwutlenek siarki, chlorowodór i inne. Utrudnione jest analizowanie tlenku węgla, ze względu na zjawisko nakładania się prążków pochodzących od produktów rozkładu licznych węglowodorów na prążki uzależnione od obecności tego gazu.

Równie cenną metodą analizy jest absorpcja w podczerwieni. Metoda nadaje się do analizy mieszanin węglowodorów C_3 , C_4 , C_5 . Gazy o niskiej masie cząsteczkowej, takie jak dwutlenek siarki, tlenek węgla, acetylen, metan i inne wykazują pewne niedogodności w badaniu. Wartość bowiem ich absorpcji zależy nie tylko od cząstkowego ciśnienia badanego gazu lecz i ciśnienia całkowitego panującego w naczyniu absorpcyjnym. Trudności występujące przy analizie tych gazów są jednak do pokonania. Nie mogą być natomiast analizowane tą metodą: tlen, azot, wodór, i inne gazy o cząsteczkach homopolarnych, nie wykazujących absorpcji w podczerwieni.

Rola metod fizycznych w analizie śladowej

Analiza śladowa to pole badań, gdzie metody fizyczne z natury swej odgrywają największą rolę, przede wszystkim dlatego, że wielkość próbek poddawanych analizie jest z reguły mała i czułość wykrycia większa, niż przy zastosowaniu innych metod.

Granice wykrywalności składników śladowych różne są zależnie od metody stosowanej, przyrządu używanego, obiektu poddawanego badaniu. Orientacyjnie można podać, że przy zastosowaniu spektrografii emisyjnej bez dodatkowego zagęszczania można w najkorzystniejszych przypadkach wykrywać niektóre pierwiastki w stężeniach $10^{-6}\%$. Fluorescencja wykazuje o wiele większą czułość, sięgającą do $10^{-9}\%$. Radiometria jest metodą równie czułą, graniczną wykrywalność można szacować na $10^{-8}\%$. Zastosowanie spektrofotometrii w widzialnej części widma umożliwia przesunięcie granicy wykrywalności charakterystycznej dla kolorymetrii i wynoszącej $10^{-5}\%$, w kierunku mniejszych stężeń, w najkorzystniejszych warunkach pomiaru granica ta sięga nawet do $10^{-8}\%$.

Znaczenie śladowych metod fizycznych nie byłoby w pełni scharakteryzowane, gdyby pominąć rolę, jaką one odegrały przy odkryciu wpływu pierwiastków, występujących w niezmiernie małych koncentracjach, na własności tworzyw nieorganicznych i organicznych oraz na przebieg procesów zachodzących w organizmach żywych. Dzięki uświadomieniu ważności zagadnienia i opracowaniu szeregu nowych metod fizycznych i chemicznych, stały się badania śladowe jednym z podstawowych zagadnień analizy chemicznej.

Odkrycia substancji czynnych biologicznie rozszerzyły jeszcze bardziej zakres badań mikroanalizy.

Przy oznaczaniu śladowych domieszek metalicznych szeroko są stosowane: spektrografia emisyjna, spektrofotometria świetlna (kolorymetria) i fluorescencja. Metody te wykorzystuje się w metalurgii żelaznej i nieżelaznej, w przemyśle gumowym, nawozów sztucznych, farmaceutycznym, spożywczym i środków toksycznych, w analizie wody, gleby, olejów smarnych, odczynników chemicznie czystych, rozpuszczalników, katalizatorów itp.

Analiza substancji biologicznie czynnych: antybiotyków, witamin, hormonów i ich wędrowka w organizmie żywym leżą również w zasięgu metod fizycznych. Absorpcja nadfioletowa w podczerwieni i fluorescencja służą pomocą przy syntezie tych związków, przy identyfikacji podczas wyodrębniania i odgrywają ważną rolę w badaniach strukturalnych.

Ogromne znaczenie w badaniach biologicznych posiada metoda wskaźników promieniotwórczych.

Na zakończenie omawiania analizy śladowej należy podkreślić rolę metod fizycznych przy rozwiązywaniu zagadnień bezpieczeństwa pracy. Przy oznaczaniu metali w powietrzu stosowana jest spektrografia emisyjna, gazy zaś i pary wykrywa się metodami absorpcyjnymi. Opracowano szereg urządzeń zautomatyzowanych, zaopatrzonych w wyposażenia sygnałowe ostrzegające przed niebezpieczeństwem zatrucia.

Zagadnienie stosowania metod fizycznych w kontroli produkcji czeka w Polsce na rozwiązanie.

Przy rozpatrywaniu tego zagadnienia należy mieć na uwadze i korzyści wypływające, ze stosowania metod fizycznych i trudności związane z ich wprowadzeniem. Jako podstawowe zalety metod fizycznych należy wymienić:

1. Znaczne skrócenie czasu wykonywania analizy,
2. Umożliwienie przeprowadzenia kontroli, w przypadku gdy inne metody zawodzą.

Do najważniejszych trudności, które występują przy wprowadzaniu tych metod należy zaliczyć:

1. Brak wykwalifikowanego personelu,
2. Wysoki koszt aparatury i trudności związane z jej importem.

Po przeanalizowaniu zagadnienia pod kątem widzenia tych dwu aspektów należy zaplanować:

1. Kolejność wprowadzenia metod fizycznych do laboratoriów fabrycznych,
2. Zorganizowanie szkolenia personelu,
3. Zaopatrzenie w aparaturę.

Przegląd metod omówionych w powyższym artykule prowadzi do wniosku, że spektrografia emisyjna — to metoda, która jako pierwsza powinna wejść do laboratoriów fabrycznych; powody przemawiające za tym wyborem są następujące:

1. Łatwość w postawieniu problemu,
2. Możliwość importu aparatury ze Związku Radzieckiego (spektrograf kwarcowy z wyposażeniem ISP-22).

3. Istnienie w Polsce paru placówek na Wyższych Uczelniach i w Instytutach naukowo-badawczych, które mogą podjąć szkolenie personelu.

Inne metody: spektrofotometria absorpcyjna świetlna i nadfiołkowa, fluorymetria, dyfrakcyjne metody rentgenowskie powinny być wprowadzone w nielicznych laboratoriach fabrycznych w miarę rosnących wymagań stawianych jakości produkcji i w tych przypadkach, gdy metody te stanowią jedyny sposób kontroli.

Pozostałe metody będą zależnie od możliwości aparaturowych wchodzić do laboratoriów fabrycznych w dalszych latach Planu Sześcioletniego.

Wszystkie omówione metody powinny być już obecnie opracowywane w Zakładach Naukowych Wyższych Uczelni i w Instytutach naukowo-badawczych.

Literatura

1. W. M. Czołanowski, Wwiedienije w molekularnyj spektralnyj analiz. Gosudarstvennoe Izdatelstwo Techniko-Teoreticzeskoj Literatury. Moskwa-Leningrad 1950.
2. W. M. Czołanowski; Molekularnyj spektralnyj analiz. Uspechi Fizyceskich Nauk XLIII 30 (1951).
3. W. Kemula, M. Michalski; Schematy urządzeń łuku przerywanego, jako źródło emisji w analizie spektralnej. Przem. Chem. (29) VI, 282 (1950).
4. G. F. Lothian; Absorption spectrophotometry. Hilger and Watts LTD, London 1949.
5. G. L. Mandelstam, Wwedenie w spektralnyj analiz. Ogiz, Moskwa-Leningrad 1946.
6. M. G. Mellon editor; Analytical Absorption spectroscopy. John Wiley, London — New York, 1950.
7. A. K. Rusanow; Spektalnyj analiz rud i minerałów. Gosgeolizdat Moskwa-Leningrad 1948.
8. J. Scisłowska; Podstawy spektrochemii stosowanej, Chemia i Technika, t. IV, 1949, str. 397.
9. Sympozja w Analytical Chemistry 21, 3-167, 196 278, (1949), 22, 2-126, 206-264, 376-405 (1950), 23 2-97, 212-253 (1951).
10. W. Trzebiatowski; Mikroskopia i rentgenografia; Chemia i Technika t. IV 1949 str. 187.
11. W. Trzebiatowski, Rentgenografia, 1950.
12. W. Wolfram, T. Stańczuk, Oznaczanie litu, potasu i sodu metodą płomieniową. Przem. Chem. (29) VI, 383, (1950).
13. A. Wolska; Analiza Widmowa. Państwowe Zakłady Wydawnictw Szkolnych, 1949.

Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej

Z. Marczenko

G.I.Ch.P. Dział Analityczny

Jedną z dróg wiodących do modernizacji metod analitycznych jest stosowanie odczynników organicznych. Artykuł omawia cechy charakterystyczne i zalety odczynników organicznych stosowanych w analizie nieorganicznej ze szczególnym uwzględnieniem odczynników strąceniowych. Podano przegląd ważniejszych odczynników ze zwróceniem uwagi na ich możliwości wykorzystania w analizie technicznej.

Модернизация аналитических методов в неорганическом анализе применением органических реактивов. Рассмотрены характерные черты и превосходство органических реактивов применяемых в неорганическом анализе, принимая особенно во внимание осаждающие реактивы. Дан обзор более важных реактивов и поданы возможности их употребления в техническом анализе.

The part played by organic reagents in the modern analysis has been stressed. The characteristic features and advantages of organic reagents used in inorganic analysis (with special consideration of precipitants) has been described. A review of principal reagents and of their application in technical analysis is given.

Okres ostatnich 30 lat zaznaczył się w chemii analitycznej wielkim rozwojem w dziedzinie poznania i zastosowania odczynników organicznych w analizie nieorganicznej. W wielu krajach o przodującej technice odczynniki orga-

niczne zajęły już w analitycznych laboratoriach przemysłowych ważne, należne im miejsce. U nas niestety jest pod tym względem znaczne opóźnienie i wiele jest jeszcze do zrobienia. Zagadnienie odczynników organicznych jest wśród

naszych chemików analityków mało znane i stąd niedoceniane. Żywsze i powszechniejsze zainteresowanie analitycznymi czasopismami zagranicznymi poważnie mogło by się przyczynić dla sprawy spopularyzowania odczynników organicznych.

Pierwsi wprowadzili do analizy organiczne odczynniki strąceniowe chemicy rosyjscy: Illiński przez zastosowanie α -nitrozo- β -naftolu do oznaczenia kobaltu oraz Czugajew przez użycie dwumetylogliksymu do oznaczenia niklu. Do wielkiego rozwoju tej dziedziny analizy przyczyniły się głównie prace badaczy radzieckich, niemieckich i amerykańskich. Najbardziej znani są: Tananajew, Feigl, Komarowski, Yoe, Prodingier, Babko, Welcher i Kulberg. Dwaj pierwsi znani są szczególnie jako twórcy tzw. analizy kroplowej, tj. szybkiej metody analizy jakościowej w skali mikro lub półmikro. Istnieje grupa związków organicznych, stosowanych jako odczynniki w analizie kroplowej, wyróżniająca się dużą czułością i specyficznością działania. Dzięki właściwemu dobraniu tych odczynników można wykryć jony wielu metali i niemetałów w minimalnych stężeniach i w obecności prawie wszystkich innych pierwiastków. Szybkość metody wynika przeważnie z tego, że unika się tu często wszelkiego rozdzielania dla wykrycia szukanego pierwiastka. Analiza kroplowa nie należy bynajmniej do łatwych. Chemik, który zaczyna pracować tą metodą, napotyka na znaczne trudności przy prawidłowym wykonaniu i interpretacji wyników. Dopiero bliższe poznanie metody i nabranie rutyny zapewnia dobre rezultaty.

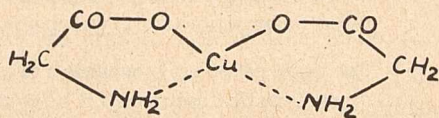
Przechodząc z kolei do głównego tematu tj. do organicznych odczynników strąceniowych, warto podkreślić szereg cech, którymi te odczynniki górują nad klasycznymi odczynnikami nieorganicznymi. Przeważnie mają one duży ciężar cząsteczkowy. Dlatego zawartość określonego jonu w strąconym osadzie jest niewielka w porównaniu z zawartością procentową tego jonu w przeciętnym trudno rozpuszczalnym związku nieorganicznym. Np. glin w tlenku glinowym stanowi 53%; tymczasem glin w oksychinolinianie stanowi tylko 5,8% ciężaru. Niska procentowa zawartość oznaczanego jonu w osadzie obniża błąd ważenia, a zatem podwyższa dokładność analizy. Mała stosunkowo ilość określonego jonu daje z przeciętnym orga-

nicznym odczynnikiem strąceniowym znaczną objętościowo ilość osadu, co korzystnie wpływa na czułość reakcji. Trudno rozpuszczalne związki z odczynnikami organicznymi tworzą osady krystaliczne dogodne do sączenia i przemywania. Warto przy tym pamiętać, że wiele osadów koloidalnych następcza w analizie nieorganicznej poważne kłopoty, jeśli chodzi o ich sączenie i przemywanie. Pewne odczynniki organiczne działają specyficznie strącając w określonych warunkach jeden pierwiastek, inne działają selektywnie, tzn. wytrącają jednocześnie pewną ilość pierwiastków. Jony łącznie strącone odczynnikiem organicznym mogą należeć do różnych grup analitycznych klasycznego podziału i w tym tkwi możliwość realizowania kłopotliwych na drodze nieorganicznej rozdziełań.

Związki jonów metali z odczynnikami organicznymi mają przeważnie charakter soli wewnątrz-kompleksowych. W związku takim jon metalu jest związany jednocześnie z częścią organiczną wartościowością główną oraz poboczną. Powstanie soli wewnątrz-kompleksowej może mieć miejsce wówczas, gdy związek organiczny zawiera jednocześnie:

1. grupę solotwórczą (np. COOH , $\text{OH}=\text{NOH}$, NH , $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SH}$) w której atom wodoru może być zamieniony na jon metalu oraz
2. grupę kompleksotwórczą (np. $=\text{O}$, $=\text{S}$, $-\text{NH}_2 \equiv \text{N}$, $=\text{NOH}$, która może wytworzyć więź koordynacyjną z jonem danego metalu.

Wzajemne położenie grup solotwórczej i kompleksotwórczej winno być takie, aby istniała możliwość wytworzenia z metalem pięcio lub sześcioczołowego pierścienia heterocyklicznego. Jako przykład soli wewnątrz-kompleksowej może służyć glikolan miedzi.



Sole wewnątrz-kompleksowe omawianego rodzaju nie są elektrolitami, mają bardzo mały stopień dysocjacji i trudno rozpuszczają się w wodzie. Doskonale natomiast rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach takich jak chloroform lub czterochlorek węgla.

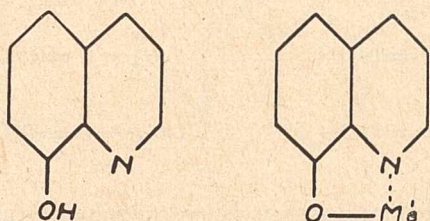
Związki odczynników organicznych z metalami są przeważnie barwne, przy czym barwa ta różni się od zwykłego zabarwienia soli odpowiednich metali. Fakt rozpuszczania się tych związków barwnych w pewnych rozpuszczalnikach niepolarnych wykorzystano do wielu czułych metod kolorymetrycznych.

Rzadziej odczynniki organiczne dzięki swemu charakterowi kwaśnemu lub zasadowemu tworzą nierozpuszczalne połączenia z jonami nieorganicznymi typu zwykłych soli

Grupa odczynników organicznych (np. tani-na) tworzy z pewnymi metalami trudno rozpuszczalne połączenia o charakterze adsorpcyjnym, które mają znaczenie przeważnie dla rozdzielania.

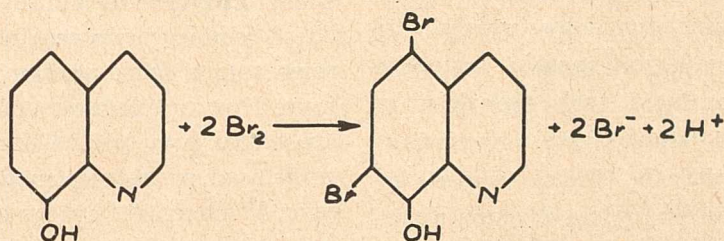
Przechodzą teraz do omówienia niektórych ważniejszych odczynników organicznych stosowanych w analizie ilościowej

8 — Oksychinolina (Oksyna)

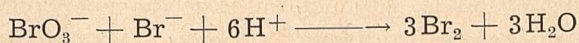


8 — Oksychinolina została zaproponowana w r. 1923 przez Berga do oznaczania magnezu.

Obecnie służy do oznaczania wielu metali, głównie glinu, magnezu, tytanu i cynku. Oksyna tworzy z metalami związki wewnątrz-kompleksowe z heterocyklicznym pięciocłonowym pierścieniem. Oksyna strąca różne metale w zależności od pH roztworu, z czego wynika możliwość rozdzielania i oznaczenia jednego metalu w obecności innych. Tak więc glin i cynk strąca się z roztworu słabo kwaśnego zbuforowanego kwasem octowym i octanem (pH 2—6). Tytan najlepiej wytrącać z roztworu słabo alkalicznego zawierającego winian amonowy i amoniak (pH 7 — 10). Ilościowe wytrącanie magnezu zachodzi w środowisku mocno alkalicznym. Oksynę stosuje się jako 2 — 4 % roztwór w alkoholu, acetonie lub kwasie octowym w zależności od tego z jakiego środowiska odbywa się strącanie. Oksychinoliniany mają barwę żółtą. Do stącania stosuje się tylko mały nadmiar odczynnika ze względu na jego niewielką rozpuszczalność w wodzie. Nadmiar poznaje się po żółtawym zabarwieniu cieczy nad osadem. Odsączony osad, przemyty alkoholem i wysuszony, waży się jako oksychinolinian. Magnez w oksychinolinianie stanowi 7% ciężaru. Można też wykonać oznaczenie na drodze miareczkowej. 8 oksychinolina jako pochodna fenolu łatwo ulega bromowaniu przechodząc ilościowo w dwubromooksychinolinę.



Miareczkowanie rozpuszczonego w 2n kw. solnym osadu oksychinolinianu przeprowadza się 0,1n roztworem KBrO_3 wobec nadmiaru KBr . W obecności jonów H^+ wydzielą się odpowiednia ilość bromu zgodnie z równaniem:



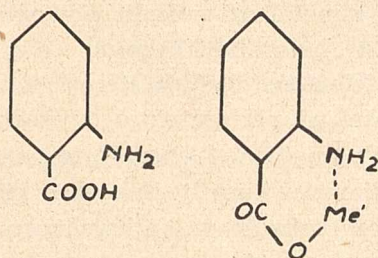
Daje się pewien nadmiar bromianu, a następnie nadmiar wydzielonego bromu odmierza się 0,1n roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ po dodaniu KJ i roztworu skrobi. Metoda miareczkowa jest bardzo dokładna, gdyż 1 ml. 0,1n KBrO_3 odpo-

wiada 0,3 mg Mg . 8-oksychinolina jest odczynnikiem, który znalazł już bardzo powszechne zastosowanie w analizie technicznej. Szeroko jest używany do oznaczania mniejszych ilości magnezu i glinu w minerałach, lekkich stopach i w wodzie.

Kwas antranilowy

Kwas antranilowy tworzy z metalami alkalicznymi zwykle sole bez więzi koordynacyjnej, które są rozpuszczalne w wodzie. Z metalami 2-wartościowymi powstają połączenia typu soli

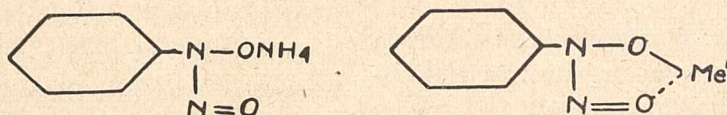
wewnątrz-kompleksowych z heterocyklicznym pierścieniem sześciocznym. Kwas antranilowy



lowy znalazł główne zastosowanie do oznaczania metali 2-wartościowych jak cynk, kadm, kobalt,

mangan i ołów na drodze wagowej lub miareczkowej. Osady wymienionych metali odznaczają się stałym składem chemicznym. Zatem po odsączeniu, przemyciu alkoholem i wysuszeniu mogą być ważone. W antranilanie cynku metal stanowi 19% ciężaru. Dogodny jest miareczkowy sposób oznaczania. Kwas antranilowy w środowisku 4 n kw. solnego łatwo przyłącza brom w ilości 6 atomów na 1 cząsteczkę kwasu antranilowego. W przypadku antranilanu cynku 12 atomów bromu odpowiada 1 atomowi cynku. Fakt ten zapewnia dużą dokładność metody.

Kupferron



Kupferron jest to sól amonowa nitrozofenylhydroksyloaminy. Jako odczynnik został wprowadzony do analizy w r. 1909 przez Baudischa i był początkowo uważany jako specyficzny dla miedzi i żelaza. Obecnie jego duże znaczenie polega na tym, że umożliwia wykonanie wielu rozdzielań metali. Trudno rozpuszczalne związki kupferronu z pewnymi metalami nie nadają się raczej jako ostateczna forma ich oznaczania z powodu niezupełnie stałego składu chemicznego tych połączeń. Związki kupferronu z metalami możnaby uważać za zwykłe sole, w których jon metalu zastępuje amon lecz rozpuszczalność tych związków w eterze świadczy o charakterze wewnątrz-kompleksowym połączeń. Metal wiąże się prawdopodobnie koordynacyjnie z grupą nitrozową tworząc pierścień pięciocznym. Ze środowiska kwaśnego kupferron strąca żelazo, tytan, cynę i bizmut umożliwiając w ten sposób oddzielenie tych metali od glinu, chromu, manganu, niklu i in. Ze słabo kwaśnego roztworu wytrąca się ilościowo miedź, cynk i tor. O tym jak mało rozpuszczalne w wodzie są związki metali z kupferronem świadczy fakt, że kwas winowy tworząc kompleks z jonami żelazowymi zapobiega wytrąceniu żelaza amoniakiem w postaci wodorotlenku, nie przeszkadza natomiast strąceniu go przez kupferron.

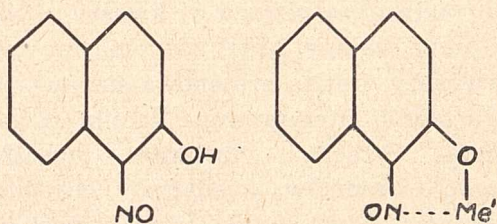
Dwumetyloglioksym



Dwumetyloglioksym został wprowadzony do analizy już w r. 1905 przez Czugaiewa i jest obecnie chyba najpopularniejszym odczynnikiem organicznym w analizie wagowej. Jest on specyficznym odczynnikiem na nikiel i pallad dając trudno rozpuszczalne wewnątrz-kompleksowe sole o ściśle ustalonym składzie chemicznym. Dwumetyloglioksym daje z niklem wobec amoniaku przy pH bliskim 7 różowy kłaczkowaty osad, w którym metal stanowi 20,3% ciężaru. W obecności cytrynianu amonu jako środka kompleksującego można bezpośrednio strącać nikiel dwumetyloglioksymem w obecności żelaza, glinu, chromu i kobaltu. Pallad strąca się z roztworu kwaśnego jako kanarkowy, kłaczkowaty osad. Zastosowanie dwumetyloglioksymu do oznaczania palladu ogranicza się do roztworów niezawierających jednocześnie platyny i złota, gdyż metale te w obecności palladu też się częściowo strącają. Oddzielenie palladu od niklu jest łatwe, gdyż z roztworu 2% kwasu solnego strąca się ilościowo pallad, zaś nikiel pozostaje w całości w roztworze. Istnieje kolorymetryczny sposób oznaczania małych ilości niklu za pomocą dwumetyloglio-

ksymu. Utlenienie związku niklu z dwumetylogioksymem podchlorynem sodowym lub dwutlenkiem ołowiu daje czerwono-brunatne zabarwienie trwałe przez kilka godzin. Zabarwienie roztworu porównuje się z wzorcem w ten sam sposób przygotowanym.

α — Nitrozo — β naftol

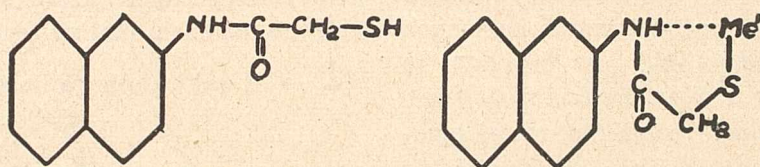


α -Nitroza- β -naftol jest odczynnikiem ważnym historycznie, gdyż był jako pierwszy użyty w analizie ilościowej. W roku 1884 został

zaproponowany przez Illińskiego do wykrywania i oznaczania kobaltu. α -Nitrozo- β -naftol tworzy sól wewnątrz-kompleksową z jodem kobaltowym 3 wartościowym. Jony kobaltu 2 wartościowego utlenia się nadutlenkiem wodoru i strąca 2% roztworem odczynnika w 50% kwasie octowym. W ten sposób uzyskany purpurowo-czerwony osad ma stały skład, może być przeto wysuszony i zważony. Zawartość kobaltu w związku 9,6%.

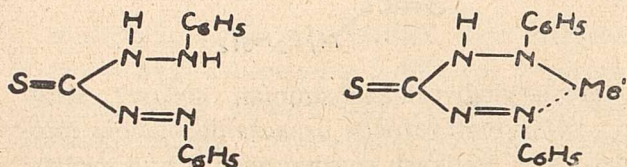
Do oznaczania kobaltu w ilościach rzędu 0,1 — 0,01% istnieje kolorymetryczna metoda oparta na α -nitro- β -naftolu. Badany roztwór zadaje się cytrynianem amonu i roztworem odczynnika w rozcieńczonym roztworze wodorotlenku sodu. W obecności kobaltu występuje czerwone zabarwienie, które porównuje się z wzorcem podobnie przygotowanym.

Tionalid



β -Amino-naftalid kwasu tioglikolowego czyli tionalid odkryty w 1935 r. przez Berga i Roebingha znany jest jako odczynnik strąceniowy grupowy, który w pewnym sensie może zastąpić siarkowodór. Tionalid wydziela jony metali strącane przez siarkowodór w środowisku kwaśnym jak miedź, srebro, rtęć, cyna, arsen, bizmut. W środowisku alkalicznym wobec jonów cyjankowych daje osad tylko z talem, jest więc specyficznym odczynnikiem na tal. Dzięki łatwemu oddzielaniu metali ciężkich znalazł główne zastosowanie przy analizie stopów. Z powodu dużego ciężaru cząsteczkowego nadaje się dobrze do rozdzielania i oznaczania śladów metali. Oznaczenia mogą być wykonywane na drodze wagowej po wysuszeniu osadu lub miareczkowo jodometrycznie, bowiem jod w kwaśnym środowisku utlenia tionalid.

Ditizon



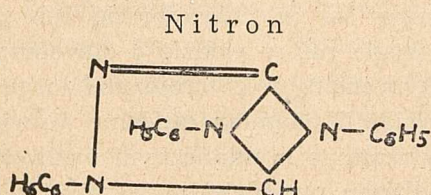
Ditizon (dwufenyliotiokarbazon) wprowadzony do analizy przez Helmuta Fischera w 1925 r. zajmuje szczególnie ważne miejsce w praktyce analitycznej. Ditizon tworzy z wieloma metalami barwne związki o charakterze typowych soli wewnątrz-kompleksowych. Dobranie odpowiednich warunków reakcji, zwłaszcza pH, powoduje specyficzne działanie ditizonu. Z ditizonem możliwe są 3 sposoby oznaczenia: wagowe, objętościowe i kolorymetryczne. W praktyce stosuje się tylko sposoby kolorymetryczne i objętościowe. Ze sposobu wagowego nie korzysta się, gdyż ditizoniany suche są nietrwałe i łatwo ulegają rozkładowi. Ditizon rozpuszcza się w chloroformie i czterochlorku węgla dając zielone roztwory. W środowisku kwaśnym lub obojętnym jest w wodzie nierozpuszczalny, natomiast przy pH powyżej 7 tworzy aniony rozpuszczalne w wodzie. Ditizoniany metali łatwiej rozpuszczają się w chloroformie lub czterochlorku węgla niż w wodzie o dowolnym pH. Jeżeli zatem mamy w chloroformie rozpuszczony ditizonian i nadmiar ditizonu wolnego, to przez wytrząsanie z alkalicznym wodnym roztworem ditizon przejdzie do warstwy wodnej,

a w chloroformie zostanie ditizonian odpowiedniego metalu.

Objętościowy sposób oznaczania polega na tzw. mianowaniu ekstrakcyjnym. Oznaczany metal wyekstrahuje się z badanego wodnego roztworu nastawionym roztworem ditizonu np. w czerochlorku węgla. 1 ml tego roztworu ekstrahuje określoną ilość danego metalu. Roztwór ditizonu dodaje się do rozdzielacza porcjami z biurety, a po każdorazowym wytrząśnięciu roztwór ditizonianu w czerochlorku jako cięższy spuszcza się z rozdzielacza. Punkt końcowy miareczkowania jest wtedy, gdy dodany zielony roztwór ditizonu w CCl_4 przy wytrząsaniu nie przechodzi już w inaczej zabarwiony roztwór ditizonianu odpowiedniego metalu.

Sposób kolorymetryczny polega na porównywaniu bezpośrednim lub za pomocą kolorymetru barwy roztworu ditizonianu w czerochlorku lub chloroformie z barwą roztworu porównawczego o znanym stężeniu ditizonianu. Jeżeli z pewnych względów porównywanie barwnych roztworów ditizonianów nie jest dogodnie, to przez wytrząśnięcie z rozcieńczonym kwasem solnym ditizonian ulega rozkładowi, metal przechodzi do warstwy wodnej i porównuje się zielone roztwory wolnego ditizonu związanego uprzednio z metalem.

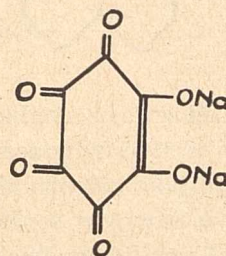
Metody oparte na ditizonie stosują się do oznaczania bardzo małych ilości metali; kolorymetryczne tylko do śladów (0,1—200%). Czułość metod zbliżona jest do czułości metod spektrograficznych, dokładność jednak jest tu większa. Ta wysoka czułość wymaga stosowania najczystszych odczynników. Konieczne jest wykonywanie równoległych prób z odczynnikami i wprowadzanie poprawek do wyników. Ditizon stosuje się głównie do oznaczania ołowiu, miedzi, bizmutu i kadmu tam, gdzie te metale występują w ilościach znikomych, których za pomocą odczynników nieorganicznych nie udaje się dokładnie oznaczyć. Przykłady zastosowań: oznaczanie śladów metali ciężkich w elektrolitycznym cynku, oznaczanie ołowiu i miedzi w kosmetykach, w środkach spożywczych.



Nitron (1,4-dwufenylo-3,5-endanilo-triazoli-na) zaproponowany przez Buscha jest przykładem odczynnika solotwórczego zasadowego. Jedna cząsteczka nitronu łączy się z jedną resztą azotanową tworząc trudno rozpuszczalną sól. Nitron rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie octowym przy czym powstaje intensywnie czerwony roztwór octanu nitronu. Azotany wytrąca się roztworem nitronu w kwasie octowym, sączy przez szklany tygiel z dnem porowatym, suszy i waży. Reszta azotanowa stanowi 16,5% ciężaru osadu. Otrzymywane wyniki są bardzo dokładne. Strącaniu azotanów przeszkadza obecność bromków, jodków, chromianów i chloranów, gdyż aniony te w postaci odpowiednich soli nitronu strącają się częściowo razem z azotanami.

W dalszej części przeglądu zwrócę pokrótce uwagę na jeszcze kilka innych odczynników strąceniowych lub stosowanych do oznaczeń kolorymetrycznych, które są używane w niektórych działach analizy technicznej.

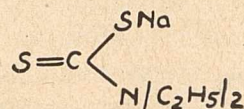
Rodizonian sodowy



Rodizonian sodowy daje czerwony koloidalny osad rodizonianu baru. Reakcja ta służy jako wskaźnik przy miareczkowym oznaczaniu siarczanów.

Badany roztwór zawierający siarczany miareczkuje się w obecności rodizonianu sodowego mianowanym roztworem chlorku baru. Po wytrąceniu siarczanów pojawia się czerwone zabarwienie rodizonianu baru. Metoda nadaje się szczególnie do oznaczania siarczanów w wodzie.

Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy

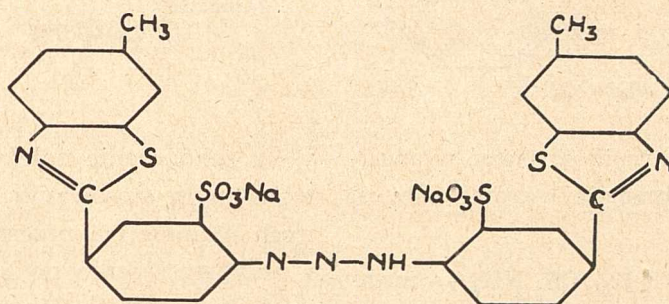


Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy służy do kolorymetrycznego oznaczania śladów miedzi np. w środkach spożywczych lub w wodzie.

W obecności minimalnych ilości miedzi niezależnie od pH roztworu odczynnik ten daje żółto-brunatne połączenie kompleksowe. Re-

akcji przeszkadza obecność cyjanków. W celu uniknięcia wpływu żelaza oznaczenie wykonuje się w środowisku amoniakalnym.

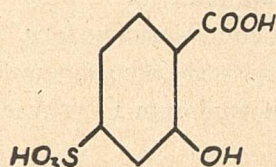
Żółcień tytanowa



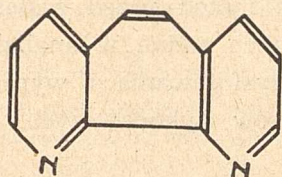
Żółcień tytanowa jest odczynnikiem do kolorymetrycznego oznaczenia małych ilości magnezu, z którym tworzy czerwone połączenie. Reakcja przebiega dobrze w obecności wielu metali jak wapń, żelazo, cynk i in. Stosuje się w analizie stopów glinowych, cieczy biologicznych i wody.

jest mniej trwałe niż w metodzie poprzedniej, jednak trwalsze niż w metodzie rodankowej.

Kwas sulfosalicylowy

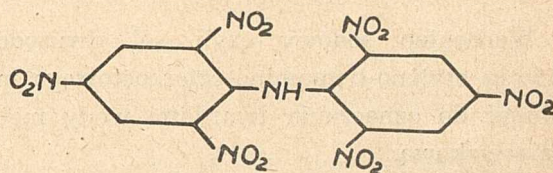


o-Fenantrolina

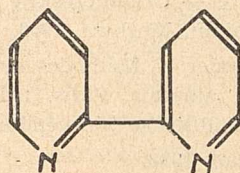


o-Fenantrolina służy do kolorymetrycznego oznaczania żelaza 2-wartościowego. Czerwony związek jest trwały, nie zależy od pH w granicach 2—9. Metodę tę stosuje się do oznaczania żelaza w cieczach biologicznych, w napojach i produktach spożywczych. Czerwony, zespolony związek soli żelazawej z o-fenantroliną jest to ferroina, wskaźnik, który pod wpływem substancji utleniających zmienia zabarwienie na niebieskie.

Kwas sulfosalicylowy jest odczynnikiem do kolorymetrowania żelaza, wygodniejszym od o-fenantroliny, ponieważ daje czerwone zabarwienie z jonami żelazowymi, a zatem odpada potrzeba przeprowadzania redukcji żelaza 3-wartościowego.



α - α' -Dwupirydył



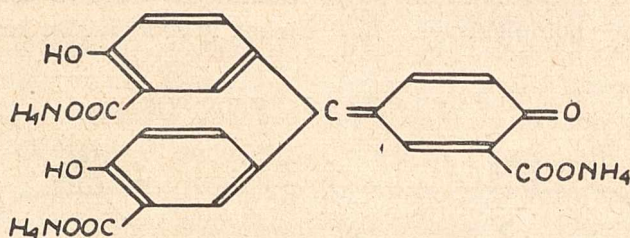
α - α' -Dwupirydył — również daje związek o czerwonym zabarwieniu z żelazem 2-wartościowym, który wykorzystuje się do kolorymetrowania żelaza. Zabarwienie z dwupirydyłem

Hexanitrodwufenyloamina daje z potasem trudno rozpuszczalny czerwono-pomarańczowy związek, który może być wykorzystany do metody wagowej lub kolorymetrycznej oznaczania małych ilości potasu. Działanie odczynnika jest specyficzne w obecności innych potasowców, magnezu oraz wapnia.

Alumino — czyli aurynotrójkarboksylan amonowy tworzy z glinem połączenie o różowym zabarwieniu, które jest podstawą metody kolorymetrycznego oznaczania glinu w małych ilościach. Warto przy tym przypomnieć, że nie istnieje kolorymetryczna metoda oznaczania glinu, oparta na nieorganicznym odczynniku.

Wreszcie przytoczę jeszcze dwa związki orga-

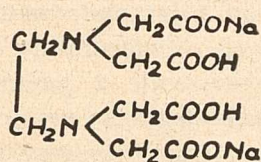
Aluminon



niczne, które dopiero zaczęto stosować w analizie, a można przypuszczać, że wkrótce nabiorą dużego znaczenia.

Tioacetamid — CH_3CSNH_2 — może być używany zamiast gazowego siarkowodoru do strącania metali ciężkich w postaci siarczków z kwaśnego roztworu. Zachodzi tu działanie siarkowodoru in statu nascendi. Roztwór wodny tioacetamidu jest trwały i nie wydziela prawie zapachu siarkowodoru. Stosując ten odczynnik unika się nieprzyjemnej pracy z gazowym siarkowodorem i zyskuje się na czasie.

Werbenian sodowy



Werbenian sodowy czyli sól dwusodowa kwasu etyleno-dwuamino-czterooctowego może służyć do oznaczania twardości wody metodą miareczkową.

Próbkę wody o pH ok. 10 ustalonym za pomocą mieszaniny buforowej NH_4Cl i amoniaku miareczkuje się nastawionym roztworem odczynnika wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika. Zmiana barwy następuje od jednej kropli przy stosowaniu względnie rozcieńczonego roztworu werbenianu. Zależnie od twardości badanej wody można w szerokich granicach dobierać stężenia stosowanego do miareczkowania odczynnika. Metoda nadaje się zatem do oznaczeń w wodach twardszych jak też w bardzo miękkich np. kondensacyjnych, przy których stare metody oznaczania twardości zawodzą, lub dają wyniki niedokładne. Czas wykonania oznaczenia trwa około 5 minut, jeśli się posiada uprzednio przygotowany odczynnik.

Na zakończenie należy powiedzieć, że w powszechnym stosowaniu odczynników organicznych niemniejszą przeszkodą niż nieznamość i przyzwyczajenie do starych metod klasycznych jest mała dostępność i znaczna cena odczynników organicznych. O masowym stosowaniu może być wtedy mowa, gdy odczynniki organiczne będą produkowane na szeroką skalę w kraju, przy jednoczesnym planowym uzupełnianiu asortymentu (przez import. Oszczędne i racjonalne używanie odczynników organicznych może znacznie obniżyć kalkulację ich stosowania.

Większość metod przed zastosowaniem ich do konkretnych zadań w analizie technicznej wymaga przystosowania i wypracowania ścisłych przepisów wykonawczych.

Literatura

1. L. M. Kulberg — Sintezy organiczeskich reaktivow. Moskwa. 1947.
2. M. A. Tananajeev — Drobnyj analiz. Moskwa 1950.
3. Feigl. — Laboratory Manual of Spot Tests. New-York. 1943.
4. The B. D. H. Book of Organic Reagents. Dorset. 1948.
5. Hopkin et Williams — Réactifs organiques en analyse minérale. Paris. 1947.
6. E. Merck — Organische Metallreagenzien. Darmstadt.
7. R. M. Kulberg — Organiczeskije reaktiwy w analiticeskoj chimii. Moskwa. 1950.
8. Charlot et Bézier — Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale. Paris. 1947.
9. R. Berg — Analytische Verwendung von o-Oxychinolin. Stuttgart 1938.
10. Prodinger — Organic Reagents. New-York. 1940.
11. Yoe and Sarver — Organic Analytical Reagents. New-York. 1945.
12. Welcher — Organic Analytical Reagents. New-York. 1947 r.

Nowa metoda rozdzielania grup analitycznych bez użycia siarkowodoru i siarczku amonowego wprowadzona w pracowniach wyższych uczelni

T. Lipiec i M. Pyszczeńska

Zakł. Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydz. Farm. Akad. Med. w Łodzi

0,5 m (3,75%) roztwór wodny tioacetamidu $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CSH} \cdot \text{NH}$ został zastosowany zamiast siarkowodoru do rozdzielania II i III grupy analitycznej, dając osady podobne do osadów uzyskiwanych w metodzie klasycznej. W ten sposób wyeliminowano przykry i trujący siarkowódz stosowany w analizie od 110 lat, uzyskując osady w wielu wypadkach bardziej wyraźne i umożliwiające szybsze przeprowadzenie analizy w warunkach znacznie dogodniejszych, przy zachowaniu dotychczasowego, ważnego pod względem dydaktycznym, podziału na 5 grup analitycznych.

Водный раствор тиоацетамида $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CSH} \cdot \text{NH}$ (0,5 м = 3,75%) применен вместо сероводорода целью распределения II и III аналитических групп, при чем полученные осадки выказывают сходство с осадками получаемыми по классическому методу. Таким образом устранен неприятный и отравляющий сероводород, применяемый в анализе в течении 110 лет.

Получаемые осадки в большинстве случаев более отчетливы, анализ выполняется скорее и в более выгодных условиях, при чем соблюдается дидактически важное распределение на 5 аналитических групп.

The 0,5 m (3,75%) water solution of thioacetamide $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CSH} \cdot \text{NH}$ has been used instead of hydrogen sulphide to separate the analytic groups (II) and (III); the precipitates were quite similar to those obtained by the classical method. Thus the disagreeable and toxic hydrogen sulphide (used in analysis for 110 years) can be eliminated. The precipitates obtained are in many cases more characteristic and give a quicker determination in better conditions and with preservation of actual division into 5 analytic groups.

W roku 1831 J. v. Liebig¹⁾ wykazał, że siarkowódz daje z metalami nierozpuszczalne osady.

Wkrótce po tym uczeń Liebiga, K. R. Fresenius jako 22-letni student farmacji w Bonn wprowadził siarkowódz do analizy jakościowej, której schemat opisał w pierwszym wydaniu swej analizy jakościowej z r. 1840. Z małymi wyjątkami schemat ten służy jako klasyczna metoda rozdzielania grup analitycznych po dzień dzisiejszy nieomal we wszystkich laboratoriach świata z takimi modyfikacjami, że niektórzy analitycy wprowadzają pewne drobne odmiany w rozdzielaniu poszczególnych metali II lub III grupy analitycznej.

Ze względu na wyjątkowo przykry zapach i dużą toksyczność siarkowodoru, starano się ten, jak się zdawało, niezastąpiony odczynnik wyeliminować z analizy, zastąpić go innymi

odczynnikami, lecz jak dotychczas niestety bezskutecznie.

Pierwsza praca na ten temat ukazała się już w 1842 r.²⁾ a więc w dwa lata po wprowadzeniu siarkowodoru przez Freseniusa do analizy, a w ciągu 110 lat ukazało się około 50 prac omawiających próby rozwiązania tego problemu. Prace pewnych autorów szły po linii uzyskania osadów siarczków bez zastosowania siarkowodoru i posiadały schematy zbliżone do analizy klasycznej; reszta natomiast badaczy starała się uzyskać rozdzielanie grup analitycznych przy pomocy innych odczynników i innych metod, nie przeprowadzając strącania siarczków.³⁾

Wszystkie opisane metody nie osiągnęły jednak zamierzonego celu, nie uzyskały obywatelstwa a wprowadzenie w niektórych wypadkach w uczelniach lub laboratoriach względnie

przy określaniu pewnych standartów (farmakopealnych) wody siarkowodorowej, roztworu siarczku sodowego lub, jak ostatnio, buforowanego siarczku amonowego⁴⁾ zamiast siarkowodoru nie rozwiązało tego ważnego zagadnienia. Wprawdzie stanowi to pewien postęp lecz posiada cechy ujemne ze względu na nietrwałość odczynników lub konieczność stosowania siarkowodoru do przygotowania odczynnika.

W ostatnich czasach spodziewano się uzyskać możliwości usunięcia siarkowodoru z analizy chemicznej przez zastosowanie odczynników organicznych.⁵⁾

Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Farmaceutycznego Akademii Medycznej w Łodzi mieści się w baraku i pomimo wprowadzenia metody półmikroanalitycznej, pracownicy Zakładu, asystenci, woźni i studenci, ze względu na niski pułap i przenikliwość drewnianych ścian, byli stale narażeni na zatrucie tym silnie toksycznym gazem, którego własności trujące nie są na ogół w dostatecznej mierze uwzględniane.

To też jednym z najważniejszych celów, jaki postawiliśmy sobie przed rokiem w ramach pracy zespołowej, było opracowanie nowej metody rozdzielania grup analitycznych, która pozwoliłaby na wyeliminowanie zarówno siarkowodoru, wody siarkowodorowej jak i siarczku amonowego w toku analizy.

Ze względu na to, że prace Zakładu idą w kierunku otrzymywania i zastosowania odczynników organicznych w analizie nieorganicznej, spodziewaliśmy się uzyskać właściwe wyniki na tej właśnie drodze.

Natrafiliśmy na duże trudności w związku z otrzymaniem szeregu odczynników, które pragnęliśmy rozpracować, lecz dzięki wytrwałej i ofiarnej pracy pracowników Zakładu zamierzony cel został osiągnięty w całej rozciągłości.

Odczynnikiem, który został do tego celu ostatecznie zastosowany i który wprowadziliśmy w tym roku akademickim do prac ze słuchaczami Wydziału Farmaceutycznego A. M. w Łodzi i Wydziału Mat.-Fizycznego P.W.S.P., usuwając na zawsze siarkowódór, jest tioacetamid $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 = \text{NH}$.

Związek ten został otrzymany po raz pierwszy przez Hantscha⁶⁾ z pięciosiarczku fosforu

i acetamidu, a z punktu widzenia analitycznego zwrócił na niego uwagę po raz pierwszy N. Kurnakow w r. 1894⁷⁾ omawiając połączenia z miedzią i innymi metalami a następnie N. W. Wawilow⁸⁾ w r. 1938, omawiając połączenie z bizmutem.

Welcher⁹⁾ podaje syntezę i zdolność strącania metali III grupy analitycznej (siarczkoamonowej) i miedzi, co zwróciło naszą uwagę na ten związek. Yoe i Sarver¹⁰⁾ wspominają o reakcji barwnej na bizmut, a Earber i Grzeszkowiak¹¹⁾ podają krótki komunikat na temat możliwości rozdzielania II i III grupy analitycznej przy pomocy tego odczynnika.

Synteza tego związku została przeprowadzona w Zakładzie Chemii Nieorg. W. F. Ak. Med. w Łodzi, po opracowaniu metody otrzymywania pięciosiarczku fosforu przez asystenta Zakładu ob. Petriego. Pięciosiarczek fosforu jest produktem stosowanym celem wprowadzenia siarki do acetamidu i otrzymanie go sprawia dużo kłopotu, ze względu na łatwą palność produktów wyjściowych.

W oddzielnym komunikacie podajemy opis metody, która pozwala w warunkach pełnego bezpieczeństwa otrzymywać ten trudny, a często do syntez stosowany produkt w dość znacznych ilościach.

Ilość odczynnika wyprodukowanego w Zakładzie pozwoliła już w tym roku prowadzić ćwiczenia bez stosowania siarkowodoru a obecnie zwróciliśmy się do Biura Sprzedaży Odczynników w Gliwicach z prośbą o przygotowanie tegoż w większej ilości, spodziewając się, że znajdzie on szerokie zastosowanie.

Liczne próby wykonane w obu Zakładach Chemii Nieorganicznej wykazały, że odczynnik ten, nie tylko nie ustępuje H_2S , lecz przewyższa go w wielu wypadkach, ze względu na wyraźniejsze osady siarczków pewnych kationów (As, Cd, Zn).

Tioacetamid strąca po zagotowaniu badanej próbki z 0,5 m roztworem wodnym odczynnika w środowisku odpowiednio kwaśnym tylko II grupę analityczną (grupę siarkowodorową) a nie III grupę analityczną (grupę siarczkoamonową), którą strąca dopiero w środowisku alkalicznym. W pierwszej chwili na zimno tworzą się przeważnie sole podwójne, które pod wpływem temperatury ulegają rozkładowi,

strącając odpowiednie siarczki względnie wodorotlenki.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że dopuszczalne dla strącania siarczków stężenie kwasu jest w wypadku tioacetamidu i siarkowodoru prawie identyczne. To właśnie oraz fakt, że ostatecznym produktem działania tioacetamidu na sole odpowiednich metali są siarczki, umożliwia zachowanie klasycznego podziału kationów na 5 grup analitycznych.

Ilustracją tego jest załączony poniżej schemat rozdzielania odpowiednich grup analitycznych.

A n a l i z a k a t i o n ó w

Kationy I grupy

Kationy I grupy oddziela się od pozostałych grup jak zwykle w formie chlorków, stosując jako odczynnik strącający 3 n HCl. Roztwór po odwirowaniu chlorków I grupy zawiera kationy pozostałych grup + nadmiar HCl. Roztwór odparowujemy do suchości (lecz nie przemywamy) celem usunięcia HCl.

Kationy II grupy

Suchą pozostałość zadajemy 0,3 n HCl (około 1,5 ml) po czym wprowadzamy 1,5 — 2 ml 0,5 m (3,75%) wodnego roztworu tioacetamidu i gotujemy na słabym płomieniu aż objętość roztworu zmniejszy się dwukrotnie. Przy tym kationy II grupy przechodzą w siarczki. Właśnie dzięki temu, że strącenie odbywa się przy 0,3 n stężeniu HCl, strącają się tylko siarczki grupy II, natomiast kationy grupy III pozostają w roztworze. Niewskazane jest ani mniejsze stężenie HCl niż 0,3 n, gdyż mogłyby się wraz z siarczkami grupy II strącić siarczki niektórych kationów grupy III, ani też większe niż 0,3 n, gdyż łatwiej rozpuszczalne siarczki grupy II mogłyby się nie strącić. Po stwierdzeniu zupełności strącenia, oddzielamy osad siarczków II grupy od roztworu, zawierającego pozostałe grupy. Osad siarczków dwukrotnie przemylamy rozcieńczonym roztworem NH_4NO_3 oddzielamy siarczki podgrupy II A od podgrupy II B. W tym celu zadajemy osad około 2 ml 6 n KOH oraz 0,5 ml 3% H_2O_2 , mieszamy starannie i na bardzo słabym płomieniu gotujemy około 2 minut. W tych warunkach siarczki podgrupy II B przechodzą do roztworu częściowo

wo w formie siarkosoli a częściowo tlenosoli, natomiast siarczki podgrupy II A pozostają w osadzie.

Właściwym odczynnikiem, warunkującym oddzielenie siarczków podgrupy II A do II B jest 6 n KOH. Wprowadzenie H_2O_2 ma na celu utlenienie SnS do SnS_2 . SnS mógłby się niezupełnie rozpuścić w 6 n KOH, natomiast SnS_2 rozpuszcza się, dzięki czemu oddzielenie tych podgrup jest zupełne. W systematycznej analizie każdej z tych podgrup stosujemy jeden ze znanych sposobów z tym, że w miejsce siarkowodoru wprowadzamy w odpowiednich miejscach tioacetamid. Np. w II A podgrupie celem strącenia CdS w obecności anionu $[\text{Cu}/\text{CN}]_4^{4-}$.

Roztwór pozostały po oddzieleniu II A podgrupy zadajemy do odczynu kwaśnego 3 n H_2SO_4 , następnie dodajemy jeszcze około 10 kropel 3 n H_2SO_4 , ogrzewamy do wrzenia i wirujemy. Roztwór po stwierdzeniu zupełności strącenia odrzucamy. Osad może zawierać siarczki arsenu, antymonu i cyny. Zadajemy go 12 n HCl i ogrzewamy, następnie wirujemy. Dalszy bieg analizy podgrupy II B może się odbywać według któregośkolwiek z dotąd stosowanych sposobów.

Roztwór pozostały po odwirowaniu II grupy może zawierać arsenian, który przy zakwaszeniu 0,3 n HCl mógł nie wytrącić się jako siareczek. W celu usunięcia go przed analizą III grupy odparowujemy roztwór do 0,5 ml, wprowadzamy 1 — 1,5 ml stężonego HCl i 1 — 1,5 ml 0,5 m tioacetamidu i ogrzewamy. Rozcieńczamy dodając około 2 ml wody i ponownie ogrzewamy w celu rozpuszczenia soli trudno rozpuszczalnych w stęż. HCl. Jasno-żółty osad świadczy o obecności arsenu. Po odwirowaniu siarczku arsenu odparowujemy roztwór celem usunięcia nadmiaru HCl. Następnie wprowadzamy około 1 ml wody, trochę stałego NH_4Cl , st. NH_3 . H_2O do odczynu alkalicznego + około 0,5 ml w nadmiarze + 1 — 1,5 ml 0,5 m tioacetamidu, gotujemy około 2 minut i wirujemy.

Roztwór po odwirowaniu zawiera grupy IV i V.

Osad może zawierać: $\text{Al}/\text{OH}/_3$, $\text{Cr}/\text{OH}/_3$, FeS , NiS , CoS , MnS i ZnS . Osad należy przemyc dwukrotnie 1 ml 5% NH_4Cl z dodatkiem kilku kropel 3 n NH_3 . H_2O . Systematyczną analizę III grupy można przeprowadzić według

różnych sposobów. Wybór najbardziej odpowiedniego pozostawiamy czytelnikowi.

* * *

Możność zachowania klasycznego podziału na 5 grup analitycznych ma duże znaczenie dydaktyczne i pozwala zachować dotychczas znajdujące się w użyciu podręczniki analizy jakościowej. W ten sposób wprowadzając tioacetamid zamiast siarkowodoru do analizy, zastępujemy silnie toksyczny gaz odczynnikiem, który w warunkach pracy jest zupełnie nieszkodliwy.¹²⁾

Stosowany w roztworze wodnym 0,5 m (3,75%) tioacetamid wykazuje trwałość i wyjątkową dogodność w strącaniu. Przy racjonalnej produkcji jest on o wiele bardziej ekonomiczny w użyciu aniżeli siarkowodor i pozwala osiągnąć zamierzony cel znacznie łatwiej i w krótkim czasie. Według naszych przewidywań zużycie tego odczynnika wyniesie nie więcej jak 5 g substancji na studenta w ciągu kursu analizy jakościowej.

Poza wielkim udogodnieniem w pracy dydaktycznej wszystkich szkół i wyższych uczelni, tioacetamid znajdzie napewno zastosowanie we wszystkich laboratoriach fabrycznych, placówkach naukowych i zakładach naukowych, gdzie stosowanie siarkowodoru jest sporadyczne i sprawia zwykle dużo kłopotu w związku z koniecznością oddzielnego pomieszczenia i specjalnej aparatury (Kipp).

Ilości wydzielającego się siarkowodoru przy oparacowaniu siarczków otrzymanych w osadzie są tak niewielkie, szczególnie przy stosowaniu półmikrometody, że całą analizę można przeprowadzić w warunkach normalnych dobrze przewietrzanych sal laboratoryjnych, bez użycia specjalnych pomieszczeń a nawet wyciągów.

W ostatnich miesiącach ukazały się prace H. Flaschka i H. Jakobljevich¹³⁾ na temat zastosowania tioacetamidu do wagowego oznaczania ilościowego metali (As, Bi, Mn, Cu, Sb, Pb, Cd) pod postacią siarczków, co ze względu na niedogodność stosowania siarkowodoru było ostatnio zarzucone.

Stosowanie tioacetamidu w pracowniach studenckich analizy jakościowej rozpoczęto niedawno, stąd też doświadczenia nasze na tym odcinku są nader skromne. Uważne obserwacje pracy laboratoryjnej studentów pozwolą nam pod koniec roku akademickiego podzielić się z czytelnikami dalszymi spostrzeżeniami nad stosowaniem tioacetamidu w analizie chemicznej.

Wszelkie spostrzeżenia i uwagi uprzejmie prosimy kierować do Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydz. Farm. Akad. Medycznej w Łodzi, Uniwersytecka 5.

L i t e r a t u r a :

- 1) J. v. Liebig, Ann. Chem. Phys. (2) 48, 290 (1831).
- 2) Himlay, Ann. Chem. Pharm. 43. 150 (1842).
- 3) W. J. Petraszen, Kaczezwennyj chimiczeskij analiz, Moskwa 1948, str. 359.
- 4) J. Cornog, Semimicro Qualitative Analysis, New York, J. Wiley 1948.
- 5) T. Lipiec, Przemysł Chemiczny VI, 661 (1950).
- 6) A. Hantsch A. 250, 264 (1889).
- 7) N. Kurnakow, Z. 25, 613; B. 27 Ref. 43 (1894).
- 8) N. W. Wawilow, Z. prikladnoj chimii 11, 356 (1938).
- 9) F. Welcher, Organic Analytical Reagents t. IV New York, D. van Nostrand C°, 1948, str. 155.
- 10) J. H. Yoe i L. A. Sarver Organic Analytical Reagents, New York, J. Wiley 1945, str. 257.
- 11) H. Barber i E. Grześkowiak Anal. Chem. 21, 192 (1949).
- 12) A. M. Ambrose, F. De Eds i J. Rather, J. Ind. Hyg. Toxicol 31, 158 (1949) C. A. 43, 805 2h (1949).
- 13) H. Flaschka i H. Jakobljevich Anal. Chim. Acta 4 (1950) 247, 351, 356, 482, 486, 602, 606. 5, (1951) 60.152. n

Jeśli technika ..., zależy przeważnie od stanu nauki, to nauka zależna jest w daleko większym stopniu od stanu i potrzeb techniki. Jeśli w społeczeństwie ukazuje się pewna potrzeba techniczna, pomaga ona postępowi nauki więcej niż dziesięć uniwersytetów

(F. Engels)

Kolorymetryczna metoda oznaczania cynku w wodzie za pomocą fioletu krystalicznego

W. Hermanowicz – C. Sikorowska

Dział Inżynierii Sanitarnej PZH w Warszawie

Autorzy opracowali ilościową metodę oznaczania Zn w wodzie naturalnej, wykorzystując reakcję powstawania zespolonego barwnego związku cynku z fioletem krystalicznym i rodankiem. Opracowana metoda pozwala oznaczać bez rozcieńczenia Zn w wodach naturalnych w granicach od 0,5 do 10 mg/l przy użyciu 25 ml wody badanej. Działanie przeszkadzające twardości wody, takich czynników, jak obecność Fe i innych metali daje się wyeliminować przez użycie fluorku sodowego lub potasowego.

Разработан количественный метод определения цинка в природных водах на основании реакции получения комплексного цветного соединения цинка с фиолетовым кристаллом и роданатом. Этим методом можно определить Zn в природных водах не разбавляя его в границах от 0,5 до 10 мг./л в 25 мл. исследуемой воды. Осложняющее действие таких факторов, как жесткость воды, присутствие Fe и других металлов можно исключить употреблением фтористого натрия или калия.

The reaction giving a coloured complex compound of Zn with crystal violet and thiocyanate was used as a method of quantitative determination of zinc in water. This method permits to determine (without dilution) the quantity of Zn in natural waters in limits 0,5 — 10 mg/l using 25 ml of the examined water. The interfering action of water hardness factors (Fe and other metals) may be eliminated by using sodium or potassium fluoride.

Cynk w postaci soli, względnie innych związków, prawie zawsze występuje w wodach naturalnych w ilościach wahających się od kilku μg do kilkuset mg/l. Cynk dostaje się do wody wskutek rozpuszczania się związków cynku z gleby względnie ze złóż cynkowych, z korozji rur i galwanizowanych zbiorników oraz z wód ściekowych zawierających związki cynku.

Z punktu widzenia sanitarnego wydaje się, że obecność Zn w wodzie w małych ilościach nie wywiera szkodliwego działania na ustrój ludzki (13). Istnieje, co prawda, kilka przypadków podanych w literaturze ostrych zaburzeń przewodu jelitowego, które zostały wywołane jakoby przez Zn znajdujący się w wodzie. Wydaje się, że to przypuszczenie ma mało podstaw do potwierdzenia. Taylor (13) podaje, że spotykał się z wieloma ludźmi korzystającymi od szeregu lat z wody zawierającej znaczne ilości cynku, która jednak nie wywołała widocznych zaburzeń w ich organizmie.

Składnik ten w wodzie nie jest jednak pożądanym i przepis sanitarny w ZSRR, USA i do-

tychczas stosowane w Polsce dopuszczają, by zawartość Zn w wodzie nie przekraczała 15 mg/l. Woda o wyższej zawartości Zn w wyjątkowych przypadkach może być użytkowana przez ludność. W ilościach 20 mg/l cynk nadaje wodzie cierpki posmak i przy zagotowaniu wywołuje opalescencję.

Metody oznaczania cynku w wodzie

Wśród licznych najbardziej stosowanych metod do oznaczania cynku są następujące:

- 1) metoda miareczkowa, polegająca na strącaniu w kwaśnym roztworze jonów cynku za pomocą $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ w obecności wskaźnika utleniająco-redukcyjnego np. utlenionej dwufenyloaminy. (12).
- 2) Metoda nefelometryczna polega na wytrąceniu w kwaśnym roztworze jonów Zn za pomocą $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Powstałe zmętnienie porównuje się z wzorcami przygotowanymi o znanym stężeniu Zn. (10)

3) Metoda ditizonowa polega na tym, że jony Zn w obecności dwuetylodwutiokarbaminianu sodu tworzą związek z ditizonem o czerwonym zabarwieniu, rozpuszczalny w chloroformie. Otrzymane zabarwienie porównuje się z wzorcami lub domiareczkowuje się badanym roztworem do zabarwienia wzorca. (4)

4) Metoda ditizonowa bez użycia dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego. Metoda pozwala oznaczyć Zn w obecności Pb (2).

5) Metoda oznaczania Zn przy pomocy dwufenylokarbazonu jako wskaźnika (1).

Wymienione wyżej metody oraz szereg innych przy ich zastosowaniu do oznaczania Zn w wodzie nasuwają często duże trudności analityczne spowodowane koniecznością oddzielenia Zn od szeregu pierwiastków, co przy stosunkowo małej zawartości Zn w wodzie jest sprawą niełatwą. Poza tym oznaczenie Zn za pomocą ditizonu w przeważającej ilości przypadków jest za czułe, zachodzi konieczność znacznego rozcieńczenia wody badanej, co może spowodować znaczne błędy.

Biorąc pod uwagę wymagania prawodawstwa sanitarnego dopuszczającego wodę do picia o zawartości Zn do 15 mg/l, zachodzi potrzeba znalezienia łatwej i prędkiej metody oznaczania Zn w wodzie bez rozcieńczania w granicach od 1,0 do 15 mg/l Zn.

Zastosowanie odczynników organicznych

w analizie nieorganicznej

Odczynniki organiczne mają obecnie szerokie zastosowanie w dziedzinie analizy chemicznej np. wskaźniki służące do oznaczeń jakościowych i ilościowych szeregu pierwiastków, szczególnie w badaniach kolorymetrycznych. Odczynnik organiczny reagujący z jonami pierwiastka winien odpowiadać w zasadzie 3 warunkom: musi być selektywny, specyficzny i czuły.

Według Feigla (3) odczynnikiem selektywnym nazywamy taki, który reaguje z pewną grupą jonów w sposób charakterystyczny, natomiast odczynnik specyficzny reaguje wyraźnie z jednym pierwiastkiem lub jonem w określonych warunkach eksperymentalnych.

Czułość odczynnika (D) wyraża się najmniejszą ilością pierwiastka (związku), który jeszcze reaguje z odczynnikiem. (3, 14)

$$D \text{ (stężenie graniczne)} = \frac{1}{\frac{y}{X}} = \frac{X}{y}$$

w którym y oznacza objętość rozpuszczalnika w ml $\times 10^6$, X — ilość wykrywanego związku wyrażoną w μg w 1 ml rozpuszczalnika. Odwrotność tego stosunku nazywa się granicznym rozcieńczeniem (3) i oznacza w ilu częściach roztworu w ml $\times 10^6$ można wykryć $1\mu\text{g}$ badanego związku.

Np. w 10 ml rozpuszczalnika można wykryć $X = 0,1 \mu\text{g}$ substancji badanej, stąd

$$D \left(\begin{array}{c} \text{stężenie} \\ \text{graniczne} \end{array} \right) = \frac{0,1}{10 \cdot 10^6} = \frac{1}{10^8} = 10^{-8}$$

lub $\frac{0,01 \mu\text{g}}{\text{ml}}$

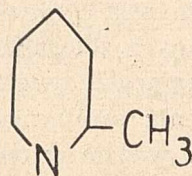
$$\text{rozcieńczenie graniczne} = \frac{10^6}{10^{-2}} = 10^8 \text{ t.j.}$$

1 część wagową substancji można wykryć w 10^8 częściach wagowych rozpuszczalnika.

Czułość odczynnika zależy od wielkości jego cząsteczki.

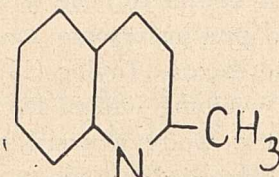
W miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego wzrasta czułość odczynnika (3, 6, 9). Dlatego przy wyborze odczynnika najczęściej daje wyniki dokładniejsze ten odczynnik, który posiada większy ciężar cząsteczkowy.

Dla przykładu przytaczamy zmiany D w zależności od wielkości cząsteczki dla Bi^{+++} , który daje reakcje z szeregiem następujących związków: (6).



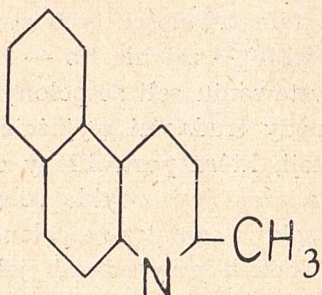
α — pikolina

$$D = 10^{-3,48}; \text{cięż. cząsteczkowy } 93$$



chinaldyna

$$D = 10^{-4,88}; \text{cięż. cząsteczkowy } 143$$



2 metylo — 5,6 benzochinolina

D = $10^{-5.70}$; cięż. cząsteczkowy 193

Charakterystyczny jest fakt, że przy powstawaniu związków zespolonych, złożonych z organicznego odczynnika, wykrywanego pierwiastka i jeszcze jednego składnika, czułość reakcji zwiększa się o ile ten ostatni składnik spowoduje zmniejszanie się rozpuszczalności zespolonego związku. Do takich składników należą najczęściej stosowane J^- i CNS^- . Wprowadzenie do odczynnika grup ulegających stosunkowo łatwo solwatacji jak: grupy sulfo, amino i inne, zmniejsza czułość odczynnika. Dlatego chcąc zwiększyć czułość odczynnika przez zwiększenie jego ciężaru cząsteczkowego, należy zwrócić uwagę, aby odczynnik posiadał grupy nie ulegające solwatacji jak: alifatyczne, pierścienie aromatyczne względnie atomy chlorowców. Obecność innych związków znajdujących się w roztworze może wpływać w sposób decydujący na czułość odczynnika. Np. Fe^{+++} w obecności K_2F_2 lub kwasu ortofosforowego nie będzie reagować z rodankiem, natomiast inne związki (np. Ca^{++} w reakcji Mg z żółcienią tytanową) mogą tę czułość zwiększyć.

Feigl wprowadza tzw. stosunek graniczny (limiting proportional), który wyraża się stosunkiem ilości związku wykrywanego do ilości substancji towarzyszących i pozwala sądzić o czułości reakcji.

Czułość reakcji jest zależna od stałej dysocjacji (K) produktu reakcji i będzie tym większa im K jest mniejsze. Spośród reakcji kolorymetrycznych najbardziej czułe są takie, przy których powstają związki wewnątrz-zespolone (Inner Complex Compounds), posiadające K bardzo małe i bardzo mało ulegające hydrolicznie.

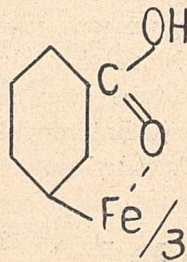
Kulberg (6) przypuszcza, że w cząsteczce organicznego odczynnika znajduje się pewien

charakterystyczny układ atomów, który warunkuje możliwość reakcji z niektórymi jonami i proponuje nazwać taki układ grupą funkcjonalno-analityczną. Jednak czułość i specyficzność reakcji odczynników posiadających tę samą grupę funkcjonalno-analityczną z pewnymi jonami uwarunkowana jest jeszcze obecnością innych charakterystycznych grup. Te ostatnie grupy w zasadzie nie zmieniają charakteru reakcji, jednak końcowe produkty reakcji mają inne własności i różnią się między sobą rozpuszczalnością, intensywnością zabarwienia, zdolnością do hydrolizy itp.

Kulberg takie grupy proponuje nazywać grupami analityczno-aktywnymi. Efekt działania grup analityczno-aktywnych przejawia się w stosunkowo małym zakresie, jak zwiększenie intensywności zabarwienia, wytrącania osadów i niewiele innych. Np. Fe^{+++} posiada grupę funkcjonalno-analityczną $-C=$

OH

z którą sole żelazowe tworzą zabarwioną sól wewnątrz-zespoloną:



Do grup funkcjonalno-analitycznych (chromoforów) można zaliczyć koordynacyjno-nienasycone atomy, które przechodząc w stan jonowy wywołują silne pochłanianie światła. Centralny koordynacyjny nienasycony atom w barwnikach lub związkach podobnych znakuje się zwykle za pomocą kropki.



Jony metali z organicznymi związkami używanymi w charakterze odczynników mogą tworzyć trojaki rodzaj połączenia.

1) Sole normalne, które powstają pod wpływem kwasów organicznych, fenoli, kwasów arsenowych, zasadowych barwników i innych.

2) Sole zespolone (kompleksowe) barwne lub bezbarwne, które mogą powstawać również

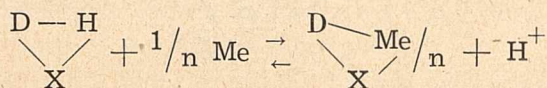
pod wpływem zespolonych anjonów nieorganicznych np. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Do określania trwałości powstałej soli zespolonej używa się tzw. współczynnika ekranowania wykazującego stosunek wielkości siły odpychania i przyciągania koordynowanych jonów.

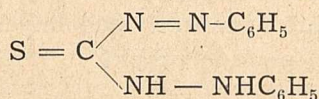
Im mniejszy jest współczynnik ekranowania, tym trwalszy będzie produkt reakcji. Trwałość związku zespolonego można oznaczać za pomocą tzw. stałej trwałości K (6), charakteryzującej stan równowagi dysocjacji związku zespolonego.

3) Sole wewnątrz-zespolone (kompleksowe), w których jon metalu jest połączony wartościami główną i poboczną. Według nowszych poglądów pojawia się zwiększona wartościowość centralnego jonu np. glikolan miedzi (6).

Sole wewnątrz-zespolone są nietrwałe o ile mają postać 3 — 4-ch członowych pierścieni, w przypadku 5 — 6 członowego pierścienia są trwałe. Powstawanie związków wewnątrz-zespolonych (kompleksowych) zależy od pH środowiska, dlatego można uważać, że odczynniki organiczne, które są zdolne do tworzenia z metalami związków wewnątrz-zespolonych są pewnego rodzaju heterocyklicznymi kwasami. Przebieg reakcji byłby:



Spśród typowych organicznych odczynników tworzących sole wewnątrz-zespolone (kompleksowe) jest bardzo rozpowszechniony odczynnik ditizon (dwufenyloitiokarbazon)



Z Zn, Pb, Cu i innymi metalami tworzy on sole wewnątrz-zespolone o różnej trwałości rozpuszczalne w chloroformie. Przy wykrywaniu Pb obok Zn, nawet gdy stężenie Pb jest znacznie większe, zabarwienie soli Pb-ditizon stosunkowo prędzej znika, niż zabarwienie wywołane przez Zn. Takie zjawisko było zaobserwowane przez Hermanowicza i Obuchowską przy wykrywaniu tych pierwiastków na chromatogramie (4) i jest zupełnie zrozumiałe, o ile po-

równa się stałe trwałości tych związków (K) dla Zn $K=8,310 \cdot 10^{-24}$ zaś dla Pb — $K=2,210 \cdot 10^{-19}$.

Przy powstawaniu soli zespolonych nasuwa się niekiedy trudności wyjaśnienia mechanizmu reakcji, która pozwoliłaby określić czy powstały związek jest zwykłą solą zespoloną, względnie solą wewnątrz-zespoloną (kompleksową). W takich przypadkach jako kryteria rozpoznawcze dla soli wewnątrz-zespolonej można wziąć niektóre swoiste własności tych soli (6):

1) Sole wewnątrz-zespolone w wodzie są trudno rozpuszczalne, natomiast łatwo rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach.

2) Zabarwienie produktów reakcji jest odmienne od zabarwienia soli badanego jonu.

3) Powstały produkt jest trwały i bardzo nieznacznie ulega hydrolizie.

Oznaczanie cynku w wodzie za pomocą fioletu krystalicznego

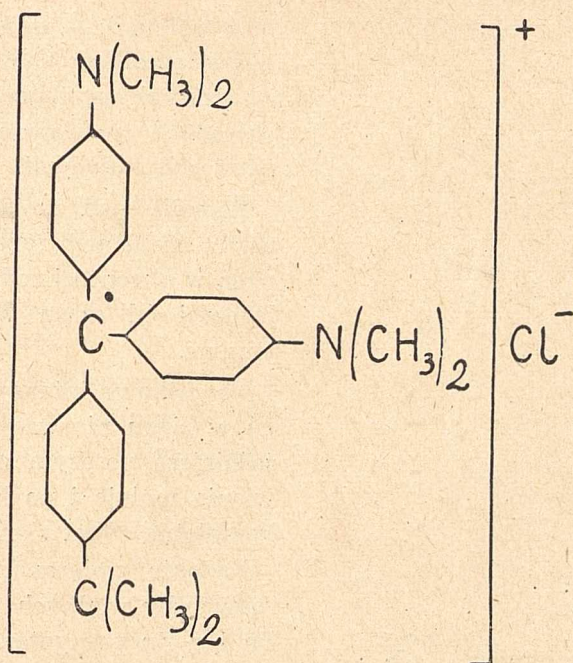
W poszukiwaniu metody oznaczania cynku w wodzie w granicach od 1,0 do 15 mg/l przydatnej do oceny sanitarnej wody, postanowiliśmy wykorzystać jakościową reakcję na cynk z fioletem krystalicznym podaną przez Kuzniecowa 1947 r. (7)*.

Fiolet krystaliczny należy do grupy barwników zasadowych i posiada jako związek organiczny dużą cząsteczkę tworzącą z metalami, występującymi w postaci anjonów zespolonych, wieloma kwasami organicznymi i nieorganicznymi trudno rozpuszczalne osady barwne lub bezbarwne.

Ze względu na budowę fiolet krystaliczny winien posiadać centralny koordynacyjno-nienasycony atom (oznaczony kropką). Zgodnie z wyżej przytoczonymi własnościami związków o takiej budowie, przejście jego w roztworach w stan jonowy winno wywołać znaczne zmiany w pochłanianiu światła.

Istotnie zabarwienie fioletu krystalicznego zależy od pH środowiska i w miarę zakwaszania zabarwienie zmienia się od fioletowego — poprzez błękitny, zielony do żółtego. Według Kuzniecowa, jeżeli w roztworze zielonym lub

*) W czasie pisania niniejszej pracy Kocznewa ogłosiła w końcu 1950 r. (8) pracę o oznaczaniu cynku w kondensatach biorąc za podstawę powyższą reakcję jakościową.



Fiolet krystaliczny

sinym zajdzie reakcja i powstanie mało rozpuszczalny osad, to następuje ostra odwrotna zmiana zabarwienia w kierunku fioletu. Ta zmiana zabarwienia jest spowodowana wytrącaniem się bardzo drobnego krystalicznego osadu znajdującego się w stanie wysokiej dyspersji.

Szereg pierwiastków jak Cd, Hg, Cu, Ag, Au, Sn^{IV} , Mo, W, Fe^{+++} , Co i inne, również niektóre hetero-wielokwasy i Zn dają reakcję z fioletem krystalicznym. Jak poprzednio wzmiankowaliśmy do powstawania soli zespolonej z odczynnikiem organicznym jest potrzebny poza metalem tworzącym jon zespolony 2-gi składnik warunkujący optymalną czułość i selektywność danego odczynnika organicznego. Spośród szeregu zespolonych jonów cynku jon rodankowo-cynkowy reaguje z fioletem krystalicznym dając reakcje o maksymalnej czułości. Ta reakcja pomimo, że fiolet krystaliczny reaguje, jak podaliśmy wyżej, z innymi metalami — odznacza się dostateczną czułością i selektywnością. Zespolony jon cynkowo-rodankowy w kwaśnym roztworze daje z fioletem krystalicznym osad o wysokiej dyspersji, który w świetle przechodzącym wywołuje wrażenie barwy niebieskiej, w świetle odbitym zabarwienie to zostaje zamaskowane skutkiem silnego rozpraszania się światła od koloidalnych kryształków.

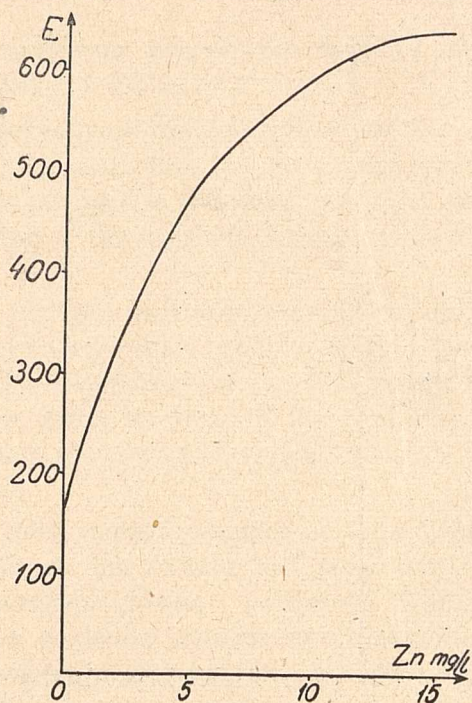
Wpływ szeregu metali na reakcje Zn z fioletem krystalicznym według Kuzniecowa mo-

żna usunąć za pomocą kwasu winowego, w obecności którego metale nieszlachetne nie tworzą barwnej reakcji, podczas gdy Zn je daje. Dalej Kuzniecowa podaje, że redukując Fe trójwartościowe na dwuwartościowe i usuwając wpływ innych metali za pomocą kwasu winowego, Zn można wykryć w obecności dowolnych pierwiastków.

Nasze badania nie potwierdziły jednak tego poglądu w odniesieniu do wody naturalnej. Dotychczas zastosowanie tej reakcji do ilościowego oznaczania Zn w wodzie naturalnej nie było znane, dlatego wydawało się nam, że w przypadku jej opracowania mogłaby ona wypełnić lukę w metodyce oznaczania Zn w wodzie w tych granicach, jakie są wymagane przez prawodawstwo sanitarne.

Badania wstępne wykazały, że intensywność zmiany zabarwienia soli zespolonej fiolet-Zn-rodanek jest proporcjonalna do zawartości Zn w roztworach z wodą destylowaną, co rokowało osiągnięcie dodatnich rezultatów tą metodą.

Na wykresie 1 przedstawiliśmy przebieg zmiany ekstynkcji E barwnej reakcji wzorcowych roztworów o różnej zawartości Zn. Pomiarzy wykonaliśmy przy pomocy fotokolorymetru firmy Summerson-Klett. Grubość warstwy badanej wynosiła 4 cm. Do pomiarów używaliśmy zielonego filtra przepuszczającego fale świetlne o długości 500 — 570 μm .



Wykres 1

Wszelkie próby zastosowania omawianej metody do wód naturalnych według przepisów Kuzniecowa zupełnie jednak zawiodły. Kwas winowy, fosforany, jak również winiany nie dawały możliwości wyeliminowania Zn spośród innych metali, przy czym Fe wywierało duży wpływ na kompleks barwny.

Przy ilościach Fe do 1 mg/l w wodzie powstaje charakterystyczne zabarwienie dla Zn, jednak w tym przypadku zachodzi szybko koagulacja cząstek koloidalnych uniemożliwiająca zupełnie oznaczanie Zn.

Wpływ Fe jest bardzo duży, przy 2 mg Fe/l można wykryć Zn poczynając od zawartości 7,5 mg/l, przy wyższych zawartościach cynku otrzymuje się z fioletem charakterystyczne zabarwienie w postaci niejednorodnej zawiesiny, która jest nieporównywalna z wzorcami.

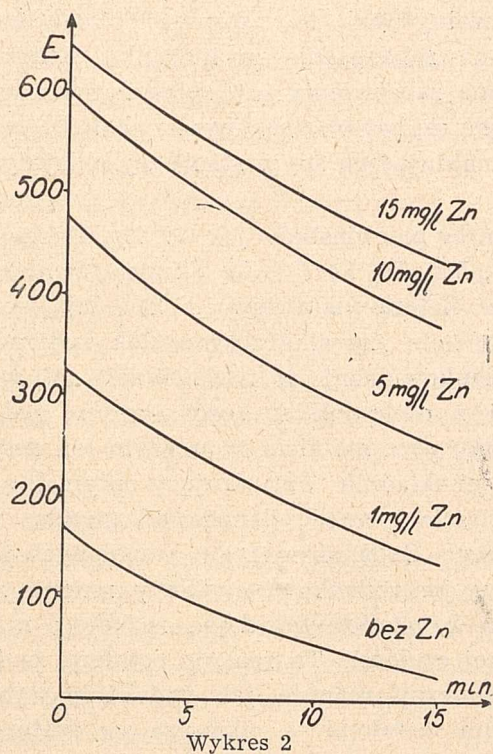
Fiolet krystaliczny tworzy prawdopodobnie z rodankiem cynku normalną sól zespoloną, a nie wewnątrz-zespoloną (kompleksową), ponieważ powstały produkt reakcji jest stosunkowo nietrwały i nierozpuszczalny w chloroformie (rozpuszczalnik apolarny). Te własności produktu świadczą o powstaniu soli normalnej zespolonej (patrz str. 356), a nie wewnątrz-zespolonej. Należy się spodziewać, że wskaźnik trwałości soli zespolonej Zn z fioletem krystalicznym — $lgk = pSK$ (K — stała dysocjacji so-

li zespolonej) — będzie stosunkowo mały, zaś współczynnik ekranowania prawdopodobnie duży wskutek występowania znacznych sił odpychających w układzie takiej cząsteczki z jonami koordynującymi.

Badania nad zmianą intensywności zabarwienia kwaśnych roztworów fioletu krystalicznego w obecności rodanku bez Zn i z Zn w zależności od czasu w zasadzie dają podobne krzywe.

Początkowe intensywne zabarwienie roztworu w ciągu pierwszych kilku minut staje się jaśniejsze, po czym szybkość zmiany zabarwienia maleje i po kilku godzinach następuje kompletne odbarwienie roztworu.

Badanie zmiany ekstynkcji E wzorcowych roztworów wodnych fioletu krystalicznego bez Zn i z Zn przygotowanych jak podano niżej, uwidoczniło na wykresie 2.



Wykres 2

Z porównania tych krzywych wynika, że w roztworach kwaśnych fiolet krystaliczny w obecności rodanku tworzy sole zespolone rodankowo-cynkowe, które ulegają w określonym czasie podobnemu przekształceniu, ponieważ krzywe ekstynkcji przebiegają prawie równolegle. Z tego zachowania się produktów reakcji wyciągnęliśmy wniosek, że przy ozna-

czaniu Zn należy badane próby porównywać z wzorcami przygotowanymi równocześnie.

W poszukiwaniu możliwości wyeliminowania przeszkadzających czynników do oznaczania Zn w wodzie, udało się stwierdzić, że oprócz żelaza ma znaczny wpływ na powstawanie barwnej soli zespolonej twardość wody. Ołów i mangan w naszych warunkach badania (do 0,5 mg/l) nie wpływają na wyniki oznaczeń w granicach czułości metody.

Po szeregu różnych prób z rozmaitymi odczynnikami zastosowaliśmy do usunięcia wpływu żelaza i twardości fluorek sodu lub fluorek potasu.

Przy dodawaniu do wody badanej fluorku powstawał osad (pH roztworu po dodaniu fluorku wynosiło około 6,1 — 6,5), który starannie odsączaliśmy przez gęsty sączek i w przesączu dokonywaliśmy oznaczenie cynku.

Do przesączu przechodzi cynk w postaci soli zespolonej z fluorem.

Metoda oznaczania Zn

Odczynniki:

- 1) kwas solny HCl chem. czysty c. wł. 1,12, 60 ml HCl c. wł. 1,19 + 40 ml H₂O,
- 2) rodanek potasowy KCNS 20% w/ob *)
- 3) fiolet krystaliczny 0,03% w/ob roztwór wodny,
- 4) fluorek potasowy (względnie fluorek sodowy) K₂F₂ 5% w/ob.,
- 5) podstawowy wzorzec azotanu cynku, zawierający w 1 ml 10 mg Zn (A).

1 g metalicznego chemicznie czystego Zn, zadawaliśmy kilkoma ml stęż. HNO₃, po rozpuszczeniu się Zn roztwór odparowywaliśmy do sucha, rozpuściliśmy w wodzie destylowanej, przelewaliśmy do kolbki o objętości 100 ml i dopełnialiśmy do kreski. 1 ml tego roztworu odpowiada 10 mg Zn. Z tego podstawowego wzorca (A) przygotowaliśmy roztwór rozcieńczony (B), który w 1 ml zawiera 0,1 mg Zn (1 ml wzorca podstawowego (A) do 100 ml. wody). Ostatni roztwór jest nietrwały i należy go co kilka dni zmieniać — najlepiej do każdego oznaczania przygotować nowy.

*) w/ob. ciężar/objętość oznacza stężenie roztworu wyrażone w gramach/mililitry.

Przygotowanie wzorców

Do oznaczania przygotowaliśmy wzorcowe roztwory zawierające od 0,5 mg/l do 10 mg/l Zn. W tym celu do 10 (lub mniej) miarowych kolbek o obj. 100 ml dodawaliśmy kolejno: 0,5, 1,0, 1,5, itd. 10 ml rozcieńczonego roztworu (B), uzupełnialiśmy kolbki wodą destylowaną do kreski. Przygotowane w ten sposób wzorce odpowiadały 0,5; 1,0; 1,5 itd. 10 mg/l Zn.

Wykonanie oznaczenia

Odmierzaliśmy 25 ml badanej wody, dodawaliśmy 1 ml 5% fluorku, powstały osad starannie odsączaliśmy przez gęsty sączek do cylindra Nesslera, płukaliśmy go 1 ml wody destylowanej. Przesącz musi być zupełnie klarowny.

Na podstawie wielu pomiarów stwierdziliśmy, że do oznaczeń wizualnych kolorymetrycznych najlepiej nadają się cylindry Nesslera na 100 ml o długości 21 cm i ϕ 3 cm.

Do cylindrów nalewaliśmy po 25 ml przygotowanych wzorców i po 1 ml 5% fluorku (wzorców po dodaniu fluorku nie potrzeba sączyć). Po wymieszaniu do wszystkich cylindrów z wzorcami i badaną wodą dodawaliśmy po 1 ml HCl (c. wł. 1,12) po 1 ml roztworu fioletu krystalicznego i po 1 ml rodanku potasowego (pH roztworu wynosiło około 0,9). Przy wykonywaniu oznaczenia należy zachować kolejność dodawania odczynników. Po dodaniu rodanku i wymieszaniu roztworów porównywaliśmy powstałe zabarwienie z wzorcami w komparatorze lub w fotokolorymetrze. Użycie fotokolorymetru jest mniej pewne ze względu na dość szybkie zanikanie barwy.

Przy dodawaniu odczynników używaliśmy dokładnych 1 ml pipet i ściśle odmierzaliśmy potrzebne objętości, ponieważ pH roztworu powinno wynosić dla naszych warunków eksperymentalnych 0,9.

W celu sprawdzenia metody przeprowadziliśmy szereg badań z wodami naturalnymi ze studzien i rzek o różnym składzie chemicznym, w których zawartość Zn była mniejsza niż 0,2 mg/l. Do tych wód dodawaliśmy różne ilości Zn i oznaczaliśmy w nich Zn metodą opisaną wyżej. W tablicy Nr 1 podajemy rezultaty badań.

Tablica Nr 1

Znaleziona ilość cynku w wodzie o znanej jego zawartości

Numer próby wody	Dodano Zn w mg/l	Wykryto Zn w mg/l	Numer próby wody	Dodano Zn w mg/l	Wykryto Zn w mg/l
1	1,0	1,2	9	9,0	9,0
	2,0	2,0	10	6,2	6,5
	5,0	5,5		10,0	9,5
2	3,0	3,5	11	2,0	2,0
3	3,0	3,2	12	6,0	6,0
	8,0	7,5		5,0	5,0
4	6,0	6,0	13	3,0	2,7
	9,0	8,7		1,0	0,8
5	8,0	7,8	14	4,0	3,7
6	5,0	4,5		5,0	4,8
	9,0	9,2		6,0	6,0
7	4,0	4,0	15	4,5	4,3
	8,5	8,2		5,0	5,5
8	8,0	7,8		6,5	6,5
				7,0	7,5

Z zestawienia otrzymanych wyników daje się wyciągnąć wniosek, że podana metoda pozwala oznaczać Zn w wodzie naturalnej bez rozcieńczenia w granicach od 0,5 do 10 mg/l. Dokładność oznaczenia wynosi 0,2 — 0,5 mg/l w zależności od rodzaju wody i stężenia Zn w wodzie, przy tym czułość metody jest $D = 10^{-6.3}$ ($1 : 2.10^6$).

Wody posiadające zabarwienie powyżej 30 według skali platynowo-kobaltowej należy odbarwić.

Odbarwienie przeprowadzaliśmy w sposób następujący: 50 ml badanej wody odparowywaliśmy w parownicy porcelanowej lub kwarcowej mniej więcej do $\frac{1}{3}$ objętości, dodawaliśmy 2 ml stęż. HNO_3 i odparowywaliśmy do sucha na łaźni wodnej. Suchą pozostałość rozpuszczaliśmy ponownie w wodzie destylowanej do pierwotnej objętości i dalej postępowaliśmy jak przy oznaczaniu Zn w wodzie niezabarwionej. Pełne odbarwienie zachodziło po strąceniu osadu za pomocą fluorku.

Przy zawartości Zn w wodzie ponad 10 mg/l wodę należy odpowiednio rozcieńczyć.

Opracowana metoda oznaczania Zn w wodzie naturalnej za pomocą fioletu krystalicznego w obecności jonów rodankowych jest łatwa w wykonaniu, nie wymaga specjalnej aparatury lub odczynników i dostatecznie dokładna pod

względem higieniczno-sanitarnym dla oceny zawartości Zn w wodzie używanej do picia.

Literatura

1. B. S. Ewans, *Analyst* **71**, 455 (1946).
Chem. Abstracts **41**, 50 (1947).
2. L. Fischer, *Biochem. Z.* **297**, 324 (1938).
3. F. Feigl, *Chemistry of Specific Selective and Sensitive Reactions*, New York (1949).
4. Holland E. B., Ritchie W. S., *J. Assoc. Off. Agric. Chem.* **22**, 333 (1939).
5. W. Hermanowicz i J. Obuchowska, *Przemysł Chem.* **VI**, 649 (1950).
6. L. M. Kulberg, *Organiczeskije reaktiwy w analityczeskoj chemii*. Goschimizdat (1950).
7. W. J. Kuzniecowa, *Žurn. Anal. Chimii* **6**, 377 (1947).
8. E. G. Kocznewa, *Zawodskaja Labor.* **10**, 1170 (1950).
9. T. Lipiec, *Przem. Chem.* **VI**, 661 (1950).
10. Prodingier, *Organic Reagents used in Quantitative Inorganic Analysis*, New York (1940).
11. *Standard Methods for the Examination of Water and Sewage*, ninth edition second printing 58 (1946).
12. Struszyński M. *Analiza ilościowa i techniczna t. I.* Warszawa 328 (1947).
13. Thresh — Beale — Suckling (E. W. Taylor sixth edition), *The examination of Water and Water Supplies*, London **41**, 43, (1949).
14. P. E. Wenger i C. K. Duckert. *Reagents for qualitative Inorganic Analysis Second Report*. New York, London. Amsterdam, Brussels (1948).

W sprawie reformy polskiego słownictwa w zakresie chemii nieorganicznej

E. Józefowicz

Artykuł dyskusyjny II

Prof. Miłobędzki przedstawił niedawno na łamach „Przemysłu Chemicznego”¹⁾ projekt nowej nomenklatury nieorganicznych związków dwuskładnikowych. W zasadzie bardzo prosty i logiczny, projekt ten nasuwa jednak pewne zastrzeżenia, jeśli chodzi o zastosowanie go w praktyce. Nie mówię już o pewnym zamieszaniu w piśmiennictwie chemicznym, które by powstało bezpośrednio po wprowadzeniu nowego projektu w życie. Takie zamieszanie towarzyszy niemal nieuchronnie w okresie przejściowym każdej zmianie. Chodzi mi tu jednak również o pewne trudności, zawarte w samym projekcie. Dotyczą one nazw kationoidów oraz anionoidów złożonych, utworzonych przez pierwiastki rodzin dodatkowych, zwłaszcza wyższych grup układu okresowego, których budowa elektronowa nie jest tak prosta, jak pierwiastków rodzin głównych. Nazwy natomiast anionoidów prostych z końcówką -ek (dla węgla -ik) nie nasuwają, zdaje się, wątpliwości.

1. Jak sam autor zaznaczył we wstępie do swego artykułu, słownictwo ma służyć do porozumiewania się nie tylko naukowców teoretyków ale również chemików-praktyków w ich codziennej pracy zawodowej. Musi ono więc być możliwie najprostsze. Tymczasem dla wielu pospolitych substancji nowy projekt, traktujący sprawę schematycznie, przewiduje nazwy o wiele bardziej złożone od dotychczas stosowanych lub też brzmiące dziwacznie. Tak np. dla tlenku Fe_2O_3 , nazywanego dotychczas tlenkiem żelazowym, wypada nowa nazwa tlenek podżelazisty, dla związków Co^{+2} (dotychczas kobaltawe) lub Ni^{+2} (niklawe)—w nowym projekcie kobalciaste wzgl. niklaste. Z drugiej zaś strony nazwy o formach najprostszych (zakończone na -owy, -awy) odpowiadają związkom albo wogóle nieistniejącym (związki Fe^{+8} , Co^{+8} , Ni^{+8}), albo też bardzo nietrwałym (np. sole kwasu żelazowego $\text{Me}_2\text{Fe}^{+6}\text{O}_4$).

2. Według projektu prof. Miłobędzkiego nazwy połączeń pierwiastków rodzin pobocznych, należących do różnych grup układu, lecz na tym samym stopniu utlenienia, otrzymują formę rozmaitą, pomimo uderzających analogii ich własności chemicznych. Np. dla połączeń V^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+3} , Fe^{+3} otrzymuje się odpowiednie nazwy:

wanadawy, podchromawy, manganisty, podżelazisty.

Niedogodność tę usuwa w znacznym stopniu projekt słownictwa, zmodyfikowany przez dr H. Kolitowską²⁾. Zgodnie z tym projektem kationoidy pierwiastków grup VII i VIII występujące z wartościami od 1 do 6 otrzymują nazwy analogiczne do pierwiastków grupy VI; stopień utlenienia $+7$ wyrażony jest przez przedrostek nad-, stopień $+8$ — przez ponad-. W ten sposób związki podobne do siebie pod względem chemicznym otrzymują nazwy analogiczne (np. chromiany Me_2CrO_4 , manganiany Me_2MnO_4 , żelaziany Me_2FeO_4). Nie zmienia to jednak sytuacji, gdy idzie o zarzuty, wysunięte pod 1), a przeciwnie, w pewnych punktach ulega ona pogorszeniu, przede wszystkim w stosunku do kwasów tlenowych, chlorowców i ich soli.

3. Duże trudności powstają, gdy zastosować zasady nowego projektu do słownictwa połączeń, wywodzących się od wyższych stopni utlenienia miedziowców (Cu^{+2} , Cu^{+3} , Ag^{+2} , Au^{+3}) oraz lantanowców (np. Ce^{+4}) i aktynowców (np. uranu i pierwiastków transuranowych na stopniu utlenienia $+4$ i $+6$).

4. Proponowana nomenklatura jest niezgodna z wytycznymi zaleconymi przez Unię Międzynarodową Chemii Czystej i Stosowanej. Wprawdzie wytyczne te nie mogą być stosowane na ślepo i w sposób mechaniczny, jednakowoż dla wszystkich języków, lecz muszą być każdorazowo dostosowane do ducha języka.

¹ Przemysł Chemiczny, VII, 162 (1951).

² H. Kolitowska, Przemysł Chemiczny, VII, 278, (1951).

Należy jednak w miarę możliwości brać je pod uwagę, czego ani jeden ani drugi z omawianych projektów nie czyni w dostatecznej mierze.

Moim zdaniem żaden schemat nomenklatury w rodzaju zaproponowanego przez prof. Miłobędzkiego nie jest w stanie rozwiązać wszystkich wysuniętych tu trudności. Proponuję więc oprzeć słownictwo polskie w zakresie połączeń nieorganicznych na następujących wytycznych:

1) Nazwy anionoidów prostych mają formę rzeczownikową z końcówką -ek (dla węgla -ik).

2) Nazwy kationoidów mają formę przyimotnikową z końcówką -owy. Różne stopnie utlenienia (wartościowość) kationoidu zaznacza się przez odpowiedni liczebnik polski, wymawiany i pisany łącznie z nazwą kationoidu. W piśmie można liczebnik zastąpić odpowiednią cyfrą rzymską.

Np. MnO — tlenek dwumanganowy lub tlenek II-manganowy,

Mn_2O_3 — tlenek trójmanganowy lub tlenek III-manganowy,

MnO_2 — tlenek czteromanganowy lub tlenek IV-manganowy,

Mn_2O_7 — tlenek siedmiomanganowy lub tlenek VII-manganowy.

Gdy pierwiastek tworzy kationoid na jednym tylko stopniu utlenienia, liczebnik może być pominięty, np. ZnO — tlenek cynkowy zamiast dwucynkowy.

3. W nazwach anionoidów złożonych, używanych w formie rzeczownikowej, różny stopień utlenienia atomu centralnego zaznacza się przez odpowiedzenie końcówki (suffiksy) i przedrostki (prefiksy): -an, -yn, -on, wzgl. pod- i nad-. Nazwy kwasów otrzymują odpowiednie końcówki -owy, -awy, -isty.

W doborze tych końcówek i przedrostków nie trzymałbym się ściśle proponowanych przez prof. Miłobędzkiego zasad, by zmiana końcówki -an na -yn itp. odpowiadała zawsze różnicy 2 stopni utlenienia, a dodanie przedrostka pod- — jednego. Nie uważam też za konieczne, by w wyższych grupach układu połączenia pier-

wiastków rodzin głównych i dodatkowych tej samej grupy miały nazwy analogiczne nawet wtedy, gdy nie ma żadnej analogii ich własności (np. związki Cl^{+3} i Mn^{+3}). Należy przeprowadzić dobór w ten sposób, by połączenia pospolite otrzymały nazwy o formach możliwie najprostszych, pozostawiając nazwy bardziej złożone dla związków rzadkich, ciekawych raczej jedynie dla naukowców. Tylko taka nomenklatura może liczyć na powszechne przyjęcie przez chemików-praktyków. Należy też dążyć do tego, by anionoidy analogiczne chemicznie miały też i nazwy analogiczne, wreszcie by w miarę możliwości zachować nomenklaturę dotychczasową.

Z obu ogłoszonych dotychczas projektów słownictwa, projekt dr Kolutowskiej w większym stopniu czyni zadość wysuniętemu tu postulatowi. Jednak i on wymagałby pewnych modyfikacji, m. in. następujących:

A. W rodzinach głównych: w grupie II dla ewent. stopnia utlenienia + 1 końcówka —awy. W grupie chlorowców proponowałbym zostawić dotychczasowe nazwy anionoidów kwasów tlenowych.

B. W rodzinach dodatkowych: Grupa I: stop. utl. + 1: -yn (-awy), stop. utl. + 2: -an, st. utl. + 3: nad-an. Grupa III oraz lantanowce: st. utl. + 3: -an, + 4: nad-an. Należałoby też zmodyfikować słownictwo połączeń pierwiastków grupy VIII.

4). Liczba grup koordynacyjnie związanych przez atom centralny w anionoidach i kationoidach złożonych wyrażona jest za pomocą liczebników greckich, zgodnie z wytycznymi Unii Międzynarodowej. Liczebniki mogą być opuszczone, gdy nie wywoła to dwuznaczności, np. $(NH_4)_2SnCl_6$ — heksachlorocynian amonowy lub krócej — chlorocynian.

Podane wyżej wytyczne nie wyczerpują oczywiście całokształtu zagadnienia słownictwa połączeń nieorganicznych. Oparte na nich słownictwo nie przedstawia się też w sposób tak jednolity, jak w projekcie prof. Miłobędzkiego. Sądzę jednak, że byłoby ono łatwiejsze do przeprowadzenia w praktyce.

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

System klasyfikacyjny azetropów i zeotropów

W. Świątosławski

Przedstawiony został system klasyfikacyjny, w którym seria $H_1, H_2 \dots H_n$ homologów, ich izomerów i związków pokrewnych tworzy z czynnikiem **A** szereg azetropów dwuskładnikowych, z **A** i **B** — szereg azetropów trójskładnikowych, a z **A, B** i **C** — azetropów czteroskładnikowych.

Представлена классификационная система азеотропов, в которой серия $H_1, H_2 \dots H_n$ гомологов, их изомеров и химически родственных соединений образуют с агентом **A** — двухкомпонентные, с **A** и **B** — трехкомпонентные и с **A, B, C** — четырехкомпонентные азеотропы.

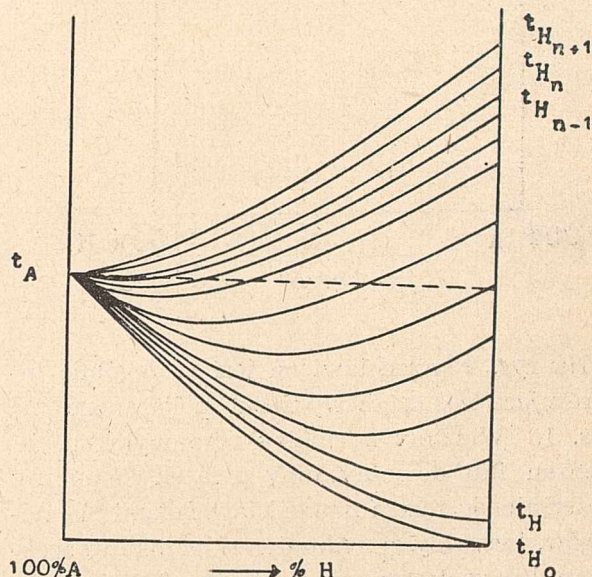
A classification system has been presented, in which the series $H_1, H_2 \dots H_n$ of homologues, their isomers and closely related substances form with **A** binary, with **A** and **B** ternary and with **A, B** and **C** quaternary azeotropes.

1. Stan obecny zagadnienia.

Usystematyzowanie materiału nagromadzonego w dziedzinie układów azeotropowych i zeotropowych jest jednym z typowych zagadnień wchodzących w zakres problemów fizykochemii stosowanej.

Badania w tym kierunku rozpoczęto w r. 1948. Dały one tak ciekawe i nieoczekiwane wyniki, że zasługują na to, aby je na łamach „Przemysłu Chemicznego” pokrótce przedstawić. Rozszerzają one znacznie możliwości stosowania destylacji azeotropowej tam, gdzie można osiągnąć wyniki zadowalające i ostrzegają technologa przed pokładaniem nadziei w rozdestylowaniu mieszanin, których nie może rozdestylować najbardziej efektywna kolumna rektyfikacyjna.

Gdy cofniemy się wstecz do prac dawnych, staje się zrozumiałe, dlaczego prace nasze nad azeotropią rozwijają się obecnie w pewnym określonym kierunku. Oto w r. 1930 autor tego artykułu ogłosił pracę¹⁾, która już wtedy klasyfikowała układy azeotropowe i wskazywała niejako kierunek badań dalszych. Na rys. 1 przedstawiony jest wykres wyjaśniający w sposób graficzny, jak się zmieniają temperatury wrze-

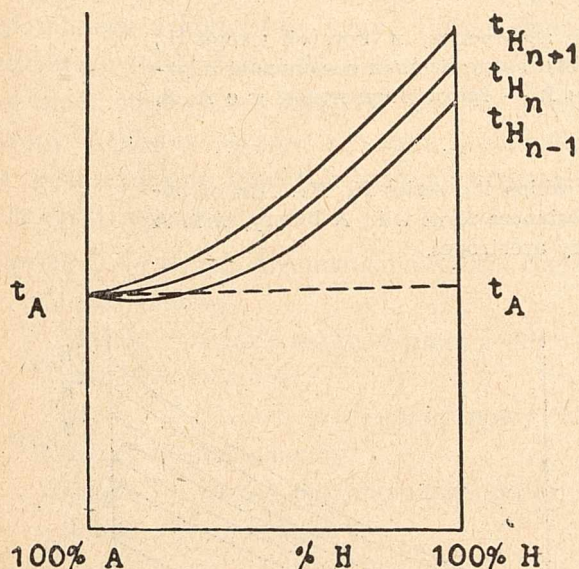


Rys. 1

nia azeotropów utworzonych przez jakiś czynnik azeotropujący **A** o temperaturze wrzenia t_A z poszczególnymi przedstawicielami szeregu homologicznego $H, H_1, H_2 \dots H_n$. W r. 1930 brako-

^{*)} Artykuł niniejszy jest zestawieniem treści ośmiu komunikatów drukowanych w „Rocznikach Chemii” i w Biuletynach PAU.

wało wielu danych liczbowych, które by mogły stwierdzić słuszność przedstawionego na wykresie schematu. To było zapewne przyczyną, dla czego wówczas nie wyzyskano konsekwencji, które stały się obecnie oczywiste. W r. 1945 J. R. Anderson, który przez półtora roku współpracował z autorem tego artykułu, ogłosił pracę²⁾ o typowych zanieczyszczeniach towarzyszących benzenowi nitracyjnemu. Stwierdził on mianowicie, że są nimi węglowodory alifatyczne wrzące w granicach od 93 do 99°C. W myśl definicji, którą podaliśmy³⁾ w r. 1947 w „Przemysle Chemicznym“, wspomniane zanieczyszczenia benzenu tworzą z nim azeotropy lub zeotropy prawie styczne.



Rys. 2

Na rys. 2 przedstawiona jest szczególnie interesująca nas część wykresu pokazanego na rys. 1. Widzimy z analizy tego wykresu, że benzen lub dowolny inny związek chemiczny destyluje się razem z przedstawicielami homologów, tworzącymi z nim dwuskładnikowe azeotropy lub zeotropy prawie styczne. To samo zachodzi będzie w przypadku destylowania mieszaniny homologów, o ile ta mieszanina będzie zmieszana, lub zawierać będzie jako naturalną domieszkę czynnik azeotropujący A. (Np., jeżeli benzyna będzie zawierać benzen). W tych więc przypadkach zbierając frakcję, zawierającą odpowiednio nisko wrzący homolog, tworząc z czynnikiem A *izobarę styczną*, lub

prawie styczną do poziomej przeprowadzonej przez punkt odpowiadający temperaturze wrzenia tego homologu, zbierać będziemy nie czystą substancję, ale zanieczyszczoną przez czynnik A.

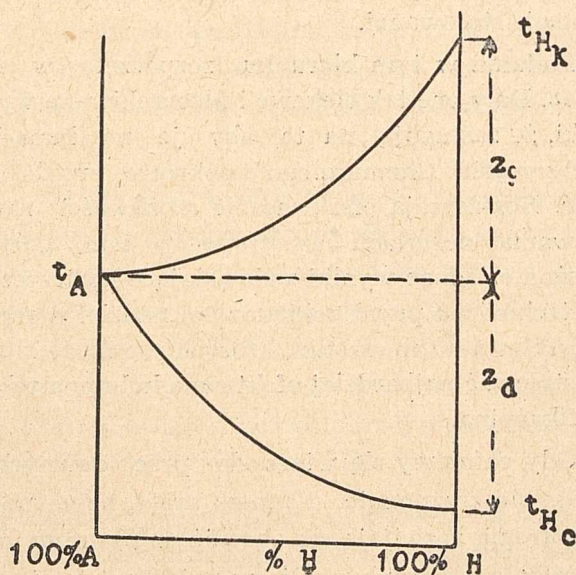
Z rozważań powyższych staje się jasne, że czynnik azeotropujący A należy scharakteryzować w ten sposób, aby za pomocą liczby dać pojęcie o jego zdolności tworzenia dwuskładnikowych azeotropów z danym szeregiem homologów $H, H_1, H_2, \dots, H_n$.

Przyjęliśmy, że wartością charakteryzującą czynnik jest tzw. jego *zasięg azeotropowy*. Oznaczamy go symbolem: $Z_A(H)$.

$$Z_A(H) = t_{H_k} - t_{H_e}$$

W wyrażeniu tym t_{H_k} i t_{H_e} oznaczają temperatury wrzenia pod ciśnieniem 1 atm najwyższej i najniższej wrzących przedstawicieli szeregu homologicznego, które tworzą izobary styczne lub prawie styczne do poziomych przeprowadzonych przez punkty t_A i t_{H_e} . Na rys. 3 przedstawiony jest wykres, z którego łatwo wywnioskować, że zasięg $Z_A(H)$ składa się z dwóch części: z_d i z_g , które nazywać będziemy częścią dolną i górną zasięgu azeotropowego. Część dolna:

$$z_d(H) = t_A - t_{H_e}$$



Rys. 3

jest wartością posiadającą większe dla nas znaczenie, gdyż wskazuje na granice, w których zmieniają się temperatury wrzenia wszystkich

azeotropów typu (A, H₁). Im większe jest z_d (H), tym większe są różnice temperatur wrzenia azeotropów utworzonych przez A z jednej strony i homologii serii (H) z drugiej.

Badania wykonane przez grupę pracowników: Zakładu Chemii Fizycznej Uniw. Warsz., odpowiedniej pracowni Gł. Instyt. Chem. Przem. oraz Zakładu Chemii Stosowanej Politechniki Warsz. wykazały, że pojęcie zasięgu azeotropowego jest nie tylko pożyteczne, ale konieczne nawet w odniesieniu do azeotropów dwuskładnikowych Z_{A,B} (H, B) i trójskładnikowych Z_{A,B,C} (H, B, C), dając przez to podstawę do stworzenia systemu klasyfikacyjnego azeotropów w ogóle.

System bowiem taki nie tylko umożliwia przewidywanie występowania azeotropów, ale także doprowadza do głębszego wnिकnięcia w zjawiska, gdy chodzi o układy wieloskładnikowe, utworzone z mieszaniny azeotropów i zeotropów.

W konsekwencji taka systematyzacja doprowadza do bardzo istotnych i ważnych wniosków dotyczących tych przypadków, w których najbardziej wydajne kolumny wielopółkowe zawiodą częściowo lub całkowicie.

2. Systematyzacja układów azeotropowych

Założmy, jak poprzednio, że czynnik azeotropujący A tworzy w granicach swego zasięgu Z_A (H) azeotropy z serią (H) utworzoną z serii H, H₁, H₂..... H_n homologów, ich izomerów i substancji chemicznie pokrewnych (np. parafiny i nafteny). Założmy poza tym, że czynnik A i seria (H) tworzą azeotropy dwuskładnikowe z substancją B i trójskładnikowe z substancjami B i C. Znaczy to, że możemy mieć azeotropy (A, B) i (A, B, C) oraz (H₁, B, C), gdzie H₁ jest

dowolnym przedstawicielem serii (H). Aczkolwiek azeotropy nie są indywidualnymi związkami chemicznymi, w schematach i na wykresach można je uważać za układy ściśle zdefiniowane pod względem składu, które po ich zmieszaniu z odpowiednimi azeotropami serii (H₁, B) lub (H₁, B, C) zachowują się tak, że mogą być traktowane jako układy tworzące azeotropy typów (A, H₁, B) i (A, H₁, B, C). Dalsze rozważania i fakty potwierdzą słuszność takiego postępowania. Rozwijając tę myśl konsekwentnie dalej można mówić o zasięgach azeotropowych azeotropów (A, B) i (A, B, C) w stosunku do serii azeotropów (H₁, B) (H₂, B)... (H_n, B) oraz (H₁, B, C), (H₂, B, C), a więc zasięgi te można obliczyć ze wzorów:

$$Z_{A,B} (H,B) = t_{H_k,B} - t_{H_e,B}$$

$$Z_{A,B,C} (H,B,C) = t_{H_{k,B,C}} - t_{H_{e,B,C}}$$

W wyżej przytoczonych równaniach przyjęliśmy, że zasięgi azeotropów dwu- i trójskładnikowych ograniczone są od dołu i od góry tymi samymi przedstawicielami F_k i H_e serii (H) co i w przypadku azeotropów utworzonych z A i serii (H).

Dodatkowo założmy, że zasięg t_A (H) jest mniejszy od zasięgów t_B (H) i t_C (H),

$$\text{czyli: } t_A (H) < t_B (H) < t_C (H)$$

Wreszcie, aby przedstawić jeszcze wyraźniej występujące tu prawidłowości, przytaczamy schemat następujący, nie wymagający żadnego dodatkowego wyjaśnienia.

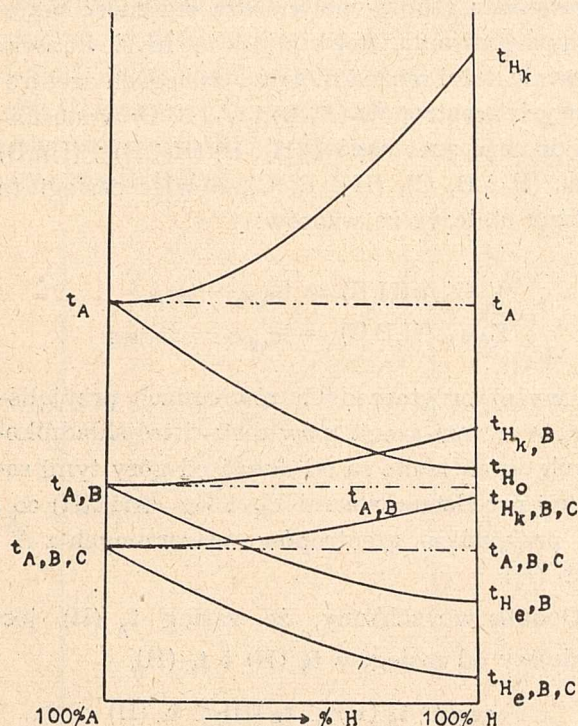
Na rys. 4 przedstawiony jest wykres odpowiadający temu, co podane jest w przytoczonym schemacie.

Azeotrop	Czynniki	Seria	Typ	Skrajne człony
Dwuskład.	A	H ₁ , H ₂ .. H _n	(A, H _i)	(A, H _k) i (A, H _e)
Trójskład.	A i B	H ₁ B, H ₂ B itd	(A, B, H _i)	(A, B, H _k) i (A, B, H _e)
Czteroskład.	A, B i C	H ₁ B, C, H ₂ , B, C itd	(A, B, C, H _i)	(A, B, C, H _k) i (A, B, C, H _e)

Niżej czynnik A posiadający najmniejszy zasięg zwać będziemy czynnikiem głównym, dwa pozostałe czynnikami wtórnymi lub towarzyszącymi, gdyż towarzyszą one azeotropom utworzonym zarówno z A, jak też — z przedstawicielami serii (H) jak to wskazuje nasz schemat.

Na podstawie dotychczasowych badań, które trwają zaledwie kilka lat, można dodać do wyżej wyłożonego tyle tylko, że zdarzają się układy w których założenia nasze o dolnym i górnym

skrajnym przedstawicielu serii (H) sprawdzają się. W innych przypadkach zanotowano nieznaczne na ogół przekroczenia tych granic zarówno w kierunku ich rozszerzenia, jak też zawężenia. Najważniejszym jednak pozostaje fakt, że przesunięcia te są na ogół niewielkie. Znaczy to, że w licznych przypadkach schemat przedstawiony na rys. 4 może stać się podstawą orien-



Rys. 4

tacyjną do przepowiadania możliwości lub niemożliwości tworzenia się azeotropów trój- i czteroskładnikowych. W tym znaczeniu został dokonany pewien dość znaczny postęp w możliwości przepowiadania prawdopodobieństwa powstawania azeotropów trójskładnikowych, a także zarysowuje się droga do zrozumienia warunków, jakie mają być spełnione wówczas, gdy ma szansę utworzyć się azeotrop czteroskładnikowy. Jeżeli wziąć pod uwagę, że nie mieliśmy dotychczas żadnych wskazówek, mogących służyć za podstawę do przepowiadania prawdopodobieństwa tworzenia się azeotropów trójskładnikowych, a o istnieniu czteroskładnikowych azeotropów do niedawna nic nie wiedzano, to nawet poznanie przybliżonych granic dolnej H_e

i górnej H_k zasięgów serii wszystkich azeotropów (A, H_1), (A, B, H_1) oraz (A, B, C, H_1) otwiera drogę do dalszych systematycznych badań nad azeotropami zawierającymi więcej składników aniżeli dwa.

Pamiętać należy, że trzy poziome (rys. 4), poprowadzone przez punkty t_A , $t_{A,B}$ i $t_{A,B,C}$, są tymi liniami, które oddzielają części górne od dolnych odpowiednich zasięgów azeotropowych. W punkcie t_A izobara mieszanin A z H jest styczna do poziomej przeprowadzonej przez punkt t_A , w punkcie $t_{A,B}$ izobara mieszanin dwóch azeotropów (A, B) i (H_k , B) jest styczna do poziomej przechodzącej przez punkt $t_{A,B}$, wreszcie izobara mieszanin azeotropów trójskładnikowych (A, B, C) i (H_k , B, C) jest styczna do poziomej poprowadzonej przez punkt $t_{A,B,C}$.

Stąd też wyciągamy wniosek, że A jest czynnikiem decydującym o granicach zasięgów azeotropowych azeotropów trój- i czteroskładnikowych.

W rozpatrywanym przez nas schemacie czynnik A jest nie tylko głównym, gdyż granice jego zasięgu decydują o zasięgach pozostałych azeotropów trój- i czteroskładnikowych, ale odgrywa on inną jeszcze rolę, zastępuje bowiem częściowo przedstawiciela H_1 serii (H) w azeotropach, w których H_1 leży w granicach od H_e do H_k .

W badaniach dotychczasowych czynnik A był z reguły tym, który posiadał najniższą wartość zasięgu azeotropowego w porównaniu z zasięgami dwóch innych czynników B i C.

Dalsze badania powinny ujawnić osobliwości, jakie występują, gdy czynnik główny posiadać będzie zasięg azeotropowy większy od pozostałych.

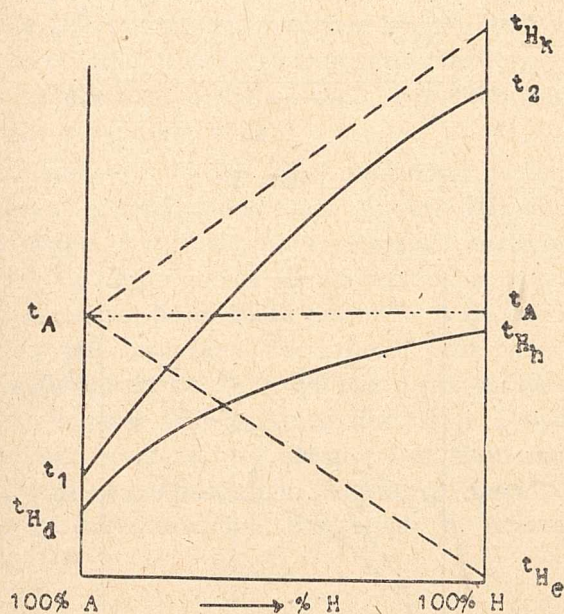
3. Metody oznaczania zasięgów azeotropowych

W oparciu o przedstawiony schemat klasyfikacyjny azeotropów, można było się odważyć na opracowanie metodyki oznaczania zasięgów azeotropowych, używając do tego nie indywidualnych czystych substancji serii H, H_1 , H_2 , ..., H_n , ale mieszaniny homologów, ich izomerów i związków pokrewnych. Najlepszym materiałem wyjściowym w tych badaniach były frakcje benzyny lub nafty oświetleniowej. Wprowadzie frakcje te zawierają nie tylko mieszaniny węglowodorów nasyconych, ale także nafteny i węglowodory aromatyczne, mimo to badania te przyniosły nam wiele nowego i otwały dro-

gę do dalszych doświadczeń z jednej strony, a należytego zrozumienia wielu osobliwości co do charakteru poznanych zjawisk z drugiej. Zresztą dla wielu celów jest rzeczą bardziej wskazaną posługiwać się naturalnymi mieszaninami otrzymywanymi podczas destylacji ropy naftowej, aniżeli używać kolejno czystych substancji należących do danego szeregu homologicznego. Doprowadza to do lepszego zrozumienia natury układów złożonych, z którymi chemik i technolog ma do czynienia częściej aniżeli z czystymi składnikami umyślnie zmieszanyymi celem poznania własności danego azeotropu.

Posługując się tą metodą poznaliśmy własności układów wieloskładnikowych, których w inny sposób nie można było poznać.

Pomijając szczegóły, których opis podany zostanie w jednym z najbliższych „Roczników Chemii“, przedstawimy tu w skrócie istotę i podstawę tej metody.



Rys. 5

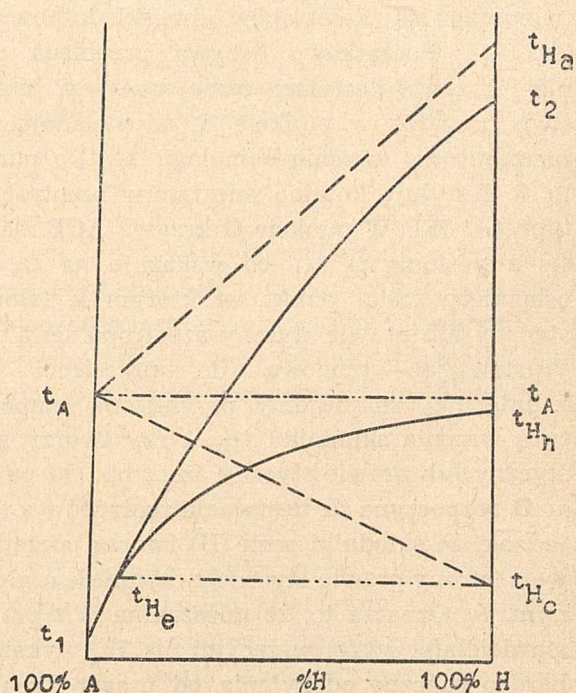
Wyobraźmy sobie, że poznaliśmy przebieg destylacji jakiejś frakcji benzyny i stwierdziliśmy, że krzywa przedstawiona na rys. 5 jest krzywą destylacji z początkowym punktem t_1 i końcową temperaturą kondensacji t_2 . Na tym samym rysunku przeprowadzamy przez punkt t_A poziomą. Temperatura t_A jest temperaturą wrzenia głównego składnika o najmniejszym zasięgu

azeotropowym w stosunku do serii $H_1, H_2, \dots H_n$. Łączymy punkt t_A liniami przerywanymi z t_{H_e} i t_{H_k} , odpowiadającymi temperaturom wrzenia najniżej i najwyżej wrzących przedstawicieli szeregu (H), które tworzą styczne lub prawie styczne azeotropy z A. Zgodnie z naszą definicją różnica $t_{H_k} - t_{H_e}$ równa się zasięgowi azeotropowemu czynnika A. Z analizy wykresu przedstawionego na rys. 5 wynika, że zasięg czynnika A sięga po za temperatury t_1 w dół i t_2 w górę. Inaczej mówiąc: $t_{H_e} < t_1$ i $t_{H_k} > t_2$.

Jeżeli zadamy benzynę nadmiarem czynnika A i poddamy tę mieszaninę destylacji otrzymamy krzywą, na której punkty kondensacji leżeć będą poniżej krzywej destylacji samej benzyny. Wskazuje to na tworzenie się dwuskładnikowych azeotropów.

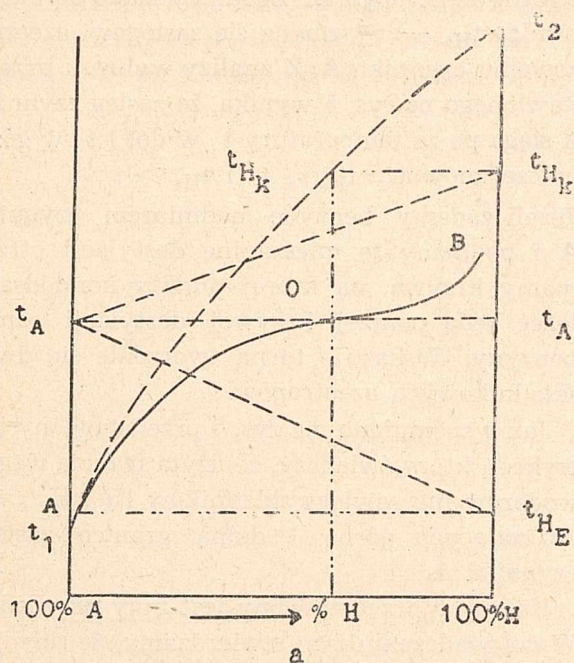
Jak wspomniano, na rys. 5 przedstawiony jest wykres, który świadczy, że użyta frakcja węglowodorów nie zawiera składników H_k i H_e , wyznaczających górną i dolną granicę zasięgu czynnika A.

Na rys. 6 przedstawiony jest inny przypadek. W doświadczeniu tym stwierdzamy, że składnik H_e znajduje się w mieszaninie węglowodorów, nie ma natomiast składnika H_k , którego punkt wrzenia leży powyżej temperatury t_2 .



Rys. 6

Przechodzimy obecnie do przypadku, gdy mieszanina zawiera oba składniki H_E i H_K . Przypadek ten rozpatrzmy bardziej szczegółowo, rozszerzając nasze rozważania na trój- i czteroskładnikowe azeotropy. (Rys. 7 a, b i c).

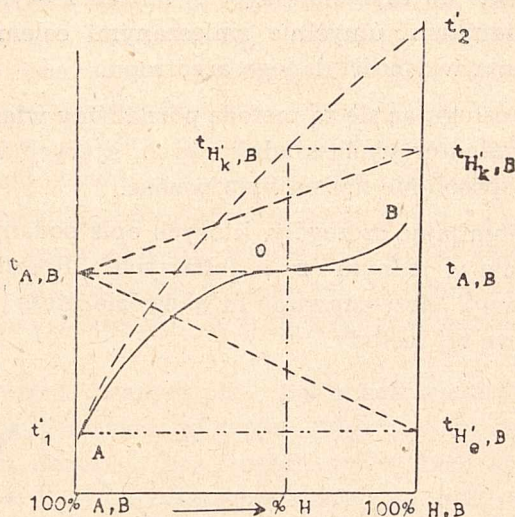


Rys. 7a

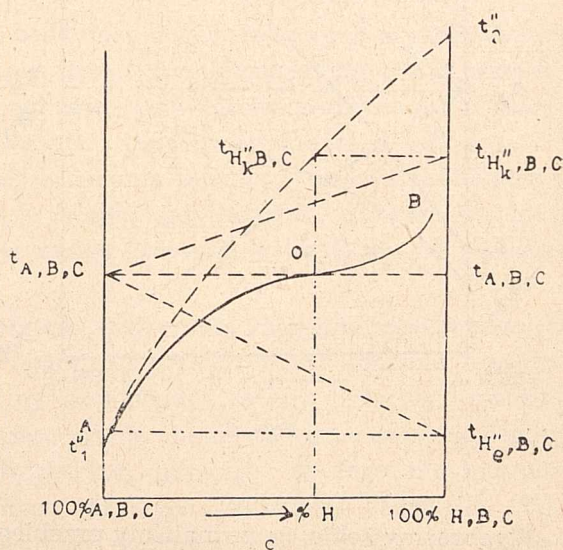
Na wykresie 7a podany jest przypadek tworzenia się azeotropów dwuskładnikowych (A, H_1). Początkowo krzywa przebiega poniżej krzywej destylacji samej benzyny, biorąc swój początek w punkcie A, odpowiadającym temperaturze wrzenia homologu H_E . Do punktu O destylują kolejno mieszaniny azeotropów typu (A, H_1). W punkcie O krzywa AOB zlewa się z poziomą t_A , co wskazuje na to, że osiągnięty został punkt, w którym A tworzy styczny lub prawie styczny azeotrop z serią (H). Wystawiając pionową do przecięcia się z linią $t_1 t_2$ znajdujemy przybliżoną temperaturę wrzenia składnika t_{H_K} , który tworzy z A styczny lub prawie styczny azeotrop. Od punktu O rozpoczyna się destylacja zeotropów z tym jednak, że składniki serii (H) tworzą początkowo zeotropy prawie styczne z czynnikiem głównym. A. Oznacza to, że mieszanina A z przedstawicielami wyżej wrzącymi niż H_K wykazuje bardzo znaczne odchylenia od prawa Raoult'a.

Wykresy 7b i 7c nie różnią się zasadniczo od przedstawionego na rys. 7a. Różni

się natomiast zasadniczo skład badanych mieszanin. Tak więc prosta przeprowadzona przez punkty $t_{A,B}$ $t_{A,B}$ odpowiada temperaturze wrzenia azeotropu dwuskładnikowego, a $t_{A,B,C}$ $t_{A,B,C}$ temperaturze wrzenia azeotropu trójskładnikowego (A, B, C). To samo dotyczy krzywych $t_1' t_2'$ (rys. 7b) i $t_1'' t_2''$ (rys. 7c). Przedstawiają one destylacje azeotropów dwuskładnikowych (H, B) (Rys. 7b), i trójskładnikowych (H, B, C) (w przypadku pokazanym na rys. 7c). Na-



Rys. 7b



Rys. 7c

tomiast podobieństwo krzywych destylacji azeotropów trójskładnikowych (A, B, H_1) pokazanych na rys. 7b i czteroskładnikowych (A, B, C, H_1) w przypadku przedstawionym na rys. 7c wskazuje wyraźnie na analogię istnie-

jąca pomiędzy dwuskładnikowymi azeotropami oraz takimi, które zawierają trzy, a nawet cztery składniki. Wszędzie obserwujemy część **AO**, odpowiadającą destylacji azeotropów trój- lub czteroskładnikowych oraz część destylacji prawie stycznych zeotropów utworzonych tym razem z odpowiednich azeotropów dwu- lub trójskładnikowych (część **OB**).

Na przykładzie układu: benzen, etanol, woda i odpowiednia frakcja benzyny, wykazał K. Zięborak podobieństwo krzywych destylacji oraz występowanie obszaru **OB**, którego część bliżej położona do punktu **O** ujawnia wyraźnie występowanie destylacji prawie stycznych zeotropów utworzonych z mieszaniny azeotropów o odpowiedniej liczbie składników.

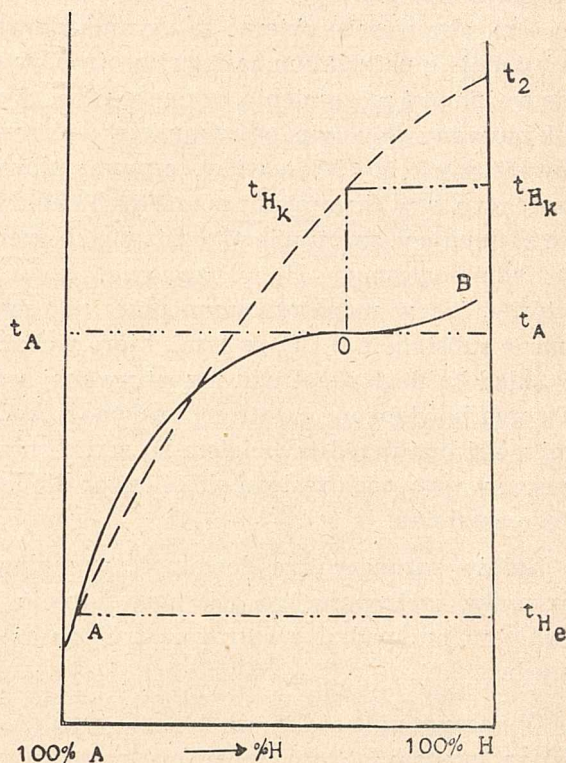
Opisana metoda daje nieocenione wskazówki, które następnie sprawdzić należy, posługując się kilkoma przykładami mieszanin dobrze zdefiniowanych i czystych substancji. O ile sprawdzenie potwierdzi wyniki osiągnięte poprzednio na mieszaninie homologów, ich izomerów i związków pokrewnych, uzyskujemy wyniki obejmujące od razu całą serię możliwych do otrzymania azeotropów, dwu, trój- lub nawet czteroskładnikowych.

Zaznaczyć należy, że w zależności od liczby poszczególnych składników w serii (**H**) obserwowane były charakterystyczne odchylenia krzywej destylacji **AOB** od postaci na rys. 7a. Mianowicie, po dodaniu czynnika **A** do mieszaniny (**H**) notowano dwukrotnie przecięcie się krzywych **AOB** i t_1 t_2 . Na rys. 8 przedstawiony jest właśnie taki przebieg destylacji. Przyszłe badania wykażą, czy słuszne jest tłumaczenie zjawisk występowaniem większych ilości pewnych przedstawicieli zawartych w mieszaninie (**H**).

4. Mieszaniny niemożliwe do rozdzielania za pomocą destylacji

Opierając się na materiale doświadczalnym, uzbieranym dotychczas, można wypowiedzieć uogólnienie, że złożone mieszaniny azeotropów i zeotropów, których destylacja doprowadza do otrzymania krzywych podobnych do krzywych **AOB** przedstawionych na rys. 7a, 7b i 7c, są niemożliwe do rozdzielania na proste składniki lub nawet na poszczególne azeotropy. Dotyczy to oczywiście tych odcinków krzywej, która leży

po obu stronach przegięcia krzywej destylacji (punktu **O** na krzywych **AOB** przedstawionych na wspomnianych trzech wykresach). Jak można wywnioskować z opisu zjawisk, dotyczy to zarówno destylacji układów utworzonych z azeotropów i zeotropów zawierających składnik **A** i odpowiednie substancje serii (**H**), jak też azeotropów dwu- trój- a nawet czteroskładnikowych, w których obok czynnika **A** i serii (**H**)



Rys. 8

występują towarzyszące czynniki azeotropujące np. **B** i **C** tak, jak to podane zostało w poprzednich częściach tego artykułu. Technolog musi zdawać sobie z tego sprawę, ilekroć ma przed sobą zagadnienie destylowania złożonych mieszanin.

5. Uwagi końcowe

Wyłożonego wyżej schematu tłumaczącego warunki, w jakich powstawać mogą azeotropy dwu- trój- i czteroskładnikowe, nie można nazwać jakąś teorią. Istota rzeczy polega na takim usystematyzowaniu materiału i takiej interpretacji wprowadzonych pojęć o zasięgach azeotro-

powych indywidualnych substancji i azeotropów oraz o stycznych azeotropach i zeotropach, że odpowiednie przedstawienie zachodzących stosunków na wykresie doprowadza do łatwego zorientowania się w istocie zachodzących zjawisk i stosunków w układach, które poprzednio były nie do wytłumaczenia i usystematyzowania.

To samo dotyczy rozróżniania czynników azeotropujących głównych i wtórnych. Nie chodzi tu o to, aby zawsze obierać za czynnik główny substancję o najniższym zasięgu azeotropowym, ale ważne jest zrozumienie, czym się różni czynnik nazwany głównym od czynników wtórnych, towarzyszących. Mianowicie, czynnik główny częściowo, a w skrajnych przypadkach całkowicie zastępuje w azeotropie przedstawiciela szeregu homologicznego H_1 . Przeciwnie czynniki wtórne, jak w rozpatrywanym przez nas schemacie substancje B i C, są tymi, które wchodzi w skład każdego azeotropu rozpatrywanej serii. Tworzą bowiem one azeotropy zarówno z A, jak też z każdym przedstawicielem H_1 serii H oczywiście w granicach zasięgu określonych dla każdego czynnika.

Należy zaznaczyć, że dowolność w wyborze czynnika azeotropującego głównego istnieje jedynie w przypadku azeotropów trójskładnikowych.

W naszym przypadku azeotropów typu (A, B, H) za czynnik główny może być uważany zarówno A jak i B. Jak wspomnieliśmy, dogodnie jest wówczas uważać za czynnik główny substancję posiadającą mniejszy zasięg azeotropowy; takim właśnie był czynnik A w naszych rozważaniach.

Gdy chodzi o azeotropy dwuskładnikowe, to oczywiście jedynym czynnikiem głównym może być tylko czynnik A, tworzący dwuskładnikowe azeotropy typu (A, H_1). W przypadku azeotropów czteroskładnikowych o wzorze ogólnym

(A, B, C, H_1) wyłącznie substancja A może być uważana za czynnik główny, niezależnie od tego, czy posiada mniejszy lub większy zasięg azeotropów od zasięgów substancji B i C.

Ważne jest to, że w rozpatrywanym schemacie każdy azeotrop jest organicznie związany z innymi tworzącymi wspólnie serię azeotropów utworzonych przez użyte czynniki, np. A, B i C oraz serię H homologów, ich izomerów i zazwyczaj substancji chemicznie pokrewnych. To odniesienie całości rozpatrywanych zjawisk zawsze do jakiejś serii homologów jest podstawą proponowanego usystematyzowania zjawisk. Jest ono konsekwentnym rozwinięciem myśli wypowiedzianych przed dwudziestoma laty, gdy była mowa po raz pierwszy o możliwości tworzenia azeotropów dwuskładnikowych przez jakiś czynnik A i szereg homologiczny.

Zestawienie wyników

Przedstawiono w ogólnych zarysach schemat klasyfikujący azeotropy tworzone przez czynniki azeotropujące A z serią homologów, ich izomerów i związków pokrewnych. Rozszerzono te rozumowania na azeotropy utworzone przez dwa czynniki A, B lub trzy A, B, C, tworzące ze sobą i z danym szeregiem homologicznym serie H azeotropów dwu- trój- i czteroskładnikowych.

Kwiecień, 1951

Warszawa

Literatura

1. W. Świętosławski, Roczniki Chem. **10**, 97 (1930)
2. J. R. Anderson, Ind. Eng. Chem., **37**, 541, (1945), ibid. **37**, 1052 (1945)
3. W. Świętosławski, Przemysł Chem. **26**, (III) 33 (1947).

Granice wszystkich nauk niewątpliwie są sztuczne; pozorne są ściany, które między nimi wznosimy codziennie. Niewątpliwie cała nauka ludzka jest jedną, j e d n ą nauką

Wł. Natanson.

Hydrolizaty białkowe do iniekcji

K. Raczyńska-Bojanowska, B. Jurecka, J. Hennig, M. Młodkowska-Iwaszkiewicz, K. Pniewska
I. Chmielewska, przy współpracy technicznej A. Chrzanowskiej, J. Jędrzejuk i A. Skwarka

Spśród szeregu preparatów białkowych stosowanych w terapii, hydrolizaty białkowe znajdują specjalne zastosowanie jako preparat odżywczy podany drogą pozajelitową przy niedoborach białkowych i po operacjach przy niemożności podania białka doustnie. Artykuł omawia wyniki analiz chemicznych i badań biologicznych hydrolizatu białkowego z pełnej krwi bydlęcej otrzymanego w Oddziale Biochemii Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie. Badania kliniczne stwierdziły dodatni wpływ otrzymanego hydrolizatu podanego dożylnie na przebieg rekonwalescencji pacjentów pooperacyjnych.

Белковые гидролизаты нашли особенное применение среди других белковых терапевтических препаратов в качестве питательного препарата подаваемого в послеоперационном периоде некишечным путем в случаях недостатка белка и невозможности подать его через рот. Рассмотрены результаты химических анализов и биологические исследования белкового гидролизата приготовленного из коровьей крови в Биохимическом Отделении Главного Института Промышленной Химии в Варшаве. Клиническими исследованиями подтверждено положительное влияние полученного гидролизата введенного в вену в послеоперационном периоде.

The therapeutic use of protein such as: albumin solutions, protein hydrolisates and amino-acid mixtures, including plasma and blood for transfusion is discussed. Protein hydrolisates are of great clinical value as a source of parenteral protein food, in correcting protein deficiency and in the case of operative trauma. The protein hydrolisate prepared in Biochemical Department of the Warsaw Central Institute of Chemical Research has been characterised both by the chemical analysis (tabl. I and II) and biological tests (diag. I and II). The clinical value of the hydrolisate has been established.

Niedostateczna ilość białka w diecie lub spożywanie białka niepełnowartościowego powoduje szereg głębokich zmian w ustroju żywym. Białko bowiem w przeciwieństwie do węglowodanów i tłuszczu, nie jest magazynowane, dlatego też naruszenie rezerwy białkowej w mięśniach i płynach ustrojowych zakłóca bardzo wiele procesów życiowych. Najczęstszymi symptomami są: wzmożenie wrażliwości na choroby zakaźne, obniżenie odporności na wstrząsy, niedokrwistość, obrzęki, powolne zrastanie się kości po złamaniach, osłabienie ruchu robaczkowego jelit itp. W praktyce klinicznej specjalną wagę posiada pozajelitowe dostarczenie organizmowi białka po operacjach przy dużych ubytkach tkanek, po skrwawieniach i ogólnie przy niemożności podania białka doustnie. Stwierdzono również korzystny wpływ zwiększenia dawki białka przy chorobach zakaźnych (gruźlicy).

Istnieje zasadniczo 5 typów preparatów białkowych, które są stosowane dla wyrównania gospodarki azotowej ustroju:

1. Krew konserwowana w zastępstwie bezpośredniej transfuzji krwi świeżej.
2. Plazma ludzka (konserwowana).
3. Preparaty albuminowe.

4. Hydrolizaty białkowe.

5. Mieszaniny czystych aminokwasów.

Stosowanie preparatów albuminowych znajduje się w stadium doświadczalnym. Wprowadzenie w terapii tego rodzaju preparatu białkowego ma za zadanie wyrównanie zmian w składzie osocza w przypadku hypoproteinemii t.j. niedosytu białka w ustroju. Charakterystyczne dla tego stanu organizmu jest znaczne zmniejszenie frakcji albuminowej osocza i zmniejszenie ilości γ globulin. Ilość α globulin pozostaje bez zmian, jednakże w związku z ogólnym obniżeniem objętości osocza procent ich wyraźnie wzrasta. Najnowsze analityczne badania składu hemoglobiny wykazały znaczne odchylenie przy niedokrwistości także i w globinie krwi. Celowość więc stosowania wyłącznie preparatu albuminowego wydaje się wątpliwa.

Plazma stosowana jest bardzo powszechnie w ostatnim dziesięcioleciu w przypadkach znacznej utraty przez organizm płynów ustrojowych, lub też w razie przenikania ich z naczyn do tkanek, co ma miejsce przy oparzeniach, zapaleniu płuc, zapaleniu otrzewnej itp. W przypadkach jednoczesnej utraty czerwono-

nych ciałek przy skrwawieniach i zabiegach operacyjnych konieczne jest zastosowanie transfuzji pełnej krwi. Natychmiastowe uzupełnienie utraconych płynów ustrojowych i przywrócenie normalnego układu ciśnień osmotycznych jest często jedynym sposobem utrzymania organizmu przy życiu. Natomiast w stanach chronicznych, przy których niezbędne jest podawanie pełnowartościowego białka przez dłuższy okres czasu, pozajelitowe zastosowanie plazmy nie jest możliwe ze względu na tworzące się przeciwciała i uczulenie organizmu na obce białko. Z powyższych powodów plazma nie może służyć jako preparat pokrywający dzienne zapotrzebowanie na białko chorych pooperacyjnych.

Podczas drugiej wojny światowej wprowadzono w terapii chirurgicznej jak również przy zwalczaniu niedoborów białkowych hydrolizaty białek. Podstawą tego rodzaju preparatów są białka o dużej wartości biologicznej: kazeina, krew i tkanki mięśni. Hydrolizaty zawierają 50—70% wolnych aminokwasów, pozostałe aminokwasy związane są w niskocząłonych peptydach i mogą być przy niewielkim udziale systemu enzymatycznego organizmu bezpośrednio zużywane do syntezy białka. Badania porównawcze wykazały, że organizm słaby o dużym niedoborze białkowym nie jest w możności przyjąć i wykorzystać niezbędnej dla niego zwiększonej dawki białka, nawet jeżeli jest ono tak bliskie dla ustroju jak plazma. Załedwie 50% plazmy podanej dożylnie jest wykorzystane, podczas gdy wykorzystanie hydrolizatów dochodzi do 90%. Poza tym hydrolizaty mogą być szybciej przyswojone przez ustrój niż plazma, ponieważ przechodzą prędzej z systemu krążenia do tkanek. Z tego samego powodu nie mogą jednak zastąpić plazmy lub krwi jako czynnik wyrównujący stratę płynów ustrojowych. Wyjątek stanowi preparat żelatynowy otrzymany w wyniku hydrolitycznego rozszczepienia żelatyny pod wpływem odpowiedniej temperatury i ciśnienia. Składa się on z wielocząłonych połączeń aminokwasów i wywiera pożądane ciśnienie osmotyczne, jest jednakże jeszcze w mniejszym stopniu wykorzystany aniżeli plazma. Wielocząłowe jednostki żelatyny są bowiem dla ustroju nieswoiste i zostają wydalone niezmienione. Ponadto żelatyna nie jest białkiem pełnowartościowym, nie może być więc stosowana jako preparat odżywczy dla organizmu w przeciwieństwie do hydrolizatów innych białek. Główne bowiem zastosowanie hydrolizatów polega na odżywieniu organizmu. Po zabiegach operacyjnych podawana jest krew dla wyrównania znacznych strat białka ustroju, a następnie hydrolizaty białkowe dożylnie w ciągu kilku dni od chwili, gdy możliwe jest już pokrywa-

nie zapotrzebowania białkowego drogą doustną.

Mieszanie czystych aminokwasów stosuje się w terapii w warunkach anologicznych jak hydrolizaty białkowe. Preparat ten jest jednak kosztowny i nadaje się raczej do doświadczzeń, mających na celu zbadanie metabolizmu poszczególnych aminokwasów. Obecność aminokwasów o nienaturalnej konfiguracji *d* stanowi bardzo niepożądaną właściwość preparatu. Poza tym brak peptydów wpływa na mniejszą przyswajalność aminokwasów i niższą tolerancję ustroju. W świetle ostatnich badań niskocząłowe peptydy są przyswajane przez organizm bez uprzedniego rozszczepienia na aminokwasy. Badania Fischera wykazały, że obecność peptydów jest niezbędna dla wzrostu kultur komórek i tkanek. Prawdopodobnie bowiem pewne typy połączeń w białku są specjalnie cenne dla ustroju. Tym należy tłumaczyć większą wartość biologiczną hydrolizatu w stosunku do mieszaniny czystych aminokwasów, jak również białka w zestawieniu z jego hydrolizatem, o ile organizm zdolny jest do pełnego przyswajania białka niehydrolizowanego.

Wartość hydrolizatu zależy zarówno od jakościowego jak ilościowego składu aminokwasów. Niezbędna jest obecność 10 aminokwasów egzogennych tj. tryptofanu, treoniny, metioniny, histydyny, fenyloalaniny, waliny, leucyny, izoleucyny, argininy, lizyny. Najnowsze prace wskazują również na konieczność uwzględnienia grupy aminokwasów endogennych przyspieszających wzrost. Prawdopodobnie aminokwasy te są wytwarzane przez ustrój ze zbyt małą szybkością, ponieważ podawanie ich wpływa dodatnio na wzrost i regenerację tkanek. Do grupy tej należy przede wszystkim cystyna. Ważna jest również jednoczesna obecność w hydrolizacie innych aminokwasów endogennych, gdyż chwilowy brak jednego z nich może być czynnikiem będącym w minimum przy syntezie białka. Dotychczasowe badania nie dają dostatecznych podstaw do ustalenia optymalnego procentowego składu aminokwasów w hydrolizatach, dlatego też lepiej jest podawać nie mieszaninę czystych aminokwasów lecz produkty hydrolizy pełnowartościowego białka.

Hydrolizaty białkowe stosowane być mogą doustnie jako preparaty suche lub skoncentrowane, względnie drogą pozajelitową w postaci roztworu wodnego 5—8% najczęściej łącznie z glukozą przy równoczesnym podaniu witamin.

Wartość preparatu doustnego zależy jednak wyłącznie od rodzaju białka i procentu jego hydrolizy, podczas gdy preparat pozajelitowy posiadać musi szereg właściwości pozwalających na wprowadzenie go bezpośrednio do krwioobiegu bez szkody dla organizmu:

1. Preparat winien być przede wszystkim absolutnie jałowy.
2. Hydrolizat nie może zawierać ciał pyrogennych, substancji podwyższających ciśnienie krwi i substancji alergicznych. Obecność ciał, pyrogennych i substancji podwyższających ciśnienie krwi może być związane z zakażeniem surowca lub też jest wynikiem działalności bakterii podczas hydrolizy, Surowiec więc powinien podlegać wstępnej kontroli, a hydrolizę należy przeprowadzić w warunkach uniemożliwiających zakażenie.
3. Bardzo ważnym zagadnieniem jest odpowiednie stężenie jonów wodorowych hydrolizatu, przy pH bowiem niższym od 6,5 obniża się znacznie zdolność wiązania CO_2 przez krew i zostaje naruszona rezerwa zasadowa krwi.
4. Hydrolizat nie może zawierać znacznej ilości chlorku sodu ze względu na konieczność zachowania równowagi ciśnień osmotycznych i ujemny wpływ na nerki. Z tego powodu ilość chlorku sodu decyduje o możliwości lub niemożliwości zastosowania danego hydrolizatu w pewnych typach schorzeń.
5. Skład hydrolizatu sam może być przyczyną zaburzeń w organizmie przy podaniu pozajelitowym. Tak np. stwierdzono, że aminokwasy dwuzasadowe wywołują wymioty po podaniu dożylnym. Dlatego też hydrolizat kazeinowy, zawierający znaczne ilości kwasu glutaminowego, jest mniej pożądanym jako preparat do iniekcji, niż hydrolizat krwi. Z drugiej strony znajduje większe zastosowanie jako preparat doustny ze względu na łatwość, z jaką kwas glutaminowy jest przekształcany w ustroju na inne aminokwasy endogenne.

W Oddziale Biochemii Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej opracowano metodę przygotowania hydrolizatów białkowych do wlewań dożylnych z pełnej krwi bydłowej. Badania biologiczne wykonane na królikach i psach wykazały nietoksyczność otrzymanych preparatów. Badania kliniczne prowadzone w II Klinice Chirurgicznej Akademii Med. w Warszawie wykazały dodatni wpływ hydrolizatu na przebieg rekonwalescencji pacjentów pooperacyjnych. Wyniki badań zostały złożone do druku w Polskim Tyg. Lek. oraz były referowane na Zjeździe Chirurgów w kwietniu 1951 r.

Hydrolizat otrzymany przez nas jest płynem przezroczystym bez zapachu, barwy jasno-żółtej, o smaku słonawo-gorzkim.

Zależnie od warunków hydrolizy uzyskano preparaty zawierające 5—10 g substancji azotowych w 100 ml roztworu. Ilość azotu aminowego wynosiła 60—82%. W celu ujednolinit-

nia składu przyjęto na razie za podstawę preparat zawierający w 100 ml płynu:

5,1	g	suchej masy
0,13	„	solii nieograniczonej
0,69	„	N ogólnego (met. Kjeldahla)
0,48	„	N aminowego (met. Van Slyke'a i met. Pope'a i Stevens'a).

Wartość przygotowanego przez nas preparatu i przydatność jego w terapii charakteryzuje tabl. I i II.

T a b l i c a I.

Zawartość aminokwasów egzogennych w hydrolizacie

Aminokwas	I l o ś ć			
	w 100 ml hydrolizatu	w przeliczeniu na suchą masę	w przeliczeniu na 16% azotu	w przeliczeniu na 13,95 % azotu
Fenylalanina	0.19	3.73%	4.55	3.85
Histydyna	0.20	3.92	4.78	4.05
Izoleucyna	0.08	1.57	1.87	1.63
Leucyna	0.60	11.76	14.00	12.15
Lizyna	0.30	5.88	7.00	6.07
Metionina	0.09	1.77	2.15	1.82
Treonina	0.20	3.92	4.78	4.05
Tryptofan	0.05	0.98	1.16	1.01
Walina	0.28	5.48	6.54	5.67

Oznaczenie fenyloalaniny met. Kappeller — Adler — Kuhn — Block. Boiling. The Determination of the Amino Acids. Burgess Publishing Co, Minneapolis, Minn. 1940.

Oznaczenie histydyny metodą własną będącą modyfikacją i połączeniem metody. K. Lang'a. Zeit. physiol. Chemie **222**, 3 (1933) i A. J. Macpherson'a Biochem. J. **36**, 59 (1942).

Oznaczenie izoleucyny met. R. J. Block, D. Boiling, A. A. Kondritzer. Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. **51**, 252 (1942).

Oznaczenie metioniny met. T. E. Mc Carthy i M. X. Sullivan'a J. Biol. Chem. **141**, 871 (1941).

Oznaczenie treoniny met. L. A. Shinn'e'a i B. H. Nicolet'a J. Biol. Chem. **138**, 91 (1941).

Oznaczenie tryptofanu lizyny, leucyny, waliny met. mikrobiologiczną wykonano w Dziale Higieny Żywnienia Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie.

Z powyższych danych wynika, że hydrolizat zawiera wszystkie aminokwasy egzogenne, przy czym większa część każdego z nich została uwolniana podczas hydrolizy.

Hydroliza oraz proces oczyszczania hydrolizatu był przeprowadzony w sposób gwarantujący zachowanie tryptofanu.

Ilość metioniny w hydrolizacie z krwi jest mniejsza niż w hydrolizacie kazeinowym w związku z niską zawartością tego aminokwasu w hemoglobinie krwi, natomiast ilość histydyny jest dwukrotnie większa.

Zestawienie ilości aminokwasów zawartych w 2 l hydrolizatu z zapotrzebowaniem dziennym organizmu wykazuje, że przygotowany przez nas hydrolizat jest pełnowartościowym preparatem białkowym.

T a b l. II

Aminokwas	Minimalne zapotrzebowanie dziennie w gramach wg Rose'a	Pożądane zapotrzebowanie dziennie w gramach	Ilość dostarczona przez 2 litry hydrolizatu podanego dożylnie w gramach
Fenylalanina	1.10	2.2	3.8
Histydyna	—	2.2	4.0
Izoleucyna	0.70	1.4	1.6
Leucyna	1.10	2.2	12.0
Lizyna	0.8	1.6	6.0
Metionina	1.10	2.2	1.8
Treonina	0.50	1.0	4.0
Tryptofan	0.25	0.5	1.0
Walina	0.80	1.6	5.2

Badania biologiczne

Badania biologiczne wykonano w Zakładzie Mikrobiologii i Serologii Wydziału Weterynaryjnego U.W. Kierownik prof. dr J Brill.

Dla sprawdzenia hydrolizatów na jałowość robiono posiew na agarze i bulionie z glukozą i obserwowano wzrost w ciągu 7-u dni.

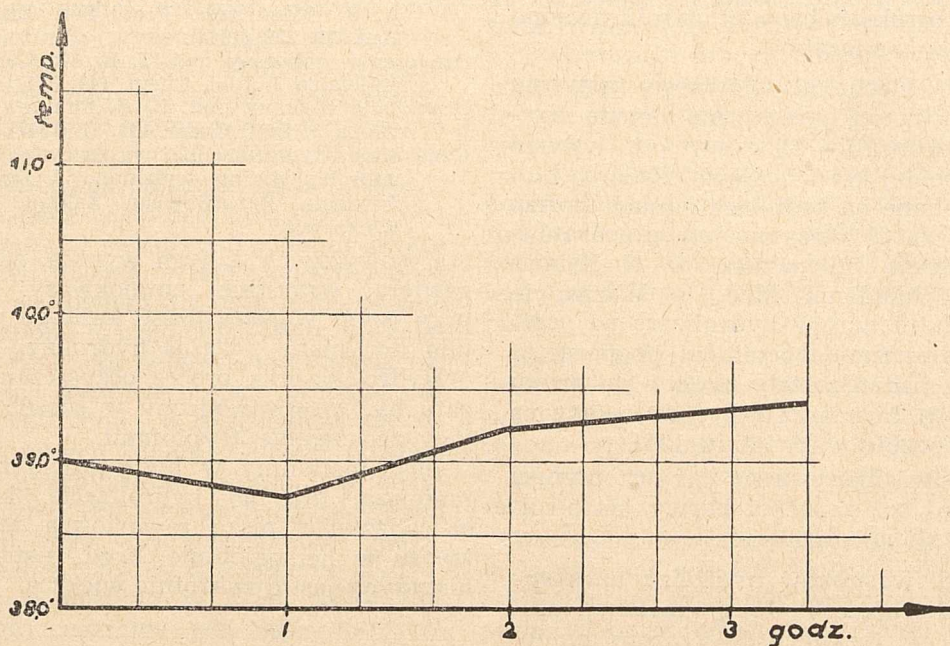
Wobec tego, że hydrolizaty są dobrą pożywką dla większości mikroorganizmów, otrzymanie nietoksycznego płynu było kwestią zasadniczą i przebadanie na obecność ciał pyrogennych musiało być przeprowadzone z wielką dokładnością.

Dla naszych badań biologicznych na toksyczność hydrolizatu przyjęto za podstawę normy i warunki podane w farmakopeji USP XIII.

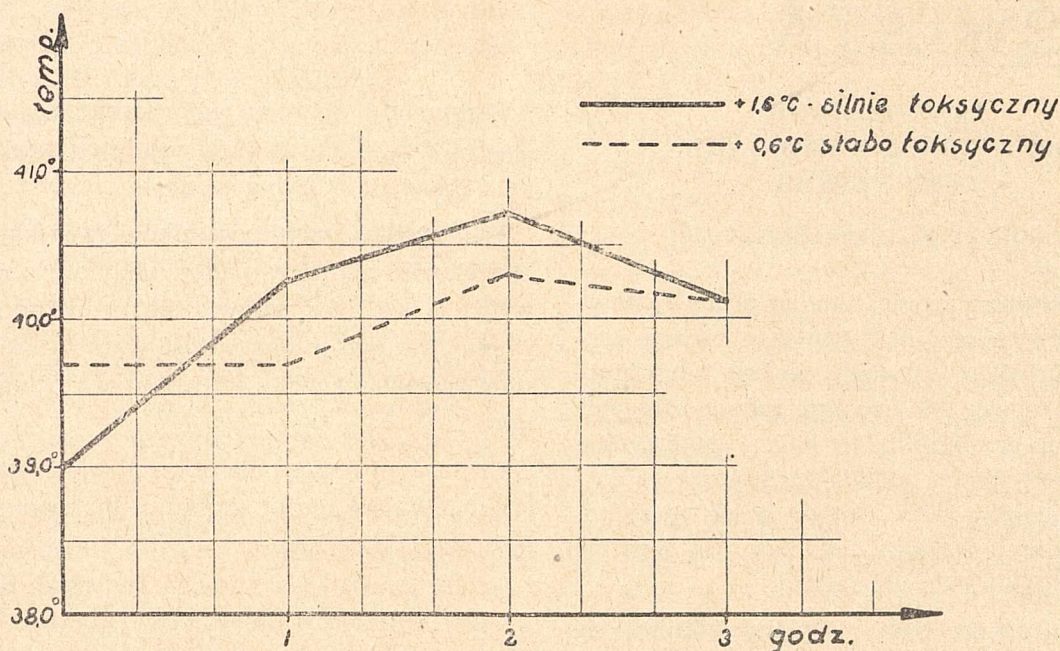
Do badań brano króliki zdrowe o wadze przeciętnie 2—3 kg (nigdy poniżej 1,5 kg) i takie, których temperatura ciała w warunkach normalnych wahała się od 38,9° do 39,8°C. Przed użyciem królików do doświadczeń mierzono im temperaturę przez 2—3 dni co dwie godziny, aby ustalić wielkość wahań dziennych dla każdego zwierzęcia. W ten sposób wyselekcjonowano króliki, wybierając te, których wahania nie przekraczały + 0,5°C i — 0,3°C (modyfikacja własna).

Dla zbadania hydrolizatu na toksyczność brano 3 króliki, które co najmniej na godzinę przed doświadczeniem nie dostawały jedzenia i pozostawały w pomieszczeniu, gdzie temperatura wahała się nie więcej jak $\pm 5^\circ\text{C}$.

Królika unieruchamiano na 15 minut przed podaniem badanego płynu, po czym mierzono początkową temperaturę i podawano płyn do-



Rys. 1



Rys. 2

żylnie w czasie nie dłuższym niż 15 minut w ilości 10 ml na 1 kg wagi ciała. Temperaturę ciała mierzono w odbytnicy co godzinę — trzykrotnie.

Ciała pyrogenne wywołują charakterystyczne podwyższenie temperatury, występujące po 30—45 minutach po podaniu dożylnym płynu toksycznego. Temperatura osiąga maximum po 2—3 godzinach i opada po 4—6 godzinach.

Co Tui podał definicję najmniejszej dawki pyrogennej (MPD). MPD jest to przypadająca na 1 kg wagi ciała zwierzęcia ilość ciał pyrogennych, która po podaniu dożylnym wywołuje w ciągu czterech godzin podwyższenie temperatury o $0,6^{\circ}\text{C}$. Dawka ta dla ciał pyrogennych, pochodzących z różnych bakterii wynosi od 0,01 do 0,1 μg na 1 kg wagi królika.

Ze względu na to, że hydrolizaty miały być podawane ludziom w ilości 1,5—2 litrów, w naszych badaniach uważano za toksyczny ten hydrolizat, który dawał bezwzględne podwyższenie temperatury o $0,6^{\circ}$ u 2 królików. Jeżeli jedno ze zwierząt wykazywało indywidualne podwyższenie temperatury, wówczas badano powtórnie płyn na 5 królikach i uważano go za nietoksyczny, jeżeli suma nadwyżek temperatury u wszystkich królików nie przekraczała $1,4^{\circ}\text{C}$.

Wykresy I i II obrazują średnie wahania temperatury u 3-ch królików w przypadku podania hydrolizatu nietoksycznego I i toksycznego II: a słabo toksyczny, b silnie toksyczny.

Króliki mogą być użyte po raz drugi do doświadczeń po upływie 48 godzin, gdyż ciała pyrogenne nie dają uczuleń.

Jeżeli króliki nie były brane do doświadczeń dłużej niż przez 2 tygodnie, ustalano na nowo wahanie temperatury w ciągu 2—3 dni.

Literatura

1. A. A. Albanese. The Amino Acid Requirements of Man. *Advances in Protein Chemistry*. III. str. 227 — 264. 1947.
2. J. B. Allison. *Advances in Protein Chemistry*. 1949.
3. H. O. J. Collier, K. Sheilla. *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **20**, 376, 1947.
4. Co Tui and Schrift. *J. Lab. Clin. Med.* **29**, 58. 1944.
5. G. M. Dyson, E. M. Bavin. Preparation of Protein Hydrolysates. *Chemistry and Industry* **12**, 215. 1950.
6. R. Elman. The Use of Protein and Protein Hydrolysates for Intravenous Alimentation. *Advances in Protein Chemistry*. III str. 269 — 291. 1947.
7. N. A. Fedorow. A new Blood-Albumin Substitute. *Am. Rev. Soviet. Med.* **4**, 243 — 9, 1947.
8. N. A. Filatow. Krowozamieniajuszczjeje raztwory i ich prigotowlenie i primienienie. Leningrad Narkomzdrav Z.S.R.R. Gos. Izd. Med. Lit. 1. 1944.
9. J. Manicki. Rola aminokwasów w zwalczaniu powikłań pooperacyjnych. *Polski Tygodnik Lekarski*, **4**, 852 i 955, 1949.
10. A. Neuberger. Metabolism of Proteins and Amino Acids. *Annual Review of Biochemistry*. 1949.
11. P. P. Swanson and H. E. Clark. The Metabolism of Protein and Amino Acids. *Annual Review of Biochemistry*. 1950.
12. D. W. Wylie, J. P. Todd., *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **21**, 240-52, 1948.

ZE ŚWIATA

ZASTOSOWANIE BEZWODNEGO AMONIAKU JAKO NAWOZU

Chimie et Industrie 62.26.(1949)

Od 1943 roku prowadzone są próby zastosowania bezwodnego amoniaku jako nawozu azotowego. Próby te wykazały, że bezwodny amoniak jako nawóz nie ustępuje innym nawozom azotowym, a niekiedy je nawet przewyższa. Stwierdzono, że dla pewnych roślin, szczególnie zaś dla bawełny i dla warzyw w ich początkowym stadium rozwoju, amoniak jest lepszym nawozem azotowym niż saletra.

Doprowadzenie NH_3 do gleby odbywa się przy pomocy specjalnego, zmontowanego na traktorze urządzenia, które niejako wstrzykuje amoniak do ziemi.

Amoniak ten zostaje natychmiast mocno zaadsorbowany, a następnie łatwo może być asymilowany przez rośliny.

Możliwość zastosowania bezwodnego amoniaku jako nawozu sztucznego miałyby również znaczenie gospodarcze: 1) ze względu na wysoką zawartość azotu (82,3%) zmniejszone zostają koszty transportu; 2) zaoszczędza się znaczne ilości energii, która normalnie zużywana jest na przeprowadzenie amoniaku w stałe nawozy sztuczne.

CHEMICZNE OZNACZANIE WODY

Bull. Soc. Chim. France, 1948; 1108

Niewielkie ilości wody zawarte w rozpuszczalnikach organicznych wytrącają PbO_2 z bezwodnego benzenowego roztworu octanu ołowowego. Jeśli badany rozpuszczalnik nie zawiera grup hydroksylowych, to powstający osad odwirowujemy i rozpuszczamy w rozpuszczalniku o następującym składzie:

50 ml	CH_3COOH
50 ml	27% NaOH
7,5 g	KJ
50 ml	H_2O

Otrzymany roztwór miareczkujemy 0,02-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, przy czym 1 ml roztworu tiosiarczanu odpowiada 0,36 mg wody.

W wypadku rozpuszczalników zawierających hydroksyle, np. w wypadku alkoholi, osad nie wydziela się, lecz pojawia się brunatne zmętnienie, którego intensywność wzrasta ze wzrostem zawartości wody w badanym rozpuszczalniku.

Czułość tej reakcji dla obu rodzajów rozpuszczalników jest mniej więcej jednakowa i wynosi około 1:200.000.

O. Ž. Sand

WSPÓŁPRACA EKONOMICZNA ZSRR I KRAJÓW DEMOKRACJI LUDOWYCH

Woprosy Ekonomiki (1950)

Współpraca ekonomiczna ZSRR i krajów demokracji ludowych stanowi nowy wyższy typ wzajemnych stosunków między krajami, które uwolniły się od władzy kapitalizmu.

Związek Radziecki jako zespół przodujących narodów, które zrzuciły imperialistyczne jarzmo, z honorem wypełnia wzięty na siebie obowiązek dopomagania narodom zahamowanym w rozwoju w drodze ku demokracji, ku socjalizmowi.

Szeroko zakrojoną współpracę ZSRR i krajów demokracji ludowych reguluje utworzona w styczniu 1949 r. Rada Wzajemnej Pomocy Gospodarczej („Sojuz Ekonomiczeskoj Wzaimopomosci”), do której na zasadzie równych praw weszły ZSRR, Polska, CSR, Węgry, Rumunia, Bułgaria, a cokolwiek później — Albania i NRD.

Monopol handlu wewnętrznego, który na podstawie bogatego doświadczenia ZSRR wprowadziły u siebie kraje demokracji ludowych, stanowi:

1. sposób maksymalnego współdziałania i pobudzania rozwoju socjalistycznych sił wytwórczych tych krajów,

2. ochronę planowej gospodarki tych krajów od przenikania i zgubnych wpływów imperialistycznego kapitalizmu,
3. sposób wzmocnienia planowych więzów ekonomicznych ze wszystkimi krajami obozu socjalizmu.

Siłę napędową socjalistycznego podziału pracy stanowi wzajemne zaufanie polityczne współpracujących narodów i dlatego jego charakterystycznymi cechami są: koleżeńska pomoc wzajemna i braterska współpraca. Współpraca ta rozwija się tutaj nie samorzutnie, żywiłowo, jak w ustroju kapitalistycznym, lecz planowo.

Socjalistyczny charakter podziału pracy pozwala każdemu z krajów demokracji ludowych budować przemysł zgodnie z ostatnimi zdobyczami techniki, organizować różnorakie masowe i seryjne produkcje, wprowadzać normalizację i standaryzację oraz obniżenie kosztów produkcji, urabiać na terenach zakładów kadry wysoce wykwalifikowanych pracowników, rozmieszczać zakłady przemysłowe po całym kraju zgodnie z interesami gospodarki narodowej, dążyć do wszechstronnej ekonomii, zarówno w surowcach jak i w rezerwach ludzkich, a także do maksymalnego rozwoju produkcyjnych sił socjalistycznych. ZSRR dopomaga krajom demokracji ludowych w rozwiązaniu tych wszystkich praktycznych zadań uprzemysłowienia. Zasadniczą różnicę między eksportem ZSRR do krajów wschodniej Europy, a eksportem USA do krajów zmarshallizowanych stanowi to, że ten ostatni ma wybitnie kolonizatorski charakter i wywołuje w krajach, do których jest skierowany, ograniczenie lub likwidację licznych gałęzi przemysłowych. Przeważającą część dostaw ZSRR dla krajów demokracji ludowych stanowią instalacje dla nowych zakładów wytwórczych i cenne surowce przemysłowe.

W r. 1950 kraje demokracji ludowych za otrzymane z ZSRR instalacje przemysłowe, traktory, maszyny rolnicze, samochody, żelazne i kolorowe metale, rudę żelazną i manganową, produkty naftowe, bawełnę, chemikalia i inne niezbędne dla nich artykuły dostarczały wzajemnie na zasadzie umów handlowych: węgiel, metale, cement, tabor kolejowy, tkaniny, cukier, produkty mięsne i inne.

Wspomniane umowy handlowe zawarte są na uczciwych zasadach, które wykluczają wymia-

nę nieekwiwalentną i nierównocenną, tak charakterystyczną dla handlu międzynarodowego krajów kapitalistycznych.

Wybitny wzrost udziału krajów demokracji ludowych w ogólnym obrocie handlowym ZSRR zaznaczył się w r. 1949 i wyniósł ca $\frac{2}{3}$ tego obrotu. W r. 1950 obrót towarowy ZSRR z Rumunią wzrósł w porównaniu do r. 1949 o więcej niż 30%, z Bułgarią — o powyżej 20%, z Węgrami — o więcej niż 20%. Dalszy znaczny wzrost obrotów towarowych obserwujemy pomiędzy ZSRR a Polską i Czechosłowacją w wyniku zawartych w r. 1950 umów handlowych. Średni towarowy obrót roczny ZSRR i Czechosłowacji w latach 1951 — 55 przekroczy o więcej niż 50% średni obrót za okres 1948 — 50. Średni obrót towarowy ZSRR i Polski w następnych 8 latach (1951 — 58) przewyższy średnią z lat 1948 — 50 o 60% z górą.

Ścisła współpraca ZSRR dopomaga również w zacieśnieniu wzajemnych związków ekonomicznych pomiędzy krajami demokracji ludowych, przyczyniając się do stałego wzrostu wymiany handlowej między nimi. Np. obrót Polski z Czechosłowacją w r. 1949 przewyższył o 536% poziom z r. 1947, a w r. 1950 wzrósł o dalsze 25%. Przed drugą wojną światową udział Polski stanowił w imporcie Węgier 1,5%, w eksporcie Węgier — 1%, w imporcie Rumunii — 1%, w eksporcie Rumunii — 1,2%. Po drugiej wojnie światowej nastąpiło znaczne wzmoczenie obrotów handlowych między Polską a tymi krajami.

W r. 1949 obrót między Polską a Węgrami wzrósł trzykrotnie w stosunku do r. 1948, a w r. 1950 wzmógł się jeszcze o ca 135%. Handel Polski z Rumunią był w r. 1949 dziewięciokrotnie wyższy niż w r. 1945, a w r. 1950 wzrósł jeszcze o dalsze ca 52%. Obrót towarowy między Polską a Bułgarią w r. 1950 przekroczył poziom z r. 1946 o więcej niż 60%. Polska i Albania podpisały w styczniu 1950 r. pierwszy w swej historii układ handlowy, który (uzupełniony po 10 miesiącach dodatkową umową) przyczyni się do dalszego wzmocnienia wymiany handlowej między obu tymi krajami. Obrót towarowy Czechosłowacji w r. 1949 wzrósł w stosunku do r. 1947: z Rumunią o 619%, z Węgrami — o 223%, z Bułgarią o 123%, z Albanią — 35-ciokrotnie.

Oparciem dla krajów demokracji ludowych jest kredytowo - finansowa pomoc ZSRR. Istota, charakter i przeznaczenie pożyczek i kredytów Radzieckich, mających na celu okazanie pomocy materialnej krajom, które wstąpiły na drogę budowy socjalizmu, odróżniają je zasadniczo od pożyczek udzielanych przez kraje kapitalistyczne. Finansowa pomoc ZSRR przyczynia się do wzmocnienia samodzielności i niezależności krajów, które ją otrzymują. W szczególności Polska otrzymała w styczniu 1948 kredyt w wysokości 1.800 milionów rubli, a w lecie 1950 nowy kredyt 400 milionów rubli, które to kredyty dały nam realne możliwości w dążeniu do uprzemysłowienia kraju.

Dalszą formę współpracy ZSRR i krajów demokracji ludowych stanowi wzajemna pomoc techniczna, naukowa, wreszcie w ostatnich latach wyjątkowo szerokiego rozmachu nabrało udzielanie przez ZSRR najcenniejszych do-

świadczeń stachanowskich pracownikom z krajów demokracji ludowych.

Rok 1950 zaznaczył się w krajach demokracji ludowych dalszym poważnym wzrostem ogólnej produkcji przemysłowej w stosunku do r. 1949, a mianowicie:

w Czechosłowacji o 16,5%
 „ Bułgarii „ 23,3%
 „ Polsce „ 31,0%

a wg prowizorycznych danych:

w Rumunii o 38%
 na Węgrzech „ 39%
 w Albanii „ 34%

Przekroczywszy dawno poziom przedwojenny kraje demokracji ludowych dzięki bezinteresownej pomocy ZSRR, w ścisłej współpracy między sobą, pomyślnie kroczą na drodze do budowy socjalizmu, służąc jednocześnie sprawie pokoju światowego.

KRONIKA

O WYNALEZCZOŚCI PRACOWNICZEJ W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM

W dniu 29 marca br. w Zakładach Przemysłu Fosforowego we Wrocławiu odbyła się narada racjonalizatorów z naukowcami. Celem narady było rozważenie kilku poważnych projektów racjonalizatorskich i autorytatywne stwierdzenie ich przydatności.

Z ramienia Politechniki Wrocławskiej wzięło udział w naradzie 4-ch naukowców z andiunktem inż. J. Schroederem na czele.

Narada wykazała celowość, a nawet konieczność jak najściślejszej współpracy Klubów Techniki i Racjonalizacji z naukowcami.

Z ważniejszych zagadnień omawiano — wykorzystanie odpadowej krzemionki koloidalnej i suszenie krzemofluorku sodu promieniami podczerwonymi.

Ożywiona dyskusja dała członkom K. T. i R. tematy do opracowania wielu projektów.

W I-ym kwartale 1951 r. ruch wynalazczości pracowniczej przedstawia się następująco:

Miesiąc	Ilość projektów zgłoszonych przez				Razem	z czego			Korzyści w zast. projekt. w stosunku rocznym
	zespół prac.	robotn. indyw.	prac. inż. techn.	pracow. innych		Nagrodzon.	Oddalony	pozost. w załatw.	
Styczeń	74	118	69	47	308	82	43	183	725.837
Luty	65	142	106	26	339	67	52	220	2.677.200
Marzec	61	160	223	55	399	78	48	273	4.296.837
Razem :	200	420	398	128	1.046	227	143	676	7.699.874

Do ciekawszych projektów z I-go kwartału br. należy zaliczyć:

- 1) Ob. Zielińskiego Stefana — ślusarza z Zakładów Przemysłu Gumowego „Piastów“. Zastosowania cyrkla z nożem do cięcia uszczelki gumowych na tokarni automatycznej.
- 2) Ob. Machajskiego Maksymiliana — ślusarza z Zakładów Przemysłu Azotowego „Chorzów“. Uproszczenie operacji przy obróbce płyt chłodzących przy elektrodach karbidowych.
- 3) Ob. Jana Józefa — kierownika magazynu z Zakładów Przemysłu Azotowego „Chorzów“. Zmechanizowanie opróżniania cystern z olejami.
- 4) Ob. Gabera Konrada — ślusarza z Zakładów Przemysłu Azotowego „Chorzów“. Zastosowanie pierścieni ochronnych do łamacza młotowego azotniaku.
- 5) Ob. Kowalskiego Zbigniewa — pracownika umysłowego ze Zj. Z. Przem. Gazów Technicznych. Zastosowanie nowej masy oczyszczającej acetylen.
- 6) Ob. Ob. Rzeczkowskiego Wacława — elektryka i inż. Witka Zygmunta, pracowników Warszawskich Zakładów Papierniczych w Jeziornie. Wykorzystanie mocy generatora do wysokości nominalnej.

W dniu 7 maja b.r. w lokalu Centr. Zarządu Przem. Syntezy Chemicznej odbyła się odprawa kierowników Sekcji Wynalazczości Pracowniczej jednostek bezpośrednio nadzorowanych przez M. P. Chem. zwołana przez Departament Techniki.

Odprawa miała na celu zapoznanie ze zmianami przy wynagradzaniu twórców pracowniczych wynalazków, udoskonalień techn. i usprawnień jakie wprowadza Uchwała Rady Ministrów Nr 219 z dnia 14 kwietnia 1951 r. oraz ujednolicenie pracy w komórkach wynalazczości we wszystkich jednostkach resortu M. P. Chem.

Zasadniczą zmianą korzystną dla racjonalizatora, jaką wprowadza Uchwała Rady Ministrów Nr 291 z dnia 14 kwietnia 1951 r. jest to, że autor pomysłu otrzymuje wynagrodzenie wyliczone z korzyści ekonomicznych wynikających z wykorzystania we wszystkich zakładach, w których pomysł znajdzie zastosowanie.

W § 8 omawianej Uchwały znajduje się tabela pozwalająca bez skomplikowanych obliczeń matematycznych ustalić wysokość wynagrodzenia za wynalazki, udoskonalenia techniczne i usprawnienia pracownicze.

T a b e l a

do obliczania wynagrodzenia za pracownicze wynalazki, udoskonalenia techniczne i usprawnienia

Oszczędność roczna w złotych	Wysokość wynagrodzenia (w procentach od oszczędności)					
	za wynalazek		za udoskonalenie techniczne		za usprawnienie	
	w I-szym zakł. pracy	w następnych zakł. pracy	w I-szym zakł. pracy	w następnych zakł. pracy	w I-szym zakł. pracy	w następnych zakł. pracy
do 1.000 zł	35% jednak nie mniej niż 200 zł	20%	25% jednak nie mniej niż 200 zł	15%	15% jednak nie mniej niż 200 zł	10%
1.000 — 5.000	20% + 150 zł	15% + 50 zł	15% + 100 zł	10% + 50 zł	10% + 50 zł	7% + 30 zł
5.000 — 10.000	15% + 400 zł	10% + 250 zł	10% + 350 zł	7% + 200 zł	5% + 300 zł	3% + 230 zł
10.000 — 50.000	10% + 900 zł	6% + 650 zł	5% + 350 zł	3% + 600 zł	2,5% + 550 zł	1,5% + 300 zł
50.000 — 100.000	7% + 400 zł	5% + 1150 zł	3% + 1850 zł	2,5% + 850 zł	1,5% + 1050 zł	1% + 630 zł
100.000 — 250.000	5% + 4400 zł	3% + 3150 zł	2,5% + 2350 zł	1,5% + 1850 zł	1,25% + 1300 zł	0,75% + 880 zł
250.000 — 500.000	4% + 6900 zł	2% + 5650 zł	2% + 3600 zł	1% + 3100 zł	1% + 1925 zł	0,5% + 1505 zł
300.000 — 1.000.000	3% + 11900 zł	1% + 10650 zł	1,5% + 6100 zł	0,5% + 5600 zł	0,75% + 3176 zł	0,25% + 2755 zł
ponad 1.000.000	2% + 21900 zł	0,5% + 15650 zł	1% + 11000 zł	0,25% + 8100 zł	0,5% + 5675 zł	0,1% + 4255 zł
	ale nie więcej niż 200.000 zł (łącznie)		ale nie więcej niż 100.000 zł (łącznie)		ale nie więcej niż 50.000 zł (łącznie)	

Wszystkie umiejętności dopiero przez praktyczne ich zaaplikowanie do rozmaitych potrzeb ludzkich rzeczywisty pożytek przynoszą, a samą tylko teorią nie są użyteczne

(St. Staszic)

Polskie Normy

Sprzeciwy należy kierować do Zakładu Chemii PKN, Warszawa, Al. Stalina 7, do dnia 1.VIII.1951.

NAWOZY SZTUCZNE

POBIERANIE PRÓBEK I PRZYGOTOWANIE ŚREDNIEJ PRÓBKII LABORATORYJNEJ

NAWOZY SYPKIE

P N
C-87000
Projekt

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są sposoby pobierania próbek i przygotowania średniej próbki laboratoryjnej dla nawozów sztucznych sypkich z wyjątkiem tych, dla których normy przedmiotowe przewidują inne sposoby.

1.2. Normy związane.

Chemiczne badania i próby. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej.

Wytyczne dla produktów sypkich.

Chemiczne badania i próby. Pobieranie próbek i przytorneyej. Wytyczne ogólne.

Chemiczne badania i próby. Przyrządy do pobierania próbek. Zgłębniki do produktów sypkich.

P N
C-04506
C-04507
C-60010

2. POBIERANIE PRÓBEK

2.1. Wytyczne ogólne. Stosować PN/C-04507 i PN/C-04506

2.2. Wielkość partii. Partia nie powinna przekraczać 200 ton.

2.3. Wielkość próbki ogólnej. Próbka ogólna powinna wynosić nie mniej niż 2 kg.

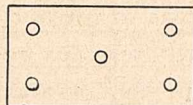
2.4. Pobieranie próbek produktu nieopakowanego

4.1. Pobieranie próbek ze składów. Próbki ze składów należy pobierać wg PN/C-04506, przy czym jeżeli w miejscu pobierania próbek są zainstalowane mechaniczne urządzenia załadunkowe lub wyładunkowe odzrucające automatycznie próbki, należy je pobierać bezpośrednio z tych urządzeń.

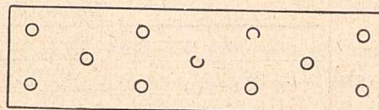
2.4.2. Pobieranie próbek z wagonów. Próbki należy pobierać z każdego wagonu, z miejsc wyznaczonych: dla wagonów dwuosioowych według schematu „pojedynczej koperty“ rys. 1, dla wagonów czteroosioowych według schematu „potrójnej koperty“ rys. 2.

Odległości pomiędzy miejscami pobierania próbek powinny wynosić od 1,5 do 2 m.

Próbki należy pobierać zgłębnikiem 5 PN/C-60010 przez zagłębianie go na całą grubość warstwy produktu.



Rys. 1.



Rys. 2.

2.5. Pobieranie próbek produktu w opakowaniach.

2.5.1. Wybór jednostek opakowania do pobierania próbek. Z partii przedstawionej do odbioru należy wybrać losowo następujące ilości opakowań jednostkowych:

Z partii: do 3 opakowań — wszystkie opakowania,

„ „ 10 „ — co drugie opakowanie (najmniej 3),

„ „ 100 „ — co dziesiąte opakowanie (najmniej 5),

„ powyżej 100 opakowań — co dwudzieste opakowanie (najmniej 10).

2.5.2. Pobieranie próbek z poszczególnych opakowań jednostkowych wybranych według punktu 2.5.1. należy wykonać według PN/C-04506, przy czym zgłębnik należy zagłębiać co najmniej do ¼ głębokości warstwy produktu.

3. PRZYGOTOWANIE ŚREDNIEJ PRÓBKII LABORATORYJNEJ

3.1. Sposób przygotowania średniej próbki laboratoryjnej. Średnią próbkę laboratoryjną należy przygotować według PN/C-04506.

3.2. Wielkość średniej próbki laboratoryjnej — 1 kg, jeżeli norma przedmiotowa nie stanowi inaczej.

3.3. Pakowanie, napisy na opakowaniach i przeznaczenie średniej próbki laboratoryjnej określa PN/C-04507 z tym, że przy średniej próbce laboratoryjnej, przygotowanej z próbek pobranych z kilku wagonów, mogą być na etykiecie — zamiast numeru partii — wymienione numery wagonów, z których próbki zostały pobrane.

3.4. Przechowywanie średniej próbki laboratoryjnej. Średnią próbkę laboratoryjną należy przechowywać przez okres trzech miesięcy, jeśli norma przedmiotowa nie przewiduje inaczej.

KONIEC

Kronika zagraniczna

Znany fizykochemik rosyjski W. A. Kistiakowski ukończył w roku bieżącym 85 lat, a w dziedzinie chemii fizycznej pracuje 50 lat. Uczony ten rozpoczął pracę naukowo-badawczą jeszcze w latach 1891—97 odkryciem istnienia kompleksowych kationów, stwierdzeniem występowania pasywności magnezu i oryginalną teoretyczną podbudową przemian chemicznych w roztworach.



W okresie późniejszym zajmuje się zagadnieniem kapilarnych własności cieczy, badaniami w dziedzinie chemii koloidów, fotochemią, ustala zależności prężności pary od ciśnienia w pobliżu temperatury wrzenia.

Wszystkie te prace są bardzo cennym wkładem do nauki.

Należy jednak stwierdzić, że najbardziej interesował się Kistiakowski zjawiskami motoelektrycznymi, zagadnieniem korozji metali i walki z nią. Prace Kistiakowskiego w tej dziedzinie są najbardziej znane.

Powstawanie cienkich błonek ochronnych na powierzchni metali pod działaniem różnych czynników chroni głębsze warstwy metali przed korodującym działaniem tegoż czynnika. Koncepcja ta dała podstawy do powstania teorii „błonkowej” korozji metali, która daje możliwości poznania istoty tego skomplikowanego zjawiska i wytycza kierunek dalszych badań w tej dziedzinie. Za pomocą tejże błonkowej teorii korozji metali, która przyjmuje istnienie błonek ochronnych między metalem i otaczającym środowiskiem, wyjaśnia Kistiakowski zmianą po-

cjałów w zamkniętym ogniwie galwanicznym przy przesunięciach metalowych elektrod w stosunku do roztworu elektrolitu.

Zjawiska te nazywa motoelektrycznymi, odrzuca przy tym jako ich przyczynę zmianę stężenia jonów elektrolitów lub zmian potencjału kinetycznego, uważając, że są one skutkiem zmian błon (utrwalenie lub naruszenie) na granicy metalu i elektrolitu pod działaniem utleniacza, lub substancji, która powoduje utrwalenie błonki.

Badania metali w różnych środowiskach i temperaturach potwierdziły istnienie związku między rodzajem i wielkością zjawisk motoelektrycznych i trwałością błonek ochronnych metali.

Następnym etapem w pracach nad korozją metali było uzależnienie jej intensywności w różnych warunkach od wielkości i rodzaju zjawisk motoelektrycznych.

Prace Kistiakowskiego pozwoliły rozbudować dalsze teorie w tej dziedzinie i również znalazły zastosowanie w praktyce, jak np. opracowanie nowej metody usuwania rdzy z żelaza i jego fosfatyzacja za pomocą wodnych ekstraktów zwykłego superfosfatu.

Przez Kistiakowskiego, a również w pracach prowadzonych pod jego kierownictwem zostały zbadane mechanizm i warunki regulowania procesów elektrolitycznego wydzielania metali, co ma duże znaczenie w technice.

Kistiakowski wprowadził ogólnie obecnie przyjęte pojęcie elektrokryształizacji, które podkreśla znaczenie czynników kryształizacyjnych w tych procesach.

Zbadanie procesów elektrokryształizacji za pomocą metod rentgenograficznych i elektronograficznych stwarza duże możliwości techniczne i pozwala np. opracować sposoby otrzymywania różnych osadów katodowych od sproszkowanych do ścisłych, nieporowatych i połyskujących.

Poza działalnością ściśle naukową należy podkreślić znaczenie pracy pedagogicznej tego uczonego. Działalność pedagogiczną rozpoczął w roku 1897 na Uniwersytecie w Petersburgu i w ciągu całego okresu swej pracy wychował setki metalurgów i chemików.

W roku 1916 wydaje pierwszy w Rosji podręcznik elektrochemii nawskroś oryginalny oparty na nowych metodach naukowych.

Uczony ten jest założycielem Elektrochemicznego Laboratorium i Elektrochemicznego Instytutu Koloidów, w których wraz ze swoimi uczniami prowadzi prace badawcze nad korozją metali.

Poza tym organizuje zjazdy i narady przy Akademii Nauk w sprawach korozji i walki z nią.

Za swoje zasługi na polu naukowym zostaje Kistiakowski od roku 1925 mianowany członkiem korespondentem, a od roku 1929 — członkiem rzeczywistym Akademii Nauk i dwukrotnie nagrodzony orderem Lenina.

W chwili obecnej prowadzi nadal prace w dziedzinie zjawisk motoelektrycznych i mimo podeszłego wieku jest dla swoich uczniów wzorem uczonego pełnego samozaparcia w pracy naukowej.

* * *

Wiosenne Targi Lipskie, mające za sobą stuletnią tradycję, dały i w tym roku przegląd uspołecznionej produkcji NRD i wykazały, że w poszczególnych gałęziach przemysłu przekroczono już poziom przedwojenny i uniezależniono się od importu. Udział w Targach ZSRR i krajów demokracji ludowych, a także — po raz pierwszy — Chińskiej Republiki Ludowej, Korei i Albanii uczyniły z wystawy prawdziwe święto pokoju, przyjaźni i zrozumienia między narodami. Specjalnie bogato reprezentowany był przemysł tworzyw sztucznych i mas plastycznych. Zaciekawienie wzbudzał „Decelith-H“ — tworzywo polichlorowinyłowe o tak korzystnych własnościach fizycznych, że nadaje się doskonale do obróbki mechanicznej i może z powodzeniem zastępować deficytowe metale kolorowe. W dziale ochrony roślin fabryka w Chemnitz wystawiła swoje insektycydy kontaktowe, które zachowują własności owadobójcze w ciągu lat. Pokazano również szereg preparatów do konserwacji drewna.

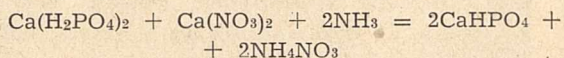
Laboratorium Zakładów Nawozowych w Rüdersdorf opracowało rozpuszczalny w kwasie cytrynowym fosforowy nawóz „Mg-Phosphat“, obojętny pod względem fizjologicznym i chemicznym, odporny na działanie wilgoci i nieograniczenie trwały w składowaniu. Z racji swej neutralności daje się mieszać ze wszystkimi innymi nawozami. Po raz pierwszy w NRD wyprodukowano tunelowe aparaty do suszenia podczerwienią. Narazie są one wyrabiane tylko w mniejszych rozmiarach do suszenia drobnych części emaliowanych. Z przyrządów pomiarowych obok pH-metrów na wymienienie zasługują aparaty do analizy jakościowej i ilościowej przy pomocy pomiaru potencjału elektrochemicznego (miareczkowanie i pomiar pH), aparaty do ogrzewania przy pomocy prądów wysokiej częstotliwości (dla przemysłu tworzyw sztucznych) oraz generatory ultradźwięków dla celów przemysłowych. „Nagema“ w Meissen wystawiła aparaty rozpylająco-suszające nadające się do suszenia osadów w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym i spożywczym. Aparaty te są dostarczane w różnych wielkościach dla odparowywania od 3 do 2 500 kg wody w ciągu godziny. Poza wirówkami dostosowanymi do celów bakteriologicznych, przyrządami do badania wytrzymałości tworzyw, uwagę zwracała maszyna papiernicza wyprodukowana przez drezdeńskie zakłady, która posiada tę zaletę, że nadaje się bezpośrednio do przeróbki makulatury. Obok znanych dotąd lepkościomierzy Höpplera pokazano nowy „Reo-wiskozymetr“ o znaczenie wyższej dokładności i o trzykrotnie większym zasięgu pomiaru. W NRD produkowany jest bogaty asortyment przyrządów i urządzeń laboratoryjnych: wagi analityczne o wysokiej czułości, pompy wysokopróżniowe, nowoczesne detale aparatów laboratoryjnych, najnowsze urządzenia oświetleniowe. Specjalnym powodzeniem cieszyły się ogrzewane prądem elektrycznym: inkubatory bakteriologiczne, suszarki, kąpiele wodne i piaskowe itp. Ostatnio wyprodukowano również w

NRD kwasoodporną masę bitumiczną, którą dotychczas trzeba było sprowadzać z Zachodnich Niemiec. Nowość stanowiły również odporne na korozję i wytrzymujące dobrze wstrząsy wykładziny do kotłów dla transportu kwasów i ługów. Przemysł farb i lakierów był również na Targach bogato reprezentowany. Specjalnie zwracały uwagę przeciwkorozyjne farby „Syoflex“, jak również farby odporne na wpływy atmosferyczne i szybko schnące lakiery.

* * *

W Anglii prowadzone są badania nad zastąpieniem kwasu siarkowego przez azotowy w normalnym procesie otrzymywania superfosfatu. Niekorzystnie działa powstający przy reakcji higroskopijny azotan wapnia. Ostatnio udało się otrzymać granulowany produkt o pożądanych własnościach fizycznych, o składzie: całkowita ilość P_2O_5 — 15,4%, rozpuszczalny w kwasie cytrynowym P_2O_5 — 12,7%, zawartość azotu 12,7%, zawartość wody — 2,0%. Mielony fosforyt mieszany jest z roztworem 50% kwasu azotowego (w stosunku cokolwiek niższym od teoretycznego) w naczyniach ze stali odpornej na korozję. W tym stadium zachodzi reakcja: $Ca_3(PO_4)_2 + 4HNO_3 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2Ca(NO_3)_2$

Niepożądany higroskopijny azotan wapnia usuwany jest przy pomocy amoniaku i siarczanu amonu:



oraz $Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 = CaSO_4 + 2NH_4NO_3$

Po wysuszeniu produkt tworzy trwałe granulki o pożądanych własnościach. W roku bieżącym mają być przeprowadzone próby w terenie z nowym nawozem oraz buduje się fabrykę eksperymentalną w Billingham.

* * *

Czechosłowacki przemysł szklarski zdołał przezwyciężyć powojenne trudności produkcyjne. Specjalną uwagę zwrócono na produkcję wszelkiego rodzaju szkła laboratoryjnego, szkła do celów lekarskich i przemysłowych. Dużo mniej wagi przywiązuje się do produkcji szkła w płytach (taflowego). Szkło czechosłowackie cieszy się powodzeniem na rynkach zagranicznych. W budowie jest fabryka, mająca produkować szkło do celów przemysłowych.

* * *

Stwierdzono, że bombardowanie elektronowe sterylizuje mięso, ryby, jarzyny, owoce i produkty mleczarskie nie niszcząc enzymów. Produkty żywnościowe poddawane temu procesowi w specjalnym aparacie (capacitron) zachowują świeżość w ciągu 4 lat bez chłodzi. Ultra szybkie elektrony mogą być również stosowane do sterylizacji produktów farmaceutycznych.

PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII

Opracowany przez
OŚRODEK DOKUMENTACJI GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK II

WARSZAWA, CZERWIEC 1951

NR 6

Przegląd Bibliograficzny Chemii ujęto w następujące grupy:

- I. Chemia Fizyczna, Elektrochemia, Kataliza
- II. Chemia Nieorganiczna
- III. Chemia Organiczna
- IV. Chemia Analityczna
- V. Chemia Biologiczna
- VI. Technologia Nieorganiczna
 - A) Kwasy, Zasady, Sole, Chemikalia.
 - B) Nawozy sztuczne
 - C) Woda
 - D) Szkło, Emalie, Mat. Ogniotrw., Cement itp.
- VII. Technologia Organiczna
 - A) Paliwa Naturalne i Syntetyczne, Smary
 - B) Przerób Produktów Suche Destylacji
 - C) Masy Plastyczne, Guma
 - D) Półprodukty i Barwniki
 - E) Materiały Wybuchowe
 - F) Farby i Lakier
 - G) Tłuszcze, Oleje, Woski i Detergenty
 - H) Środki lecznicze
 - I) Agrochemia
 - J) Fermentacja, Środki Spożywcze
- VIII. Inżynieria Chemiczna
- IX. Aparatura
 - A) Laboratoryjna
 - B) Pomiarowa
 - C) Fabryczna
 - D) 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 L_1 jest symbolem Ośrodka Dokumentacji Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej, ostatnie cyfry oznaczają bieżący numer i rok „Przeglądu Bibliograficznego”.

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

651 x W 544.62 L_1 — 6,51

Komar N. P. (Charkowski Gosud. Uniw. im. A. M. Gorkogo) **Spektrofotometria jako metoda analizy mieszanin wieloskładnikowych.** „Spektrofotometria jak metod analiza mnogokomponentnych smiesiej”. *Ż. Anal. Chim.*, Moskwa, 2-mies., t. 5, Nr 3, maj-czerw. 50, s. 139, B 5, 6 str., 23 poz. bibl. — Na wstępie podano rozwój historyczny metody spektrofotometrycznej oznaczania mieszaniny barwnych składników nieorganicznych lub organicznych w roztworze. Metody dotąd opracowane nie brały pod uwagę wpływu dysocjacji kompleksowych związków barwnych, co prowadziło do dużych błędów. Autor, w oparciu o prace Babko, przeprowadza obliczenie odpowiednich współczynników, uwzględniających dysocjację substancji barwnych.

652 x W 545.7:546.293(4)5:541.183.56 L_1 — 6,51

Gerling E. K., Baranowska N. W. **Ilościowe oddzielenie argonu od małych ilości kryptonu i ksenonu metodą wielokrotnej adsorpcji i desorpcji.** „Koliczestwiennoje oddielenie argona ot małych koliczestw kriptona i ksenona metodom mnogokratnoj adsorpcji

i desorbcji” *Ż. Anal. Chim.*, Moskwa, 2-mies., t. 5, Nr 3, maj-czerw. 50, s. 131, B 5, 8 str., 2 rys., 5 wyk., 5 tab., 6 poz. bibl. — Metodyka oddzielenia argonu od kryptonu przez wielokrotną adsorpcję i desorpcję za pomocą drzewnego węgla aktywnego, AG. Zbadano izotermy adsorpcji i desorpcji argonu i kryptonu w zakresie ciśnień 1 — $1 \cdot 10^{-4}$ mm; podano schemat urządzenia. Ustalono optymalną temperaturę (-100°), przy której uzyskuje się 99% wydajności.

653 536.658:546.172.5.04 L_1 — 6,51

Perreu J. **O ciepłe adsorpcji podtlenu azotu na węglu aktywnym** „Sur les châteaux d'adsorption de l'oxyde nitreux par le charbon actif” *Compt. rend.*, Paryż tyg., t. 230, Nr 7, 13 luty 50, s. 642, A 4, 2 str., 2 wyk., 2 tabl., 2 poz. bibl. — Pomiar ciepła adsorpcji podtlenu azotu na węglu aktywnym z orzecha palmy kokosowej przeprowadzono w szklanym kalorymetrze Bunsena. Stwierdzono, że N_2O jest adsorbowany w większym stopniu niż inne gazy (np. H_2S , C_2H_2). Ciepło adsorpcji zmienia się (zależnie od stężenia gazu) podobnie.

Chemia Fizyczna, Elektrochemia, Kataliza

654 x W 545.3:547 L1 — 6,51

Kapcan O. L., Nejman M. B. (Institut chemiczescok fizyki A. N. SSSR). **Osiągnięcia polarografii związków organicznych** „Uspiechi poliarografii organiczescok sojedinenij” Z. Anal. Chim., Moskwa, 2-mies., t. 5, Nr 3, maj-czerw. 50, s. 178, B 5, 15 str., 4 rys., 4 wyk., 2 tab., 65 poz. bibl. — Przegląd osiągnięć polarograficznych w dziedzinie chemii organicznej: prądy dyfuzyjne i konwekcyjne, rola mieszanina elektrolitu, wirująca elektroda tarczowa, polarograficznie czynne grupy atomów (tabela) mechanizm reakcji elektrochemicznej, badanie kinetyki reakcji i budowy cząsteczki, oznaczanie stałych fizykochemicznych i nowości w dziedzinie aparatury.

655 x G 66.061.5 L1 — 6,51

Mayor Y. **Rozdział cieczy za pomocą ekstrakcji selektywnej** „La séparation des liquides par extraction sélective” Industrie Chimique, Paryż, mies., t. 37, Nr 396, lip. 50, s. 179, A4, 1,5 str., 5 poz. bibl. — Zastosowany rozpuszczalnik usuwa z mieszaniny pożądany składnik lub jego zanieczyszczenie. Duże zastosowanie do rafinacji olejów smarnych i węglowodorów aromatycznych, do separacji izomerów i t.p.

656 x W 539.17.004.1 L1 — 6,51

Oliphant M.L. **Zastosowanie przemysłowe energii atomowej** „Industrial Applications of Atomic Energy” Chem. Age. Londyn, tyg., t. 62, Nr 1600, 11 marz. 50, s. 369, A5, 4 str. — Dwa kawałki uranu 235, z których każdy ma masę mniejszą od krytycznej, znajdujące się w odpowiedniej odległości, tworzą typ najprostszego reaktora chemicznego, dostarczającego energii. Model stosu, produkującego powolne neutrony, jego zasadnicze części oraz trudności, napotymane przy pracy. Podano zasadę stosu, produkującego „zarodki” rozkłada jądra. Możliwości zastosowania wodoru do produkcji atomowej. Ekonomiczna strona tych zagadnień.

657 x WG 545.38:537.311.62 L1 — 6,51

Blake G.G. **Zastosowanie częstotliwości radiowych do analizy konduktometrycznej** „Application of Radio-Frequencies to Conductometric Analysis (Rectified Radio-Frequency Method)” Analyst, Londyn, mies., t. 75, Nr 886, stycz. 50 s. 32, B 5, 5 str., 1 rys., 4 poz. bibl. — Małe zmiany przewodnictwa roztworów (np. przy neutralizacji) mogą być mierzone przy użyciu prądów o wysokiej częstotliwości (radiowej). Przykłady krzywych miareczkowania.

658 x W 66.071.8:546.57—8 L1 — 6,51

Vonnegut B. (Gen. Electric Research Laboratory, Schenectady, New York). **Metody wytwarzania dymu jodku srebra**. „Techniques for Generating Silver iodide Smoke”. J. Colloid Sci., Nowy Jork, mies., t. 5, Nr 1, luty 50, s. 37, B 5, 12 str., 2 fot., 2 rys., 2 wyk., 7 poz. bibl. — Kryształ jodku srebra mogą służyć jako zarodki powodujące opady śnieżne z chmur, średnica tych zarodków winna być rzędu 100 Å. Opisano dwa generatory dymu jodku srebra: jeden polega na spalaniu w szybkim strumieniu powietrza węgla drzewnego nasyconego roztworem jodku, drugi jest zmodyfikowanym typem rozpylacza, w którym roztwór acetonu i jodku spala się w strumieniu wodoru.

659 x WG 545.84 L1 — 6,51

Reutter L. (I. Cass Technical Institute, London). **Zastosowanie zmodyfikowanej techniki chromatografii**

na bibule. „Some Applications of a Modified Technique in Paper Chromatography”. Analyst, Londyn, mies., t. 75, Nr 886, stycz. 50, s. 37, B 5, 5 str., 3 rys. 15 poz. bibl. — Nowa metoda chromatograficznego rozdzielania mieszanin na krążkach bibuły — poszczególne składniki tworzą szereg współśrodkowych pierścieni. Zastosowania.

660 544.8:532.695.1 L1 — 6,51

Wurzburgschmitt B. (Untersuchungslaboratorium der BASF Ludwigshafen a. Rh.). **Systematyka i badanie jakościowe substancji powierzchniowo-czynnych**. „Systematik und qualitative Untersuchung Kapillaraktiver Substanzen”. Z. anal. Chem., Wiesbaden, t. 130, Nr 2,3, 50, s. 105, B 5, 81 str., 1 rys., 10 tabl., 53 poz. bibl. — Podział i sposób badania substancji powierzchniowo-czynnych ich własności emulgujące i zwilżające, stosowane w przemyśle tekstylnym. Podział Van der Hoeve’a na substancje o charakterze kationów substancje nie tworzące jonów oraz o charakterze anionów, został zmodyfikowany i uzupełniony. Podano szereg prób do wykrywania poszczególnych grup omawianych związków i opracowano szereg reakcji charakterystycznych, m. in. dla glikoli polietylenowych, polimerów tlenku etylenu, polimetylo-eterów celulozy oraz eterów poliwinylowych. Reakcje szeregu barwników kwaśnych, bądź zasadowych, z badanymi substancjami, pozwalają na ich dokładny rozdział i oznaczenie ilościowe. Wykryto nowe połączenie jodu i potasu z glikolem polietylenowym. Zamieszczono opisy wykonania szeregu prób analitycznych.

661 x W 541.48:535.322.4 L1 — 6,51

Ermolenko N.F., Lewitman S. Ja. **Wyższe połączenia cząsteczkowe w roztworach mieszanin soli według danych refraktometrycznych**. „Wysszije molekularyne sojedinenija w rastworach selenowych smiesiej po danych refraktometrii”. Z. Obszcz. Chim. Moskwa, mies., t. 20, Nr 1, stycz. 50, s. 31, B 5, 7 str., 6 wyk., 8 tab., 10 poz. bibl. — Badania przeprowadzono na układach KCl — LiCl — H₂O; MgCl₂ — KCl — H₂O; SrBr₂ — NH₄Cl — H₂O; BaCl₂ — KCl — H₂O posługując się pomiarem współczynnika załamania. Stwierdzono powstawanie związków (MgCl₃)K; (SrBr₃)NH₄ i (BaCl₃)K.

662 x W 545.3:547.538.141 L1 — 6,51

Stromberg A.G. i Pozbeewa A.G. Institut chemii i metalurgii Uralskiego filiała AN ZSRR i Wostocznoij naucz.—issled. uglechim. inst. Swerdlowsk. **Polarograficzne oznaczenia styrenu w alkoholowym roztworze jodku czterobutyloamoniowego**. „Poliarograficeskoje issledowanie stirola w spirtowom rastworie iodistogo tetrabutylammonija”. Z. Obszcz. Chim., Moskwa, mies., t. 20, Nr 1, stycz. 50, s. 54, B 5, 8;5 str., 4 wyk., 6 poz. bibl. — Styren w 0,2 molowym (C₄H₉)NJ w 75% alkoholu etylowym daje dobrą falę polarograficzną. Otrzymano polarograficzną charakterystykę styrenu w powyższych warunkach. Proces redukcji styrenu na kropłowej elektrodzie rtęciowej jest nieodwracalny. W procesie elektrodowym biorą udział dwa elektrony. Ustalono proporcjonalność między wysokością fali styrenu i jego stężeniem w granicach 1,0 — 30 milimoli/litr, co pozwala zastosować metodę polarograficzną do oznaczania styrenu. W przypadku polistyrenu fala prawie zupełnie zanika. Przeprowadzono dyskusję zagadnienia redukcji styrenu na rtęciowej elektrodzie z punktu widzenia teorii rezonansu.

Chemia Fizyczna, Elektrochemia, Kat aliza

663 x W 545.37:541.132 L1 — 6,51

Szkodin A. M., Izmailow N. T. **Różniczkujące działanie rozpuszczalników na moc kwasów. V. Potencjometryczne miareczkowanie kwasów w bezwodnym kwasie octowym.** „Differencirujuszcze diejstwie rastworiteliej na silu kislot. V. Razdzielnoje potencjometricheskoje titrowanie smiesiej kislot w bezwodnoj uksusnoj kislotie“. Z. Obszcz. Chim., Moskwa, mies., t. 20, Nr 1, 1 stycz. 50, s. 38, B5, 6 str., 1 rys., 4 wyk., 1 tab., 27 poz. bibl. — W mieszaninie kwasów mineralnych, rozpuszczonych w bezwodnym kwasie octowym, można oznaczyć miareczkowo poszczególne kwasy. Zbadano parami następujące kwasy: HClO_4 — H_2SO_4 ; HClO_4 — HCl ; $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ — HNO_3 . Moc kwasów maleje w bezwodnym kwasie octowym. Z krzywych miareczkowania wynika, że najsilniejszym kwasem w tych warunkach jest HClO_4 . Na podstawie pomiaru przewodnictwa elektrycznego obliczono stałe dysocjacji kwasów mineralnych w bezwodnym kwasie octowym. Wskazano na szereg anomalii przy miareczkowaniu związanych z obecnością bezwodnika octowego i charakterem zasad, użytych do miareczkowania.

664 x W 541.183:546.11 L1 — 6,51

Beeck O., Givens J. W., Ritchie A. W. (Shell Development Comp. Emeryville, California). **Adsorpcja wodoru na katalizatorach niklowych. II. Izobary sorpcji w granicach od 29°K do temp. pokojowej.** „The Adsorption of Hydrogen on Nickel Catalysts. II. Sorption Isobars from 20°K to Room Temperature“.

Colloid Sci., Nowy York, mies., t. 5, Nr 2, kw. 50, s. 141, B5, 7 str., 3 wyk., 5 poz. bibl. — Krzywe izobaryczne (ciśnienie = 0,1 mm) sorpcji wodoru na foliach niklowych między 20°K a temperaturą pokojową uzyskane za pomocą kriostatu helowego Collinsa. Następuje sorpcja wodoru do wewnątrz metalu w siatkę krystaliczną, tworząc tzw. „fazę wodorku“. Sorpcja ta jest egzotermiczna i po zapoczątkowaniu jej w temp. około 120°K, przebiega dalej także w niższych temperaturach.

665 x G 541.134.3:541.183 L1 — 6,51

Audubert R., Bonnemay M. **Nadnapięcie i adsorpcja.** „Surtension et adsorption. J. Chim. Phys., Paryż, mies., t. 47, Nr 3 - 4, marz.-kwiec. 50, s. 204, A4, 4 str., 2 wyk., 9 poz. bibl. — Teoria nadnapięcia Auduberta, której zgodność została sprawdzona dla wielu jonów, daje wyniki niezgodne dla jonów H^+ wyładowywanych na platynowej platynie. Wyniki eksperymentalne stają się zgodne z teorią, gdy przyjąć, iż wyładowanie odbywa się równolegle dwoma sposobami: bezpośrednim i pośrednim, połączonym z adsorpcją atomowego wodoru na elektrodzie.

II. Chemia Nieorganiczna

666 x G 542.943:546.321.51:534.321.9 L1 — 6,51

Frensdorff H. K., Clark H. M. (Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, U.S.A.) **Utlenianie roztworów jodku potasu przy pomocy ultradźwięków.** „Oxydation par ultra-sons de solutions d'iode de potassium“. J. Chim. Phys., Paryż, mies., t. 47, Nr 5-6, maj-czerw. 50, A4, 2,5 str., 3 wyk., 13 poz. bibl. — W wodzie czystej i roztworach H_2SO_4 , KCl i KNO_3 , poddawanych działaniu ultradźwięków wobec powietrza, wytwarza się H_2O_2 . Autorzy stwierdzili również powstawanie HNO_2 z azotu. Badania wykazały,

iż roztwory KJ dają równocześnie H_2O_2 i jod wolny. Przebieg reakcji zależy od stężenia KJ i pH roztworu, gdyż albo J rozkłada H_2O_2 , albo H_2O_2 wyzwała dalsze ilości jodu.

667 x W 536.7:541.121:546.19:546.732.95 L1 — 6,51

Koczniew M. I. **Termodynamiczne własności arsenków kobaltu.** „Termodynamiczeskije swojstwa arsenidow kobalta“. DAN ZSRR, Moskwa, 3 mies. t. 70, Nr 3, 21 stycz. 50, s. 433, B5, 3 str., 3 tab., 6 poz. bibl. — Obliczono stałą równowagi reakcji powstawania arsenków, pozwalającą charakteryzować je w warunkach wypalania i wytapiania, ocenić ich chemiczną odporność i przewidzieć zachowanie się tych związków w procesach metalurgicznych.

668 x W 541.126:546.11—12:546.21—1 L1 — 6,51

Brodskij A. M., Zeldowicz Ja. B. (AN. ZSRR, Instytut Chemiczkiej Fiziki, Moskwa). **O wybuchu mieszanin wodoru i powietrza.** „O dietonacji wodorodno — wozdusnych smiesiej“. Z. Fiz. Chim., Moskwa, mies. t. 24, Nr 7, lip. 50, s. 773, B5, 7,5 str., 6 wyk., 2 tab., 11 poz. bibl. — Przeprowadzono wyliczenie stanu gazu w różnych odcinkach czoła detonacji wirowej w mieszaninach wodoru z powietrzem. Obliczono przebieg łańcuchowej reakcji chemicznej w fali wybuchu mieszaniny H_2 + powietrze. Wykazano, że obliczenia pozostają w zgodzie z doświadczalnym faktem, że w rozcieńczonych mieszaninach H_2 z powietrzem możliwa jest tylko wirowa detonacja. Za pomocą jednej dodatkowej stałej ujęto w przybliżeniu dane w granicach wybuchowości w rurach o różnej średnicy.

669 x W 616:314 L1 — 6,51

Żurawlew W. F., Wolfson S. L., Szewelewa B. I. **Procesy, przebiegające przy prażeniu fosforocynkowego cementu dentystycznego.** „Processy protiekajuszcze pri obżigie cinkfosfatnogo zubnogo cementa“. Z. Prikladn. Chim., Moskwa, mies., t. 23, Nr 2, luty 50, s. 118, B5, 9 str., 3 wyk., 5 tab., 2 fot. Przeprowadzono szczegółowe badania nad procesem wypalania cementu dentystycznego. Stwierdzono, że wypalany układ ZnO , MgO , CaO i SiO_2 z dodatkiem 1—2% kriolitu, boraksu lub fluorytu jakościowo przewyższa uprzednio otrzymane cementy: wymienione dodatki powodują zwiększenie krystalicznych ziaren tlenku cynku i obniżają temperaturę wypalania do 100—150° z równoczesnym poprawieniem jakości produktu.

670 x G 541.133.2:546.56.95 L1 — 6,51

Singh D., Sivaramakrishnan T. R. **Elektryczne otrzymywanie arsenianu miedzi.** „Electrolytic Preparation of Copper Arsenate“. J. Indian Chem. Soc., Calcutta, mies., t. 27, Nr 1, stycz. 50, B 5, 3,5 str., 1 wyk. 6 poz. bibl. — Badano laboratoryjnie tworzenia się arsenianu miedzi w czasie elektrolizy obojętnego roztworu arseninu sodu, z użyciem miedzianej anody. Zbadano wpływ: stężenia arseninu sodu, gęstości prądu, czasu trwania elektrolizy, temperatury i dodatku tlenku cerawego. Najwyższą wydajność prądu (60 proc.) uzyskano wobec tlenku cerawego.

671 x G 546.74 L1 — 6,51

Okac A., Polster M. **O problemie czterowartościowego niklu „K otazce etyrmocneho niklu“.** Chem. Listy, Praga, mies., t. 43, Nr 1, 10 stycz. 49, A 4, 3,5 str., 11 poz. bibl. — Dotychczasowe poglądy, że czerwone roztwory, utworzone podczas utleniania soli niklawej dwumetylogliksymu w ośrodku alkalicznym, są roztwo-

Chemia Nieorganiczna

rami wewnętrznych kompleksów czterowartościowego niklu. nie zostały potwierdzone w referowanej pracy. Doświadczenia nad wyizolowaniem produktów utlenienia nie dały wyników.

672 x W 535.333:546.226-35:546.284:546.39 L1 — 6,51

Merrill R. C., Spencer R. W., (Philadelphia Quartz Co, Philadelphia Pa). **Spektrofotometryczne badania reakcji krzemianów sodu z kwasem siarkowym i siarczanem amonu.** „Spectrophotometric Study of Reactions of Sodium Silicates with Sulfuric Acid and Ammonium Sulfate“. J. Am. Chem. Soc., Waszyngton, mies., t. 72, Nr 3, marz. 50, 1408, B5, 1 str., 1 wykr., 3 poz. bibl.

673 x W 537.226.2:547.464.2 L1 — 6,51

Simons J. H., Lorentzen K. E. (The Pennsylvania State College Pennsylvania). **Stała dielektryczna kwasu trójfluorooctowego.** „The Dielectric Constant of Trifluoroacetic Acid“. J. Am. Chem. Soc., Waszyngton mies., t. 72, Nr 3, marz. 50, s. 1426, B 5, 0,4 str., 1 tab.

674 x W 546.711-3.03/04 L1 — 6,51

Moore T. E., Ellis M., Selwood P. W. (Chemical Laboratory of Northwestern University). **Stale tlenki i wodorotlenki manganu.** „Solid Oxides and Hydroxides of Manganese“. J. Am. Chem. Soc., Waszyngton, mies., t. 72, Nr 2, luty 50, s. 856, B 5, 10 str., 20 tab., 51 poz. bibl. — Opisano wyniki badań nad przygotowaniem i własnościami szeregu tlenków i wodorotlenków manganu. Zbadano ugięcie promieni Roentgena w powyższych związkach, ich własności magnetyczne i niektóre reakcje.

541.123.59:546.22.02:546.224.-31:546.226.-35.

675 x W L1 — 6,51

Norris T. H. (The Oregon State College, Corvallis, Oregon). **Reakcja wymiany między dwutlenkiem siarki a stężonym kwasem siarkowym.** „The Exchange Reaction of Sulfur Dioxide with Concentrated Sulfuric Acid“. J. Am. Chem. Soc., Waszyngton, mies., t. 72, Nr 3, marz. 50, s. 1220 B5, 2,5 str., 1 wykr., 1 tab., 12 poz. bibl. — Zbadano reakcję wymiany atomów siarki pomiędzy dwutlenkiem siarki a 97,2 proc. kwasem siarkowym. Do pomiarów użyto promieniotwórczych atomów S_{35} . Określono szybkość wymiany dla temperatur od 25° do 211°C.

676 x W 541.486.:546.72.172-31.39 L1 — 6,51

Weitz E., Müller H. (Chem. Inst. d. Uniw. Halle und Giessen). **O solach żelazowych nitrozo-pięcioaminy.** „Über die Nitrosopentamin-eisen (II)-salze“. Angew. Chem. Weinheim, 2 tyg., t. 62, Nr 9/10, maj 50, s. 221, A4, 2 str., 1 rys., 4 poz. bibl. — Autorzy nazywają tak sole/Fe (NH₃)₅ (NO)/X₂. Porównano je z analogicznymi związkami kobaltu (II) i opisano metodę ich otrzymywania.

677 x G 546.431+546.824. L1 — 6,51

Trzebiatowski W., Wojciechowski J., Damm J. **Synteza tytanianu baru.** „The Synthesis of Barium Titanate“. Experimentia, Bazylea, mies., t. 6, Nr 4, 15.IV.50, s. 137, A4, 0,5 str. — Tytanian baru uzyskano działaniem TiO₂ na BaCO₃ w temperaturze powyżej 1000°C. W temperaturze 1300°C uzyskano 100 proc. wydajności BaTiO₃.

678 x W 541.484. L1 — 6,51

Hein Fr. (Chem. Inst. d. Uniw. Jena). **Związki zespolone w chemii nieorganicznej.** „Komplexverbindungen in

der anorganischen Chemie“. Angew. Chem., Weinheim. 2-tyg., t. 62. Nr 9/10, maj 50, s. 205, A 4, 7 str., 2 poz. bibl. — Przedstawiono współczesne poglądy w dziedzinie nieorganicznych związków zespolonych, zebrano wyniki nowych badań zw. zespolonych tlenku węgla, zw. metaloorganicznych oraz związków zespolonych, powstających w rozpuszczalnikach podobnych do wody.

679 x W 541.123.541.486:547 L1 — 6,51

Krohnke F. (Forschungsinst. d. Dr. A. Wander A. G., Söckinggen — Baden). **Doświadczenia pseudomorfozy wśród organicznych związków zespolonych metali ciężkich.** „Experimentelle Pseudomorphosen, besonders an organischen Schwermetall-Komplexsalzen“. Angew. Chem., Weinheim, 2-tyg., t. 62, Nr 9/10, maj, 50, s. 222, A4 8,5 str., 2 rys., 4 wykr., 14 mikrofit., 32 poz. bibl. — Jest to pierwsza praca o pseudomorfozach wśród związków organicznych metali ciężkich. Rozpatruje się przykłady pseudomorfozowej wymiany kationów, działanie Cu⁺⁺⁺ na sole Co⁺⁺, wędrowkę H₃O⁺ wzgl. H⁺, pseudoformozy soli Ag i betainy. Podano metody ilościowego badania tych zjawisk.

680 x W 546.791-39.03/04. L1 — 6,51

Watt G. W., Achorn S. L., Marley J.L. (The University of Texas, Austin Texas). **Pewne chemiczne i fizyczne własności nadtlenku uranu.** „Some Chemical and Physical Properties of Uranium Peroxide“. J. Am. Soc., Waszyngton, mies., t. 72, Nr 8, sierp. 50, s. 3341, B 5, 2,5 str., 2 wykr., 3 tab., 18 poz. bibl. — Dwuwodny nadtlenek uranu UO₄ · 2H₂O powstaje przez działanie nadtlenku wodoru na sole uranylowe, np. na azotan uranilu. Nadtlenek uranilu wytrąca się w dwóch różnych odmianach krystalicznych, zależnie od tego, czy nadtlenek wodoru użyć w nadmiarze czy niedomiarze. Zbadano reakcje nadtlenku uranu z siarczynami.

III. Chemia Organiczna.

681 x W 541.135.27.547.741.02. L1 — 6,51

Terentew A. P., Janowska L. A., Terentewa Ew. A. **Badanie kwasów pirosulfonowych metodą polarygrafii opartej na utlenieniu.** „Izuczenie pirosulfonowych kislót metodom oksilitelnoj poljarografii“. DAN ZSRR, Moskwa-Leningrad, 3 mies., t. 70, nr 4 1 luty 50, s. 649, B 5, 2,5 str. — Z badań nad kwasami z grupami w położeniu α i β i mieszaninami tych kwasów wynika że do określenia położenia grup sulfonowych w kwasach pirosulfonowych można stosować metodę polarograficzną opartą na utlenieniu.

682 x W 542.957.2:547.25:547.29-26:547.58 L1 — 6,51

Petrow A. D. **O mechanizmie reakcji między drugo — i trzeciorzędowymi magnezochlorowcoalkilami i estrami kwasów.** „O mechanizmie wzaimodejstwija wtorigich i treticzych magnijałoidaalkilow so složnymi efirmi kislót“. Izv. AN ZSRR Chim., Moskwa, 2 mies., Nr 2, marz, kw. 50, s. 209, B 5, 6,5 str., 22 poz. bibl. — Zbadano przebieg reakcji między drugo — i trzeciorzędowymi podczynnikami Grignarda a estrami wyższych kwasów. Dla większości z nich stwierdzono powstawanie symetrycznych ketonów. Podano trzy możliwe schematy reakcji. Rozpatrzono i przedyskutowano wpływ szeregu czynników jak aktywność chlorowcoalkilu, stała dysocjacji użytego kwasu, budowa przestrzenna reagujących związków itp.

683 x W 547.371:547.322.312. L1 — 6,51

Szostakowski M. F., Siedelkowskaja F. P. **Badania w zakresie syntezy i przemian eterów β — chlorowiny-**

Chemia Organiczna

loalkilowych. Komunikat I. Synteza i własności eterów β — chlorowinyloalkilowych. „Issledowanie w oblasti sinteza i przewrasczenij β — chlorwiniłalkilowych efirow. Soobszczenie I. Sintez i swojstwa β — chlorwiniłalkilowych efirow“. Izv. AN ZSRR Chim., Moskwa, dwumies., Nr 4, lip.—sierp. 50, s. 394, B 5, 8 str., 1 tab., 2 poz. bibl. — Opracowano syntezę eteru β — chlorowinylobutyłowego z eteru β — dwuchloroetylobutyłowego działaniem trzeciorzędowych aromatyczno — alifatycznych amin. Jako uboczne produkty przy niższych homologach eterów α — β — dwuchloroetyloalkilowych otrzymuje się acetale chloroacetaldehydu. Stwierdzono polimeryzację eteru chlorowinyloetyłowego.

684 x W 547.831.4.07 L1 — 6,51

Malinowski M. S., Moryganow B. N. (Labor. organ. chimii Gorkowskiego Gosudar. Uniwersiteta). **O powstawaniu pirydyny z tlenku etylenu** „K woprosu obrazowanija piridina iz okisi etilena“ Z. Prikladn. Chim., Moskwa, mies., t. 23, Nr 8 sierp. 50, s. 853, B 5, 11 str., 1 rys., 11 tab., 7 poz. bibl. — Przy badaniu produktów kondensacji tlenku etylenu z amoniakiem i aldehydu octowego z amoniakiem nad tlenkiem glinu wykazano, że począwszy od temperatury 350° powstają w obu przypadkach związki heterocykliczne. Stwierdzono, że podczas powstawania zasad pirydynowych przy kondensacji z amoniakiem etanolamina nie jest produktem pośrednim.

685 x W 547.571.07 L1 — 6,51

Wasserman E. S., Czertok E. P., Sterina E. Z. (Kafedra technologii organ. sinteza Dniepropietrowskiego chimiko — technologicznego instituta). **O zagadnieniu syntezy aldehydów aromatycznych.** „K woprosu o sintezie armaticzeskich aldegidow“. Z. Prikladn. Chim., Moskwa, mies., t. 23, Nr 8, sierp. 50, s. 869, B 5, 6,5 str., 1 tab., 12 poz. bibl. — Przy sprawdzaniu metody otrzymywania aldehydów aromatycznych działaniem urotropiny na aromatyczne chlorometylopochodne wprowadzono pewne ulepszenia metod opisanych w literaturze. Otrzymano chlorometylopochodne z wydajnością 60 — 80 proc. Stwierdzono, że proponowaną metodą można łatwo i szybko otrzymać aldehydy aromatyczne z wydajnością 60 — 70 proc.

683 x G 541.127:547.446.1:546.14. L1 — 6,51

Kappanna A. N., Deeras B. R. **Kinetyka reakcji wzdianu chloralu z bromem.** „Kinetics of the Reaction between Chloral Hydrate and Bromine“. J. Indian Chem. Soc., Calcutta, t. 27, Nr 2, luty 50, s. 91 B 5, 7,5 str., 7 tab., bibl. — Zbadano kinetykę i na tej podstawie ustalono przebieg reakcji utleniania wzdianu chloralu bromem. Zbadano hamujący wpływ jonów H. i Br⁺. Obliczono ciepło reakcji.

687 x W 542.941:547.546.547.574.2.07 L1 — 6,51

Wiemann J., Clacet Ch. (Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, Paris). **Redukcja mieszaniny pochodnej karbonylowej i pochodnej nitrowej.** „Réduction d'un mélange de dérivé carbonylé et de dérivé nitré“. Bull. Soc. Chim. France, Paryż, dwumies., Nr 1—2, stycz.—luty 50 s. 176, A 4, 1 str., 5 poz. bibl. — Opisano redukcję dwóch mieszanin: 1) benzaldehyd i nitrobenzen, 2) aldehyd salicylowy i nitrobenzen. W obu przypadkach zmiany pH w czasie redukcji wskazują na to, że redukowana jest tylko pochodna nitrowa. Metoda ta daje bardzo dobre wyniki przy otrzymywaniu izaaldoksymów.

688 x W 547.913.5.03/05 L1 — 6,51

Pommer H. (Inst. für organ. Chemie d. TH. Braunschweig). **O stanie badań w dziedzinie azulenów.** „Über den Stand der Forschung auf dem Gebiet der

Azulene“. Angew. Chem., Weiheim, 2-tyg., t. 62, Nr 12, czerw. 50 s. 281, A 4, 9 str., 3 wykr., 8 tab., 87 poz. bibl. — Streszczono całksztat prac o azulenach na przestrzeni lat 1940 — 1950. Opisano właściwości i metody otrzymywania ok. 50 azulenów. Zanalizowano ich widma w świetle widzialnym, w ultrafiolecie i w podczerwieni.

689 x W 542.954.2:547.239.2:547.25.02 L1 — 6,51

Hauser C. R., Humphlett W. J. **Wpływ struktury związków Grignarda na reakcje z nityrlami, posiadającymi atom wodoru na pozycji α .** „The Influence of Structure on the Reactions of Grignard reagents with nitriles having α — hydrogen“. J. Org. Chem., Baltimore, 2 mies., t. 15 Nr 2, marz. 50, s. 359, B 5, 8 str., 1 tab., 18 poz. bibl. — Różne typy związków otrzymuje się przy przeprowadzaniu reakcji Grignarda w zależności od budowy haloidków alkilo (arylo) — magnezowych i nityrłów posiadających wodorów w położeniu α . Zbadano tę zależność. Otrzymano szereg nowych związków — produktów reakcji Grignarda.

690 x W 541.13:547.07 L1 — 6,51

Antropow L. I. (Eriwanskij politechniczeskij institut, Kafedra fizycznej chemii, Chemiczeskij Institut Arm. SRR Laboratorija elektrohimii). **O teorii elektro — redukcji związków organicznych.** „K teorii elektrowostanowlenija organiczeskich sojedinienij“. Z. Fiz. Chim., Moskwa, mies., t. 24, Nr 12, grudz. 50, s. 1428, B 5, 7 str. 1 tab., 29 poz. bibl. — Sformułowano podstawy teorii elektrowosstanowlenija związków organicznych. Omówiono nadnapiecie wodoru (wielkość i rodzaj nadnapiecia) i mechanizm elektrowosstanowlenija oraz zależność pomiędzy natężeniem prądu, potencjałem i stężeniem związku organicznego.

691 x W 547.485.8-26.07:547.556.707.9:547.722.2 L1 — 6,51

Lichoszerstow M. W., Zeberg E. F., Karickaja I. W. (Laboratorija organiczeskiej chemii Leningradzkiego technologicznego instituta pischzewoj promyslenosti). **Badania w dziedzinie pochodnych furanu II. Otrzymywanie i własności estrów kwasu γ — ketopimelinowego.** „Issledowanie w oblasti furanowych proizwodnych. II Poluczenie i swojstva efirow γ — ketopimelinowej kisloty“. Z. Obszcz. Chim., Moskwa, mies., t. 20, Nr 4, kwiec. 50, s. 635, B 5, 4 str., 1 tab., 7 poz. bibl. — Przepuszczano strumień chlorowodoru przez roztwór kwasu furyloakrylowego w pierwszorzędowym alkoholu (począwszy od metylowego do izoamylowego). Początkowo powstawały estry kwasu furyloakrylowego które następnie przechodziły w estry kwasu γ ketopimelinowego. Wyodrębniono ich fenylhydrazony.

692 x W 547.233.1/2.07:547.451.61 L1 — 6,51

Berlin A. Ja., Syczewa T. P. (Wsiesojuznyj Naucznoissledowatel'skij chimiko-farmaceutickeskij institut im. S. Ordżonikidze, Moskwa). **α , α' — dwumetylo — β , β' — dwuoksydwyetyloamina.** „ α , α' — dimetil — β , β' — dioksidietilamin“. Z. Obszcz. Chim., Moskwa, mies., t. 20, Nr 4, kw. 50, s. 577, B 5, 4 str., 7 poz. bibl. — Sprawdzone parę metod otrzymywania α , α' — dwumetylo, β , β' — dwuoksydwyetyloaminy. Opracowano syntezę tego związku z acetalu i β — oksyizopropylaminą.

693 x W 542.953.547.582.1:547.822.7 L1 — 6,51

Lurie S. I. (Institut biologiczeskiej i medicinskiej chemii Akademii medicinskih nauk). **Mechanizm reakcji kondensacji chlorków kwasowych z aminami trzeciorzędowymi. III. Reakcja chlorku benzoilu z 2-ami-**

Chemia Organiczna

nopirydyna. „Mechanizm reakcji kondensacji gałoido-anglidridów kislót s treficznymi aminami. III Reakcja chloristego benzoila s 2-aminopiridinom“. *Ž. Obszcz. Chim.*, Moskwa, mies., t. 20, Nr 1, stycz. 50, s. 195 B 5, 5 str., 7 poz. bibl. — Kondensując chlorek benzoilu z 2-aminopirydyną w środowisku wilgotnej pirydyny, otrzymano związek o empirycznym wzorze $C_{19}H_{16}O_3N_2$. Substancję analogiczną uzyskano kondensując bezwodnik kwasu benzynowego z 2-aminopirydyną. Rozpatrzono prawdopodobny przebieg reakcji i wysunęto przypuszczenie, że związek zawiera ugrupowanie pirydoniminowe.

694 x W 542.942.3:546.621-3:546.34-3.09 L1 — 6,51

Felkin H. Selektowna redukcja za pomocą wodorku glinu i litu. „Réductions sélectives au moyen de l'hydrure d'aluminium et de lithium“. *Compt. rend.*, Paryż, tyg., t. 230, nr. 3, 16 stycz. 50, s. 304, A 4, 1,5 str., 7 poz. bibl. — Podwójny wodorek glinu i litu, $LiAlH_4$, może służyć w chemii organicznej jako dogodny środek redukujący. Działanie jego jest podobne do działania związków magnezoorganicznych: jeżeli związek posiada dwie różne grupy funkcyjne, atakowi związku magnezoorganicznego ulega jedna tylko grupa. Autor próbował dokonać selektywnej redukcji przy pomocy $LiAlH_4$. W przypadku połączeń mających dwie grupy: z tlenem i azotem, wodorek litu i glinu pozwala selektywnie zredukować grupę zawierającą tlen do grupy alkoholowej bez zmiany grupy z azotem.

695 x W 547.522.07 L1 — 6,51

Ługownik B. P., Arbuzow B. A. Synteza podstawowych kwasów benzylofosfinowych i ich estrów. „Syn-tez zamieszczonych benzylofosfinowych kislót i ich efirow“. *Izw. AN. ZSRR, Chim.*, Moskwa, 2 mies., Nr 1 stycz., luty 50, s. 56, B 5, 10 str., 2 tabl., 18 poz. bibl. — Przez chlorometylowanie homologów benzeny otrzymano odpowiednie pochodne chlorometylowe i bis-chlorometylowe. Działając na nie trójetylofosforinem, otrzymano estry kwasów fosfinowych i dwufosfinowych. Podano stałe fizyczne dla szeregu otrzymanych estrów. Działając trójetylofosforinem na pochodne chloro i bromobenzynowe, posiadające różne grupy funkcjonalne w pierścieniu, otrzymano kwasy benzylofosfinowe, posiadające następujące podstawniki w pierścieniu: brom, grupę aldehydową, grupę hydroksylową i inne. Niektóre z otrzymanych estrów udało się zmydląć do wolnych kwasów.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

696 x W 545.8:546.87 L1 — 6,51

Kozłowski M. T., Guszczina S. P. (Instytut Chemii Kazachskiej SRR). Oznaczanie małych ilości bizmutu metodą chronometryczną. „Chronometricheskij metod opredelenia minimalnych kolichestw wismuta“. *Zaw. Łab.*, mies., t. 16, Nr 5, maj 50, s. 554, B 5, 3,5 str., 2 tabl. 1 wykr. — Chronometryczne oznaczanie małych ilości bizmutu przy posługiwaniu się czułą reakcją, $Pb(OK)_2 + K_2SnO + H_2O \rightarrow Pb + K_2SnO_3 + 2KOH$, która pod wpływem soli bizmutu zachodzi b. szybko zaciemniając znacznie roztwór (wytrącanie się Pb). Badano, w jakich warunkach zachodzi odwrotna proporcjonalność między ilością bizmutu i czasem koniecznym do ściemnienia roztworu oraz wpływ innych czynników na reakcję. Intensywność zaciemnienia roztworu oznaczono na fotokolorymetrze z fotokomórką selenową.

697 x W 543.7:622.34:614.7 L1 — 6,51

Stegnij N. I., Marner P. M. O nowej odmianie wagowego oznaczania pyłu z rud. „O nowym wariancie grawimetryczeskogo opredelenia rudnoj pyli“. *Zaw.*

Łab., Moskwa, mies., t. 16, Nr 3, marz. 50, s. 367, B 5, 1,5 str., 1 rys., 1 tabl., 1 poz. bibl. — Zamiast metody wagowej, trwającej 2—3 doby i nie dającej zadowalających wyników przy małej zawartości pyłu w powietrzu, poleca się metodę, skracającą czas oznaczania do 2—2,5 godz., polegającą na zastosowaniu filtrowania powietrza przez odpowiednio spreparowany filtr i następne spalanie filtru. Metoda może być stosowana w przypadku, kiedy badany pył nie ulega chemicznym zmianom podczas spalania.

698 x W 543.842:539.16 L1 — 6,51

Beamer W. H., Atchison G. J. (The Dow Chemical Company, Midland, Mich). Ilościowa technika z węglem 14. „Quantitative Techniques with Carbon 14“. *Anal. Chem.*, t. 22, Nr 2, luty 50, s. 303, A 4, 3 str., 1 fot., 2 wykr., 3 tabl., 5 poz. bibl. — Sposób postępowania, który pozwala oznaczać małe ilości substancji, znaczonej węglem 14. Ustalono stosunek wagi do radioaktywności związków. Czystość związków węgla 14 oznaczono spektrofotometrycznie.

699 x W 546.28—3:545.3 L1 — 6,51

Kenny F., Kurtz R. B. (Hunter College, New York, N. Y.). Siloksen jako wskaźnik chemiluminescencyjny w miareczkowaniu. „Solixene as a Chemiluminescent Indicator in Titration“. *Anal. Chem.*, Easton, mies., t. 22, maj 50, Nr 5, s. 693, A 4, 4 str., 3 wykr., 2 tabl., 13 poz. bibl. — Siloksen ($Si_6H_6O_3$), dodany do roztworu, emituje światło w obecności utleniaczy. Minimalny nadmiar utleniacza powoduje emisję światła, co wskazuje koniec miareczkowania. Silne zabarwione jony, jak np. kobaltowy, nie przeszkadzają w miareczkowaniu jonu żelazawego siarczanem cerowym przy użyciu siloksenu jako wskaźnika. Wskaźnik przygotowuje

się szybko z krzemku wapniowego.

700 x W 545.3:547.538.141.04:662.753.21 L1 — 6,51

Pozdejewa A. G., Stromberg A. G. (Instytut chemii i metalurgii Uralskiego filiała AN ZSRR, Swierdłowski). Polarograficzna metoda oznaczania styrenu we frakcji styrenowej surowego benzenu. „Polarograficheskij metod opredelenija stiroła w stirołnoj frakcji syrogo benzoła“. *Z. Anal. Chim.*, Moskwa, 2-mies., t. 5, Nr 2, marz.-kw. 50, s. 101, B 5, 9 str., 1 rys., 2 wykr., 3 tabl., 4 poz. bibl. — Pewne węglowodory, jak styren, inden, naftalen i inne, wchodzące w skład frakcji smoły z węgla kamiennego i surowego benzenu, mogą się redukować na katodzie rtęciowej. Stąd możliwość zastosowania metod polarograficznych do ich oznaczania w odpowiednich frakcjach. Oznaczanie styrenu liczbą bromową dają wyniki wyższe od polarograficznych, gdyż razem ze styrenem bromują się też inne nienasycone związki. Na przykładzie sztucznej mieszaniny styrenu z ksylenem wykazano dokładność metody w granicach 3—5% względnych. Podano metodę oznaczania styrenu polarograficznie we frakcji styrenowej przerobu surowego benzenu.

701 x W 545.22:576.8.097:615.37 L1 — 6,51

Delaby R. Stephan F. (Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Pharmacie chimique). Oznaczanie objętościowe streptomycyny i dwuhydropstreptomycyny. „Dosages volumétriques de la streptomycine et de la dihydrostreptomycine“. *Ann. pharm. franc.*, Paryż, mies. t. 8, Nr 7—8, lip.-sierp. 50, s. 513, B 5 7 str., 5 poz. bibl. — Opisano kilka metod objętościowych oznaczania streptomycyny i dwuhydropstreptomycyny z dokładnością $\pm 2\%$. Dla streptomycyny zaleca się merkurymetrię, zaś dla dwuhydropstreptomycyny metodę nadjodanową.

Chemia Analityczna

702 x W 545.81/82:547.548:547.759.32:632.9 L1 — 6,51

Fischer W. (Biologische Zentralanstalt für Land und Forstwirtschaft in Berlin—Dahlem). **Analiza środków ochronnych roślin. III. Dwunitrorodano-benzen i czteronitro-karbazol.** „Analyse von Pflanzenschutzmittel. III. Dinitro-rhodan-benzen. Dinitro-trichlor-benzen. Trinitro-trichlor-benzen und Tetranitro-carbazol“. Z anal. Chem., Wiesbaden, t. 131, Nr 3, 50, s. 192, B 5, 7 str., 4 poz. bibl. — Opracowano metodę ilościowego oznaczania następujących środków ochrony roślin: dwunitro-rodano-benzenu, dwunitro-trójkloro-benzenu i czteronitro-karbazolu. Metoda opiera się na tym, że związki te w roztworze acetonu, wymieszane z wodnym roztworem wodorotlenku potasu, dają różne zabarwienia warstwy acetonowej. Zabarwienia te zostają utrwalone i wzmocnione przez usunięcie ługu z warstwy acetonowej za pomocą kwasu octowego. Pomiar absorpcji światła w kolorymetrze i porównanie jej z krzywą wzorcową pozwalają na oznaczenie ilościowe.

703 x W 543.862.2:544.8:547.416.04 L1 — 6,51

Burmistrow S. I. (Iwanowski chimiko-technologiczeskij institut). **Identyfikacja pierwszorzędowych nitroamin.** „Identyfikacja pierwicznych nitroaminow“. Z. Anal. Chim., Moskwa, 2-mies., t. 5, Nr 2, marz.-kw. 50, s. 119, B 5, 3,5 str., 1 tabl., 9 poz. bibl. — Podano reakcje jakościowe dla czterdziestu pięciu nitroamin; reakcje z 4-dwumetyloaminobenzaldehydem; sprzężanie związku dwuazowego z fenolem, z naftolem; zabarwianie związku dwuazoniowego z amoniakiem. Odróżnianie p-nitroamin i o-nitroamin od innych.

704 x W 545.823:545.84:547.92:577.17 L1 — 6,51

Haskins A. L. Jr., Sherman A. J., Allen W. M. (Washington University, School of Medicine, St. Louis). **Wyizolowanie metodą chromatograficzną na bibule progesteronu z preparatów handlowych i jego analiza spektralna w nadfiolecie.** „Paper Chromatographic Separation and Ultraviolet Analysis of Commercially Prepared Progesterone“. J. Biol. Chem., Baltimore, mies., t. 182, Nr 1, stycz. 50, s. 429, B 5, 10 str., 5 rys., 2 tabl., 3 poz. bibl. — Progesteron oznaczony być może ilościowo w preparatach handlowych za pomocą analizy spektralnej w nadfiolecie po oddzieleniu progesteronu od olejowego rozpuszczalnika metodą chromatograficzną na bibule. Zamiast dwufazowej mieszaniny nie mieszających się ze sobą rozpuszczalników użyto 80% etanolu, w którym olej jest nierozpuszczalny. Zastosowanie reakcji barwnej m-dwunitrobenzenem pozwalało na określenie położenia progesteronu na chromatogramie wzorcowym. Odpowiednie odcinki chromatogramów, otrzymanych równolegle, poddawane były ilościowej analizie spektralnej. Metoda ta stosowana być może do oznaczania testosteronu i dezoksykortikosteronu.

705 x W 545.226:546.881.5.09:547.775.04 L1 — 6,51

Czerkasow W. M., Pertowa W. A. (Swierdłowska kaja kontrolno-analityczeskaja i nauczno-issledowatelskaja laboratorija Swierdłowskogo oblastnogo aptekouprawlenija). **Nowa objętościowa półmikrometoda oznaczania piramidonu. (1-fenilo-2, 3-dwumetylo-4-dwumetyloamino-5-pirazolon).** „Nowyj objemnyj polumikrometod opredelenija piramidona. (1-fenil-2,3-dimetil-4-dimetilamino-5-pirazolon)“. Z. Anal. Chim., Moskwa, 2-mies., t. 5, Nr 5, wrzes. — październ. 50, s. 305, B 5, 3 str., 1 tabl., 5 poz. bibl. — Potencjał utleniający układu $V^{5+} - V^{4+}$ zależy bardzo od kwasowości śro-

dowiska i zmienia się od + 0,95 do + 1,45 V. Do utleniania piramidonu daje się takie stężenie kwasu, że potencjał wynosi 1,12 V. Najczęściej towarzyszące piramidonowi domieszki organiczne nie są utleniane przez wanał (V), a więc piramidon można ilościowo oznaczać w ich obecności.

706 x W 543.854.6:547.556.8.04 L1 — 6,51

De Gaudemaris G., Dubois J. E. (Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Grenoble). **Parajodobenzohydrazyd: odczynnik na grupę karbonylową.** „Le paraiodobenzhydrazide: réactif du groupement carbonyle“. Bull. Soc. Chim. France, Paryż, 2-mies., Nr 1-2, stycz. — luty 50, s. 63, A 4, 2,5 str., 14 poz. bibl. — Podano szczegółową syntezę odczynnika na grupę karbonylową, wymagającego bardzo słabej kwasowości i pozwalającego na łatwą identyfikację β -ketoli.

707 x W 545.81:546.74:669.75+669.45 L1 — 6,51

Azreljan O. P., Andrajew A. S., Pospiełowa E. S. (Nauczno-Issledowatelskij Akkumulatornyj Institut). **Oznaczanie małych ilości niklu w antymonie i stopach ołowiu z antymonem.** „Opredelenie małych kaliczestw nikla w surmie i spławach swinca z surmoj“. Zaw. Łab., Moskwa, mies., t. 16, Nr 1, stycz., 50, s. 102, B 5, 1 str., 1 tabl. — W kolorymetrycznej metodzie oznaczania niklu w antymonie zastosowano nie wymagającą oddzielenia Ni reakcję z wodą bromową i alkalicznym roztworem dwumetylogliksymu w obecności soli Seignette'a. W stopie ołowiu z antymonem Ni oznacza się jak wyżej po usunięciu kwasu antymonowego i ołowiu.

708 x W 546.81:546.73 L1 — 6,51

Hall A. J., Young R. S., (Central Laboratory, Nkana, Northern, Rhodesia). **Kolorymetryczne oznaczanie kobaltu solą nitrozo-R w obecności miedzi.** „Colorimetric determination of cobalt with nitroso-R-salt in the presence of copper“. Anal. Chem., t. 22, Nr 3, marz. 50, s. 497, A 4, 1 str., 1 tabl., 6 poz. bibl. — Warunki oznaczania przy zawartości 0,1—0,5 mg kobaltu wobec 10—12 mg miedzi.

709 x W 545.8:547.451.61.04 L1 — 6,51

Forist A. A., Speck J. C., Jr. (Michigan State College, East, Lansing Mich). **Fluorometryczne oznaczanie hydroksyacetonu.** „Fluorometric Determination of Acetol“. Anal. Chem., Easton, mies., t. 22, Nr 7, lip. 50, s. 902 A 4, 2 str., 3 wyk., 3 tab., 3 poz. bibl. — Metoda oznaczania hydroksyacetonu oparta na badaniu fluorescencji 3-hydroksychinaldiny, powstającej w reakcji między aldehydem o-aminobenzoesowym a hydroksyacetonem. Czułość metody 0,3 mg hydroksyacetonu na litr. W oznaczaniu przeszkadzają furfurol, dwuacetyl i aldehyd mrówkowy.

710 x WG 545.81:547.461.2:547.831 L1 — 6,51

Burrows S. **Kolorymetryczna metoda oznaczania szczawianów.** „A Colorimetric Method for the Determination of Oxalate“. Analyst., Londyn, mies., t. 75, Nr 887, luty 50, s. 80, B 5, 4 str., 1 wyk., 2 tabl., 14 poz. bibl. — Szczawiany powodują zmianę barwy kompleksu, jaki tworzy jon Fe^{+++} z „ferrohem“ (kwas 7-jodo-8-hydroksychinolino-5-sulfonowy). Reakcję zastosowano do oznaczania szczawianu wapnia w ekstraktach biologicznych.

V. Chemia Biologiczna.

- 711 x W 539.169:547.475.2.07:577.16 L1 — 6,51
Bothner — By A. A., Gibbs M., Anderson R. Ch. (Brookhaven National Laboratory, Upton, Long Island, New York). **Synteza kwasu l-askorbinowego z węglem radiaktywnym C¹⁴**. „The Synthesis of l-ascorbic Acid Uniformly Labeled with C¹⁴”. Science, Lancaster, tyg., t. 112, Nr 2909, 29 wrześ. 50, s. 363, B 5, 1,5 str., 6 poz. bibl. — Autorzy otrzymali na drodze syntetycznej kwas l-askorbinowy z węglem radioaktywnym C¹⁴. Jako materiał wyjściowy służyła sacharoza, wytworzona w liściach fasoli, asymilującej radioaktywny dwutlenek węgla.
- 712 x W 547.495.9:547.592.1:577.1 L1 — 6,51
Wolfrom M. L., Olin S. M., Polglase W. J. (The Ohio State University Columbus, Ohio). **Synteza streptydyny**. „A Synthesis of Streptidine”. J. Am. Chem. Soc., Waszyngton, mies., t. 72, Nr 4, kw. 50, s. 1724, B 5, 5 str., 2 tab., 30 poz. bibl. — Streptydyna czyli 1,3 — dwuguanidyno-2, 4, 5, 6-czterohydroksycykloheksan jest jednym ze składników streptomycyny. Ustalono budowę przestrzenną streptydyny, przeprowadzając jej synezę z dwuetyloacetalu N-acetylo-D-glikozaminy.
- 713 x W 577.16 L1 — 6,51
Karrer P., Eugster C. **Całkowita synteza β-karotenu**. „Synthèse totale du β — carotene”. Compt., rend. Paryż., tyg., t. 230, Nr 22, 31 maj 50, s. 1920, A 4, 1,5 str., 2 poz. bibl. — Otrzymano syntetyczny β — karoten. W swoich własnościach fizycznych (p.t. chromatogram, widmo absorpcyjne) nie różni się on niczym od naturalnego β — karotenu).
- 714 x W 577.16 L1 — 6,51
Bohlmann F (Org. — Chem., Inst., der T. H. Braunschweig). **Budowa i działanie witaminy A**. „Konstitution und Vitamin A-Wirksamkeit”. Angew. Chem. Weinheim, dwutyg., t. 62, Nr 1, 7 stycz. 50, s. 4, A 4, 2,5 str., 30 poz. bibl. — Zestawiono 23 pochodne akseroftolu (witaminy A) i porównano ich działanie fizjologiczne z działaniem witaminy A, w zależności od różnic w budowie łańcucha bocznego cząsteczki (różne podstawniki i układ wiązań podwójnych).
- 715 x W 541.54:545.82:577.16 L1 — 6,51
Brink N. G., Kuehl F. A., Jr., Folkers K., (Research Laboratories, Merck & Co, Inc., Rahway, New Jersey). **Witamina B₁₂ jako związek koordynacyjny cyjanokobaltowy**. „Vitamin B₁₂ as a Cyano - Cobalt Coordination Complex”. Science, Lancaster, tyg., t. 112, Nr 2909, 29 wrześ. 50, s. 354, B 5, 1 str., 8 poz. bibl. — Witaminę B₁₂ charakteryzuje obecność grupy cyjanowej, ogrzewanie bowiem w kwasie solnym, szczawowym lub rozcieńczonym siarkowym w obecności nadmanganianu potasu, powoduje wydzielanie cyjanowodoru. Grupa cyjanowa połączona jest prawdopodobnie z kobaltem wiązaniem koordynacyjnym. Witamina B₁₂ nie wykazuje obecności grupy cyjanowej ani też prążka absorpcyjnego przy 4,69 μ. charakterystycznego dla potrójnego wiązania między węglem i azotem.
- 716 x W 547.466.8.024 L1 — 6,51
Billet D **Badania nad analogonami strukturalnymi chloromycetyny. III O p-nitrofenyloserynie**. „Recherches d'analogues structuraux de la chloromycetine. III. Sur la paranitro - phénylsérine”. Compt. rend. Paryż, tyg., t. 230, Nr 14, kw. 50, s. 1358, A 4, 2 str., 7 poz. bibl. — Otrzymano p-nitrofenyloserynę metodą Dalglisha z p-nitrobenzaldehydu. Otrzymany związek był nieczynny wobec E. coli. Przypuszczano, że powodem tego jest przestrzenna konfiguracja kwasu, należąca do serii erytro, podczas gdy pochodne chloromycetyny posiadają konfigurację treo i wykazują czynność wobec S. paradyssenteriae. Wobec tego otrzymano p-nitrofenyloserynę przez bezpośrednie nitrowanie fenyloseryny (metoda Erlennmayera). Otrzymany związek miał konfigurację substancji wyjściowej, czyli treo, i wykazywał pewne działanie wobec E. coli.
- 717 x W 577.153.025:591.175.083 L1 — 6,51
Zubenko P M., Rewa A. D., Płachotiszina E. T. (Kafedra biochemii Dnepropietrowskiego Uniwersytetu). **O aktywności adenozynotrójfosfatazy i amylazy w mięśniach pozbawionych nerwów**. „Ob aktywnosti adenozintri — fosfatazy i amilazy w denerwированных мышцах”. Biochimija, Moskwa Leningrad, 2-mies., t. 15, Nr 1, stycz.-luty 50, s. 79, B 5, 6,5 str., 6 tab., 23 poz. bibl. — Usunięcie nerwów z mięśni powoduje spadek aktywności adenozynotrójfosfatazy, fosforylasy i fosfoglukomutazy. W tych mięśniach rozkład glikogenu przebiega wolniej. Acetylcholina w dużych dawkach hamuje działanie adenozynotrójfosfatazy, w małych dawkach natomiast wzmacnia jej działanie. W mięśniach, pozbawionych nerwów, spada także czynność amylazy.
- 718 x W 547.466.4.05 L1 — 6,51
Sheehan J. C., Bolhofer W. A. — (The Massachusetts Institute of Technology). **Nowy sposób wydzielania hydroksylizyny**. „A New Isolation of Hydroxylysine”. J. Am. Chem. Soc., Waszyngton, mies., t. 72, Nr 6, czerw. 50, s. 2466, B 5, 3 str., 20 poz. bibl. — Podano nowy sposób wydzielania hydroksylizyny z żelatyny. Żelatynę poddaje się hydrolizie, oddziela się argininę, a następnie mieszaninę lizyny i hydroksylizyny. Te ostatnie rozdziela się metodą chromatograficzną.
- 719 x G 547.2:615.9 L1 — 6,51
Amor A. J. (Assoc. of Industrial Medical Officers). **Działanie toksyczne rozpuszczalników (I)**. „The Toxicity of Solvents”. Paint. Manuf., Londyn, mies., t. 20, Nr 2, luty 50, s. 53, B 5, 5,5 str., 6 tab. — Własności toksyczne szeregu rozpuszczalników przemysłowych, należących do następujących grup chemicznych: 1) alkohole, 2) amidy i aminy, 3) estry, 4) etery, 5) pochodne furanu.
- 720 x W 577.17:546.268.5 L1 — 6,51
Frederoc Q. E., Neurath H. (The Duke University School of Medicine). **Współdziałanie insuliny z anionami tycyjanowymi i innymi. Ciężar cząsteczkowy insuliny**. „The Interaction of Insulin with Thiocyanate and other Anions. The Minimum Molecular Weight of Insulin”. J. Am. Chem. Soc., Waszyngton, mies., t. 72, Nr 6, czerw. 50, s. 2684, B 5, 7,5 str., 10 wyk., 1 tabl., 31 poz. bibl. — Przebadano rozpuszczalność insuliny, elektroforezę, sedimentację i dyfuzję w roztworach wodnych o różnym pH w obecności anionów tycyjanowego i innych. Zbadano połączenia insuliny z jonem tycyjanowym. Badania doprowadziły do wniosku, iż ciężar cząsteczkowy insuliny wynosi co najmniej 6000.

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

Via. Kwasy, Zasady, Sole, Chemikalia

721 x W 661.322.1:661.41:661.856.318:741.1 L1 — 6,51

Otrzymywanie alkaliów w USA. „U.S. Alkali processes“. Chem. Age. Londyn, tyg., t. 62, Nr 1601, 18 marz. 50, s. 395, A 5, 1 str. — Przegląd stosowanych obecnie metod przemysłowych otrzymywania: chloru, miedzi, sody kaustycznej oraz chlorobenzenu.

722 x G 622.76:622.33:621.35 L1 — 6,51

Przygotowanie węgla do fabrykacji elektrod. „La préparation du charbon pour la fabrication des électrodes“. J. Four Élec., Paryż, mies., t. 53, Nr 3, maj-czerw. 50, s. 75, A 4, 3,5 str. — Opis procesów stosowanych w Niemczech: metody flotacyjne (z towarzyszeniem zabiegów chemicznych lub bez), mające na celu zwiększenie czystości węgla.

723 x G 66.0:658 L1 — 6,51

Ray J. N. Rozwój przemysłu w Indiach. — Teraźniejszość i przyszłość. „Industrial Development of India — Present and Future“. J. Indian Chem., Soc., Calcutta, mies., t. 27, Nr 2, luty 50, s. 47, B 5, 14,5 str. — Szczegółowe przedstawienie rozwoju, stanu obecnego i planów na przyszłość przemysłu: chemicznego i pokrewnych w Indiach. Główne przemysły: kwas siarkowy, superfosfat, siarczan amonu, dwuchromiany, soda, soda kaustyczna, chlor, farmaceutyki. Planowane: penicylina, „Pas“, materiały wybuchowe, produkty chemicznej przeróbki węgla, barwniki, stal, cement, włókna sztuczne, chemikalia dla gumy. Omówiono kwestię kadr oraz kwestię ochrony rezerw surowcowych.

724 661.25.703.1 L1 — 6,51

Barr J. A. (Consulting engineer of Mt. Pleasant, Tenn.). Kupować czy produkować kwas siarkowy. Metoda komorowa czy kontaktowa. „H₂SO₄ Buy or build. Chamber or contact“. Chem. Eng., mies., t. 57, Nr 4, kw. 50, s. 106, 29 × 21 cm, 4 str., 1 fot., 2 rys., 2 tab. — Porównawcza analiza ekonomiczna kosztów produkcji kwasu siarkowego metodą kontaktową i komorową. Artykuł zawiera tablicę porównawczą kosztów eksploatacji (z rozbiem na elementy) dla 4-ch wielkości zakładu oraz schematy produkcji.

725 661.257:66.097.36 L1 — 6,51

Lesochin J. G., Frabier D. G. i Muchlenow J. P. (Laboratorium ogólnej technologii chem. Leningradzkiego Inst. Technologicz.). „Wpływ siarczanów żelaza na katalizator wanadowy w produkcji kwasu siarkowego metodą kontaktową.“ „Wlijanije sulfatow železa na wanadiewyj katalizator w proizwodstwie siernoj kontaktnoj kisłoty“. Ž. Prikladn. Chim., mies., t. 23, Nr 4, kwiec. 50, s. 345, 26 × 17, 5 str., 2 wyk., 2 tab., 9 poz. bibl. — Wyniki badań dla sprawdzenia twierdzenia Sieckiego o przyczynach tworzenia się krusty siarczanu żelaza na katalizatorze wanadowym. Badania przeprowadzono w obecności domieszki mechanicznej do gotowego katalizatora oraz po wprowadzeniu siarczanu żelaza do katalizatora podczas jego przygotowania.

726 x W 661.258 L1 — 6,51

Wasiliew S. W. (Katedra Chemii Czuwaskiego Państwowego Instytutu Pedagogicznego). Otrzymywanie kwasu siarkowego metodą elektrolityczną. „Połucze-

nije elektrolitczskoj siernoj kisłoty“. Ž. Prikladn. Chim., mies., t. 23, Nr 4, kwiec., 50, s. 385., 26 × 17 cm, 11 str., 1 rys., 1 wyk., 5 tab., 9 poz. bibl. — Wyniki badań nad otrzymywaniem kwasu siarkowego drogą elektrolizy siarczanu sodowego i siarczanu miedzi przy użyciu kwasu wolframowego jako pochłaniacza dwutlenku siarki.

727 661.652 L1 — 6,51

Coppa Zuccari G. Erupcje boraksowe Toskanii. „Les soufflards boraciferes de la Toscane“. Chim. Ind., mies., t. 63, Nr 4, kwiec., s. 382, A 4, 3 str., 4 fot., 2 rys. — Omówienie wykorzystania erupcji boraksowych dla przeróbki na związki boru. Przedstawione są schematy rafinacji kwasu bornego i produkcji boraksu.

728 539.89:661.259:546.173.03:518.3 L1 — 6,51

Warłamow M. Ł. Nomogram dla obliczania ciśnienia cząsteczkowego tlenków azotu nad nitrozami (układ H₂SO₄-H₂O-N₂O₃). „Nomogramma dla rasczota rawnowiesnowo dawlenia okisłow azota nad nitrozami (sistema H₂SO₄-H₂O-N₂O₃)“. Ž. Prikladn. Chim., mies., t. 23, Nr 5, maj 50, s. 470, 26 × 17 cm, 2 str., 1 wyk., 4 poz. bibl. — Równania i opracowany dla nich nomogram dla obliczenia ciśnienia cząsteczkowego tlenków azotu w zależności od temperatury i koncentracji kwasu siarkowego.

Vib. Nawozy sztuczne

729 661.004.67.7 L1 — 6,51

(Monsanto Chemical Co.). Texas City trzy lata później. „Texas City Three Years After“. Chem. Eng., mies., t. 57, Nr 4, kwiec. 50, s. 184., A 4, 2 str., 8 fot. — Omówienie obecnej zdolności produkcyjnej zakładów w Texas City, odbudowanych po eksplozji azotanu amonu w 1946 roku.

730 661.5.003(436) L1 — 6,51

Dr. Reif H. (Vinne). Produkcja nawozów azotowych w Austrii. „La production autrichienne d'engrais azotés“. Chim. Ind., mies., t. 63, Nr 4, kwiec. 50, s. 417, A 4, 3 str., 2 tab. — Przegląd gospodarczy sytuacji produkcji nawozów azotowych. Tabele produkcji i eksportu saletrzaku w okresie 1948/49.

731 66153(447) L1 — 6,51

Vergues J. (Directeur de l'Exploitation à l'Office N. I. de l'Azote Patry M.). Dir. du Service des Recherches à l'Office. N. I. de l'Azote. Produkcja amoniaku z gazu ziemnego z Saint-Marcel. „La fabrication de l'ammoniaque à partir du gaz naturel de Saint-Marcel“. Chim. Ind. mies., t. 63, Nr 5, maj 50, s. 487, A 4, 7 str., 8 fot., 2 rys. — Opis instalacji rozkładu metanu w fabryce w Tuluzie według metody Chemical Construction Corporation i w fabryce Pierrefitte według metody Office National Industriel de l'Azote.

Vid. Szkło, Emalie, Materiały Ogniotrwałe, Cement, itp.

732 x W 536.33:666.1.037.821:666.1.038.4 L1 — 6,51

Richardson H. K. (Bloomfield N. J.). Ogrzewanie przez promieniowanie w produkcji wyrobów szklanych. „Radiant Heating in Glassworking Production and Equipment“. Am. Cer. Soc. Bull., Columbus, mies.,

Technologia Nieorganiczna

t. 29, Nr 1, stycz. 50, A 4, 6,5 str., 10 fot., 4 rys., 3 wykr., 2 tab. — Zastosowanie ogrzewania przez promieniowanie do wyżarzania uformowanych wyrobów szlanych wykazało, że: 1) teoretycznie oznaczony czas ogrzewania jest bardzo zbliżony do czasu otrzymanego w praktyce przy użyciu ceramicznych palników do ogrzewania przez promieniowanie, 2) ogrzewanie tego typu daje momentalne nagrzanie od tej samej temperatury obu stron wyrobu szklanego, mimo że tylko jedna strona jest zwrócona do źródła promieniowania. 3) Aby otrzymać należyte działanie palników ceramicznych i mieć możność kontroli ogrzewania, można mieszać gaz z powietrzem przed doprowadzeniem go do palników.

733 x W 513.6 L1 — 651

Haines G. T. **Higiena przemysłowa**. „Industrial Hygiene”. Ind. Eng. Chem. Easton, mies., t. 42, Nr 3, sierp. 50, s. 93A, A 4, 1,5 str., 1 rys., 1 tab. — Zagadnienie zabezpieczenia pracownika przed promieniowaniem cieplnym (szczególnie w pewnych gałęziach przemysłu jak huty szkła, itp.) nie jest dostatecznie brane pod uwagę. Zwykle stosowane metody jak zwiększenie szybkości przepływu powietrza wokół źródła promieniowania, lub ogólna wentylacja są bezprzedmiotowe, gdyż czynniki te nie mają wpływu na promieniowanie ciepłe.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VIIa. Paliwa naturalne, Syntetyczne i Smary

734 x W 622.323:665.58 L1 — 6,51

Heinemann F. (Philadelphia, U.S.A.). **Przegląd nowych patentów amerykańskich z dziedziny ropy naftowej (20)**. „Recent American Petroleum Patents (20)”. Petroleum (Londyn), mies., t. 13, Nr 9, wrzes. 50, s. 241, A 4, 3 str. — Przytoczone streszczenia patentów, dotyczących nowych metod wiertniczych, procesów rafinacji i odsiarczania ropy, procesów konwersji, izomeryzacji, alkilowania, polimeryzacji, uwodorniania i odwodorniania oraz syntezy węglowodorów.

735 x W 662.753:665.45:665.(42) L1 — 6,51

Czwarta światowa konferencja na tematy energetyczne. „Fourth World Power Conference”. Petroleum (Londyn), mies., t. 13, Nr 11, list. 50, s. 289, A 4, 4 str., 1 rys., 2 wykr. — Na IV-ej światowej konferencji zwołanej w lecie 1950 r. w Londynie, tematem obrad — między innymi była technologia nafty. Wygłoszono referaty dotyczące: nowych metod rafinacji, zastosowania skroplonych gazów, produkcji wysoko-oktanowej benzyny, paliw naturalnych i syntetycznych oraz olejów łupkowych.

736 x W 665.45 (041) L1 — 6,51

Konferencja na temat oleju łupkowego i węgla bitumicznego (2). „Oil Shale and Cannel Coal Conference (2)”. Petroleum (Londyn), mies., t. 13, Nr 9, wrzes. 50, s. 230, A 4, 5 str., 2 rys., 2 tab. — Na obradach sekcji B Konferencji, zwołanej przez Instytut Naftowy w Szkocji, omówiono między innymi metody wyprężania w retortach i podano skład chemiczny oleju łupkowego, oczyszczania i przerabiania produktów ubocznych i podane skład chemiczny destylatów oleju łupkowego pochodzenia szkockiego.

737 x W 542.944.5:546.131:547.312.4 L1 — 6,51

Krencel B. A., Pokotilo N. A. (Instytut nerti AN ZSRU). **O przyłączeniu chlorowodoru do butylenów**

w fazie gazowej w obecności katalizatorów glinowo-krzemionkowych. „O prisojedinenii chloristogo wodoroda k butilenam w gazowej fazie na aluminosilikatnom katalizatore”. Z. Prikladn. Chim., Moskwa, mies., t. 23, Nr 8, sierp. 50, s. 864, B 5, 4,5 str., 5 rys., 4 tab., 5 poz. bibl. — Przyłączenie chlorowodoru do butylenu w fazie gazowej w obecności naturalnego askanitu. Optymalna temp. 100° przy szybkości gazów ok. 70 l/l kontaktu na godz. W tych warunkach otrzymano drugorzędowy chlorek butylu z wydajnością do 79,5%. Stwierdzono, że izobutylen zawarty w gazie wyjściowym polimeryzuje na askaniecie zmniejszając wydajność chlorku butylu. Maksymalne obciążenie 113 g/godz. chlorku butylu na 1 litr kontaktu.

738 662.643 L1 — 6,51

Clark E. L., Pelipetz M. G., Storch H. H., Weller S. i Schreiber S. (Central Experiment Station, U. S. Bureau of Mines, Pittsburgh, Pa). **Uwodornianie węgla w stanie fluizydowanym**. „Hydrogenation of Coal in a Fluidized Bed”. Ind. Eng. Chem., mies., t. 42, Nr 5, maj 50, s. 861, A 4, 4,5 str., 1 rys., 2 wykr., 5 tab., 7 poz. bibl. — Opis i wyniki badań na skalę laboratoryjną nad uwodornianiem węgla w stanie fluizydowanym. Wyniki prób pozwalają przypuszczać, iż metoda ta zastąpi metodę Bergiusa.

739 x W 621.892:658.2(07) L1 — 6,51

Nowoczesna fabryka smarów. „A Modern Grease Plant”. Petroleum, (Londyn), mies., t. 13, Nr 9, wrzes. 50, s. 228, A 4, 2 str., 9 fot. — Nowoczesna fabryka smarów w Kalifornii jest największą tego typu fabryką na świecie i zajmuje jeden budynek o powierzchni 7½ akrów. Zdolność przeróbca tych zakładów obliczona jest na 38 milionów lb. smarów rocznie. Koszt budowy wyniósł 2.500 tysięcy dolarów. Podane są fotografie najważniejszych urządzeń.

740 x W L1 — 6,51

Brown C. O. **Aparatura i projektowanie**. „Equipment and Design”. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 10, paźdz. 50, s. 57A, A 4, 1,5 str. — Zagadnienie zaopatrzenia wielkich ośrodków w gaz opałowy miejski staje się coraz bardziej ostre, a mianowicie: a) Użycie gazu ziemnego do celów opałowych będzie się zmniejszać, gaz ziemny jest zbyt cennym surowcem chemicznym. b) Stosowanie koksu do produkcji gazu generatorowego jest nieracjonalne i niekonieczne. Należy przejść na węgiel kamienny. c) Należy przewidywać intensywny rozwój nowych metod otrzymywania gazu miejskiego z węgla kamiennego przez zgazowanie w zawieszinie. Metoda ta wymaga specjalnych materiałów ognioodpornych (parę wodną podgrzewa się do temp. ok. 1800°C).

VIII. Półprodukty i Barwniki

741 x W 542.251.3:547.292.-23:547.458.82:547.584-26 L1 — 6,51

Reid E. E. (Baltimore). **Estryfikacja**. „Estrification”. Ind. Eng. Chem., Waszyngton, mies., t. 42, Nr 9, wrzes. 50, s. 1667, A 4, 4,5 str., 3 fot., 110 poz. bibl. — Przegląd literatury z r. 1949, dotyczącej estryfikacji. Omówiono katalizatory estryfikacji w fazie ciekłej i gazowej; zastosowanie bezwodników kwasowych, ketenu, olefin i acetyleny do otrzymywania estrów oraz inne zagadnienia z tej dziedziny. Największe zagadnienie przemysłowe mają estry kwasu octowego (etylowy i butylowy), kwasu ftalowego (dwubutyłowy i dwuoktyłowy) oraz estry celulozy.

Technologia Organiczna

VIII. Środki Lecznicze.

742 x W 541.8:542.95:547.22-931:09:616-03 L1 — 6,51

Scholler C. (Ludwigshafen). **Regulowanie rozpuszczalności substancji leczniczych w wodzie i w tłuszczach.** Über die Regelung der Wasser und Lipoidlöslichkeit pharmazeutisch wirksamer Verbindungen. Angew. Chem., Weinheim, 2-tyg., t. 62, Nr 1, 7 stycz. 50, s. 7, A 4, 3 str., 15 poz. bibl. — Podano metodę przeprowadzania związków trudnorozpuszczalnych w wodzie lub w tłuszczach w łatwo-rozpuszczalne. Metoda polega na utworzeniu w cząsteczkach licznych wiązań eterowych lub grup glikolowych przez działanie tlenku etylenu. Podano liczne przykłady zastosowania.

743 x W 547.831.2.07:615.75 L1 — 6,51

Surrey A. R., Hammer H. F. (The Sterling - Winthrop Research Institute, Rensselaer, New York). **Otrzymywanie 7-chloro-4-(4-N-metylo-N-hydroksyetyloamino)-1-metylobutyloamino)-chinoliny i związków pokrewnych.** „The Preparation of 7-Chloro-4-(4-N-ethyl - N - hydroxy - ethyl - amino) - 1-methylbutylamino) - quinoline and Related Compounds“. J. Am. Chem. Soc., Waszyngton, mies., t. 72, Nr 4, kw. 50, s. 1814, B 5, 2 str. 1 tab., 4 poz. bibl. — W poszukiwaniu nowych leków przeciwmalarycznych przygotowano sześć pochodnych 4-aminochinoliny i stwierdzono, że związek wymieniony w tytule posiada najlepsze własności przeciwmalaryczne. Opisano przebieg prowadzonych syntez.

744 x W 547.92.07:577.17 L1 — 6,51

Hersberg E. B., Rubin M., Schwenk E., **Synteza estronu z androstadienionu.** „Synthesis of estrone from androstadienedione“. J. Org. Chem., Baltimore, 2-mies., t. 15, Nr 2, marz. 50, s. 292, B 5, str., 23 poz., bibl. — Reakcja aromatyzacji według Inhoffena Δ 1,4-androstadien-3,17-dionu daje mieszaninę estronu i 1-metyloestronu. Opisano metodę aromatyzacji w sposób ciągły Δ 1,4 androstadien-3,17-dionu na estron. Określono stałe fizyczne b. dokładnie oczyszczonego syntetycznego estronu.

745 x W 547.562.07:547.732:547.821.2:615.31 L1 — 6,51

Morel Ch. J., Stoll W. G. (Pharm-Wissenschaftliches Labor. der J. R. Geigy A. G., Basel). **Związki antyhistaminowe. Zasadowe pochodne eterów renolowych.** „Antihistaminica. I. Basiche Phenolaether — Derivate“. Helv. Chim. Acta, Basel, t. 33, Nr 3, 2 maj 50, s. 516, B 5, 6 str., 2 tab., 9 poz. bibl. — Synteza 2-/o-(β — dwumetyloamino-alkoksy) — benzylo/-tiofenu oraz 2-/o (β — dwumetyloamino-alkoksy) benzylo/-pirydyny oraz ich własności antyhisaminowe w zależności od grupy alkoksy. Podano 6 syntez.

746 x W 541.8:547.565.04:8.035 L1 — 6,51

Girard P., Kerny G. **O konserwacji roztworów adrenaliny.** „Sur la conservation des solutions d'adrenaline“. Ann. pharm. franc., Paryż mies., t. 8, Nr 6, czerw. 50, s. 462, B 5, 3 str., 1 tab. — Badano kilkuletnie roztwory adrenaliny w ampulkach, przygotowanych trzema sposobami: według Farmakopei francuskiej, wg przepisów armii francuskiej i sposobem Luhra i Reitschela. W tabeli podano wyniki badań.

747 x W 547333.3.07:547.07 L1 — 6,51

Buzas A., Dufour C., (Laboratoire de Physiologie Generale de la Sorbonne et Service de Biochemie de l'Inst. de Recherches Scient. sur le cancer). **Otrzymy-**

wanie β -(para-oksy-fenyl) -izopropyl-metyloaminy. „Sur la preparation de la β -(para-oxy-phenyl) -isopropyl-methylamine“. Bull. Soc. Chim. France, Paryż, 2-mies., Nr 1—2, stycz. — luty 50, s. 139, A 4, 1,5 str., 6 poz. bibl. — Opisano szczegółowo otrzymywanie β -(para-oksy-fenyl) -izopropyl-metyloaminy, podając metodę prostszą i prowadzącą do uzyskania lepszych wydajności, niż opisane poprzednio w literaturze.

VII.i. Agrochemia

748 x W 615.9:576.88 L1 — 6,51

Trujące chemikalia stosowane w rolnictwie. „Toxic agricultural chemicals“. Chem. Age., Londyn, tyg., t. 62, Nr 1.600, 11 marz., 50, s. 364, A 5, 1,5 str., 1 poz. bibl. — Środek owadobójczy DNOC — 3,5 — dwunitroortokrezol może łatwo spowodować śmiertelne zatrucie u ludzi. Wprowadzone ostatnio związki organofosforowe: parathion, TEPP i HETP są toksyczne w takim stopniu, jak nikotyna. Związki te łatwo hydrolizują z wytworzeniem substancji nieszkodliwych dla zdrowia

749 x W 547.26-118.07.004.1:516.89 L1 — 6,51

Melnikow N. N., Mandelbaum Ja. A., Popow P. W. **Synteza i własności owadobójcze niektórych estrów kwasu fosforowego.** „Sintez i insektisidnyje swojstwa niekotorych efirow fosfornoj kisloty“. DAN ZSRR, Moskwa, 3 mies., t. 71, Nr 3, marz. 50, s. 485, B 5, 2,5 str., 3 tab., 2 poz. bibl. — Autorzy zsyntetyzowali szeregi estrów kwasu tiosforowego. Związki te dają się destylować bez rozkładu tylko przy wysokiej próżni i są trudno rozpuszczalne w wodzie. W rozpuszczalnikach organicznych rozpuszczają się dobrze. Własności owadobójcze tych związków są wielokrotnie wyższe, niż DDT.

750 x W 539.139:638.1 L1 — 6,51

M. D. **Użycie izotopów w studiach agronomicznych.** „L'emploi des isotopes dans la recherche agronomique“. Industrie Chimique, Paryż, mies., t. 37, Nr 398, wrzes. 50, s. 240, A 4, 0,5 str. — Badania te mają na celu zwiększenie światowej produkcji rolnej. Izotopy badane: N^{13} , Ca^{45} , Na^{24} , K^{42} . Niektórzy badacze dowodzą, że pewne pierwiastki promieniotwórcze sprzyjają wzrostowi roślin. Inni zalecają ostrożność w dziedzinie wniosków przy nawożeniu radiocynnym.

VII.j. Fermentacja i środki spożywcze

751 x W 543.854.7:545.32:663.916:664.144/19 L1 — 6,51

Rheinländer A. H. **Identyfikacja i przybliżone oznaczenie cukrów redukujących w obecności sacharozy.** „Identification and approximate estimation of reducing sugars in the presence of sucrose“. Analyst, Londyn, mies., t. 75, Nr 893, sierp. 50, s. 444, B 5, 3 str., 1 wyk. — Podano sposób przybliżonego oznaczenia zawartości cukrów redukcyjnych obok sacharozy na drodze polarymetrycznej w próbkach czekolady, cukierkach itp. Nomogram.

VIII. Inżynieria chemiczna

752 x W 622.76:66.01 L1 — 6,51

Clemmer J. B. (United States Bureau of Mines, Tucson, Ariz.). **Flotacja.** „Flotation“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 41, Nr 1, stycz. 49, s. 41, A 4, 3 str., 49 poz. bibl. — (Podstawowe operacje Inżynierii Chemicznej — prace głównie za rok 1948). Tematyka prac objętych dokumentacją: 1) Oryginalne przyczynki do teorii flotacji. 2) Nowe chemikalia flotacyjne. 3) Flotacja przemysłowa (metale rzadkie i szlachetne, rudy

Inżynieria Chemiczna.

siarczkowe, rudy tlenkowe, węglany, baryt, węgiel kamienny). 4) Aparatura flotacyjna.

753 x W 532.5:621.6:02:66.06 L1 — 6,51

Boucher D. F. (E. I. Du Pont De Nemours Co., Inc., Wilmington, Del.). **Dynamika płynów.** „Fluid Dynamics“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 41, Nr 1, stycz. 49, s. 44, A 4, 7,5 str., 1 fot., 259 poz. bibl. — (Podstawowe operacje Inżynierii Chemicznej — prace głównie za rok 1947—1948). Tematyka prac objętych dokumentacją: 1) Podstawowe zagadnienia mechaniki cieczy. 2) Przepływ cieczy (układu jednofazowego) przez przewody o przekroju kołowym i niekołowym). 3) Przepływ cieczy (układu dwufazowego: gaz — ciecz, gaz — ciało stałe, ciecz — ciało stałe). 4) Ruch złoża fluidalnego (fluidyzacja, badanie i zastosowania). 5) Przepływ cieczy przez aparaturę. 6) Pompy do cieczy (wirowe, rotacyjne, dmuchawy, kompresory, propellery, nowe konstrukcje). 7) Metody pomiarowe (zwiększki pomiarowe, anemometry i in.). 8) Pomiary lepkości cieczy (specjalne typy viskozymetrów i metod pomiarowych).

754 x W 66.061.5:541.122.2 L1 — 6,51

Cruickshank A. J. B., Haertsh N. Monter T. G. (University of Sydney Australia). **Równowagi ciecz — ciecz dla układów czteroskładnikowych.** „Liquid-Liquid Equilibria of Four-Component Systems“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 10, paźdz. 50, s. 2154, A 4, 4,5 str., 11 wyk., 1 tab., 8 poz. bibl. — Stechiometryczne obliczenia rozdzielania dwu- i trójskładnikowych mieszanin za pomocą ekstrakcji periodycznej pojedynczym względnie mieszanym rozpuszczalnikiem. Opracowano metodę graficzną skracającą i ułatwiającą obliczenia; dodatkową korzyścią jest zastosowanie układu współrzędnych Kartezjusza zamiast współrzędnych logarytmicznych.

755 x W 536.25:66.04 L1 — 6,51

Inglesent H., Storow J. A. **Przenoszenie ciepła w węzownikach.** „Heat Transmission in Coils“. Ind. Chemist., Londyn, mies., t. 26, Nr 306, lip. 50, s. 313, A 4, 4 str., 4 wyk., 2 tab., 15 poz. bibl. — Badano przenoszenie ciepła (określenie sumarycznego współczynnika przenoszenia ciepła) dla węzowników zanurzonych w cieczy, bez dodatkowego mieszania.

756 x W 541.183:66.06:66.073.8 L1 — 6,51

Carlson H. C. (E. I. Du Pont De Nemours Co., Inc., Wilmington, Del.). **Absorpcja i nawilżanie.** „Absorption and Humidification“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 41, Nr 1, stycz. 49, s. 12, A 4, 3,5 str., 1 fot., 35 poz. bibl. — (Podstawowe operacje Inżynierii Chemicznej — Prace za 1948 r.). Wyróżniają się 3 główne kierunki prac: a) badanie absorpcji w kolumnach z wypełnieniem (m. in. absorpcja NH_3 , SO_2 , HCl w wodzie, absorpcja SO_3 w mieszaninie kwasów azotowego i siarkowego, usuwanie absorpcyjne CO_2 z gazu do syntezy amoniaku, pomiary oporów hydraulicznych kolumn absorpcyjnych), b) badanie absorpcji węglowodorów w kolumnach półkowych za pomocą olejów mineralnych, c) badanie absorpcji przy przebiegu reakcji chemicznej (absorpcja NH_3 w kwasie siarkowym, H_2S w ługu sodowym i amoniaku i in.).

757 x W 541.183:66.02 L1 — 6,51

Harris B. **Adsorpcja.** „Adsorption“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 41, Nr 1, stycz. 49, s. 15, A 4, 4 str., 167 poz. bibl. — (Podstawowe operacje Inżynierii Che-

micznej — Prace za rok 1947—1948). Opracowana dokumentacja dotyczy: 1) Zastosowania adsorpcji do technicznego rozdzielania, oczyszczania i suszenia gazów (np. rozdzielanie kryptonu, ksenonu i argonu). 2) Matematycznego opracowania teorii adsorpcji. 3) Badania adsorbentów (węgiel aktywny, magnezja i in.). 4) Rola adsorpcji w katalizie. 5) Zastosowanie adsorpcji do faz ciekłych.

758 x W 66.012:66.048 L1 — 6,51

Walsh T. J. (Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio). **Destylacja w wysokich temperaturach.** „High Temperature Distillation“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 41, Nr 1, stycz. 49, s. 25, A 4, 2 str., 1 fot., 47 poz. bibl. — (Podstawowe operacje Inżynierii Chemicznej — Prace za 1948 r.). Tematyka prac objętych dokumentacją: 1) Destylacja przemysłowa (terpentyna, produkty naftowe, badanie wpływu wypełnienia kolumny destylacyjnej na przepływ cieczy). 2) Teoria destylacji. 3) Technika obliczeń przy projektowaniu kolumn destylacyjnych. 4) Laboratoryjne aparaty do destylacji (m. in. kolumna do destylacji w równowadze, kolumna semi-mikro o pojemności 2 ml, mikrokolumny: zwykła i do destylacji molekularnej). 5) Równowagi w mieszaninach dwu- i trójskładnikowych.

759 x W 66.012:1/77 L1 — 6,51

Young A. J. **Automatyczna kontrola procesów chemicznych. Część 4.** „The Automatic Control of Chemical Processes. Part. 4“. Ind. Chemist. Londyn, mies., t. 26, Nr 307, sier. 50, s. 343, A 4, 9 str., 6 rys., 12 wyk. — Metoda kontroli dwustopniowej. Czynniki wpływające na układ kontrolny (ilość energii pochłaniana lub wydzielana podczas procesu, żądane granice dokładności kontroli, charakter materiałów biorących udział w procesie chemicznym, liczba zmienianych parametrów wpływających na proces). System kontrolny poziomu cieczy. System kontrolny temperatury. Metoda ciągła kontroli procesów.

760 x W 66.02.001 L1 — 6,51

Johnstone R. E. **Nowoczesne tendencje w prowadzeniu doświadczeń półtechnicznych.** „Modern Trends in Pilot Plant Experimentation“. Ind. Chemist., Londyn, mies., t. 26, Nr 307, sier. 50, s. 339, A 4, 4 str., 7 poz. bibl. — Rozwój procesów technologicznych zależy w wielkiej mierze od sprawności badań w skali półtechnicznej, które składają się z: 1) Wstępnego badania inżynieryjnego (określenie celu skali półtechn.). 2) Zaprojektowania instalacji półtechnicznej. 3) Zaplanowania doświadczeń tak, aby uzyskać odpowiednie wyniki w krótkim czasie bez zbędnych kosztów. 4) Wykonania doświadczeń. 5) Opracowania wyników tak, aby były najszybsze dla inżyniera-konstruktora instalacji fabrycznej. Dyskusja poszczególnych punktów.

761 x W 621.929:66.022 L1 — 6,51

Rushton J. H. (Institute of Technology, Chicago, III). **Mieszanie.** „Mixing“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 41, Nr 1, stycz. 49, s. 61, A 4, 3 str., 21 poz. bibl. — (Podstawowe operacje Inżynierii Chemicznej — Prace za rok 1947—1948). Tematyka prac objętych dokumentacją: 1) Zależność efektu mieszania od zużycia mocy i liniowej szybkości mieszadła. 2) Wpływ przegród (w mieszaku) na efekt mieszania i zużycie mocy. 3) Przenoszenie ciepła w mieszalnikach. 4) Badanie efektu mieszania w autoklawach. 5) Laboratoryjne maszyny (różnych typów) do mieszania.

Inżynieria Chemiczna.

762 x W 621.6.02.66.02 L1 — 6,51

Wright R. E., (Chemical Company, St. Louis). **Transport materiałów.** „Materials Handling“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 41, Nr 1, stycz. 49, s. 59, A 4, 1 str., 1 fot., 19 poz. bibl. — (Podstawowe operacje Inżynierii Chemicznej — Prace za 1949 r.) Tematyka prac objętych dokumentacją: 1) Transport gazów i cieczy (nowa konstrukcja pompy do cieczy, charakteryzująca się stałą szybkością tłoczenia, bez pulsacji, o wydajności od 75 ml/godz., typy turbokompresorów niemieckich). 2) Transport materiałów stałych (specjalne wózki do przeładunku, konweyery). 3) Urządzenia specjalne (m. in. urządzenie do automatycznego dozowania ciał stałych i cieczy).

763 x W 541.123.59:661.18.004.1 L1 — 6,51

Kunin R. (Rohm Haas Co., Philadelphia, Pa). **Wymiana jonów.** „Ion Exchange“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 41, Nr 1, stycz. 49, s. 55, A 4, 3,5 str., 1 fot., 130 poz. bibl. — (Podstawowe operacje Inżynierii Chemicznej — Prace głównie za 1947—1948). Tematyka prac objętych dokumentacją: 1) Teoria i mechanizm wymiany jonów w wymiennikach organicznych i nieorganicznych. 2) Zmiękczenie wody za pomocą jonitów. 3) Usuwanie jonów z roztworów (m. in. w cukrownictwie — oczyszczanie soków buraczanych). 4) Zastosowanie jonitów do rozdzielania aminokwasów, alkaloidów i in., regeneracja cynku, chromu i miedzi z rozcieńczonych odpadkowych roztworów. 5) Nowe jonity (częściowo literatura patentowa).

764 x W 536.24:66.046 L1 — 6,51

Skaperdas G. (Kellogg Company, New York). **Przenoszenia ciepła.** „Heat Transfer“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 41, Nr 1, stycz. 49, s. 52, A 4, 3,5 str., 1 fot., 58 poz. bibl. — (Podstawowe operacje Inżynierii Chemicznej — Prace za 1948 r.) Tematyka prac objętych dokumentacją: 1) Przenoszenie ciepła podczas wrzenia cieczy (dla różnych typów powierzchni grzejnych: rur, płyt płaskich, węzownic, i in.). 2) Badania kondensacji (para wodna, styren, butadien, freon-12). 3) Przenoszenie ciepła przez konwekcję (w rurach z wypełnieniem, przy ustalonym i niestabilnym przepływie, w reaktorach z ładunkiem katalizatora, w mieszalnikach i in.). 4) Przenoszenie ciepła przez przewodnictwo (ciecze, granulowane ciała stałe). 5) Promieniowanie ciepła (współczynniki przenoszenia ciepła w piecach przemysłowych).

765 x W 548.5:66.065.5 L1 — 6,51

Crove C. S., Gray J. B. (Syracuse University, Syracuse, N. Y.). **Krystalizacja.** „Crystallization“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 41, stycz. 49, s. 22, A 4, 2,5 str., 50 poz. bibl. — (Podstawowe operacje Inżynierii Chemicznej — głównie prace za rok 1948). Zestawiona dokumentacja zawiera prace obejmujące: 1) Teorię i szybkość procesu krystalizacji (teoria przesylenia roztworu, powstawania i wzrostu kryształów). 2) Zastosowanie przemysłowe (krystalizacja ciągła azotanu amonu różnych soli nieorganicznych, krystalizacja w produkcji wolframu i tantalu, zastosowanie wirówek w krystalizacji). 3) Otrzymanie dużych kryształów pojedynczych (m. in. dużych kryształów kwarcu, w autoklawie pod ciśnieniem 150 — 400 atm. przy 350 — 400°C; otrzymywanie pojedynczych kryształów metali).

766 x W 66.067.1/45 L1 — 6,51

Miller S. A. (University of Kansas, Lawrence, Kans). **Filtracja.** „Filtration“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 41, Nr 1, stycz. 49, s. 38, A 4, 2,5 str., 72 poz. bibl. — (Podstawowe operacje Inżynierii Chemicznej — prace

za 1947—1948 r.). Tematyka prac objętych dokumentacją: 1) Oryginalne przyczynki do teorii filtracji. 2) Nowe typy aparatów filtracyjnych. 3) Technologiczne zastosowania filtracji (m. in. filtracja stopionej siarki, metody przemycania i suszenia płacka filtracyjnego, charakterystyka pracy i koszt aparatów filtracyjnych). 4) Materiały filtracyjne (m. in. włókno poliwinylowe, nylon, porowata stal spiekana). 5) Laboratoryjne aparaty filtracyjne.

IX. APARATURA

IX a. Aparatura laboratoryjna

767 x W 542.1:66.02 L1 — 6,51

Sprzęt fabryczny i laboratoryjny. „Plant and Laboratory Equipment“. Ind. Chemist, Londyn, mies., t. 26, Nr 305, czerw. 50, s. 275, A 4, 2,5 str., 5 fot. — Przyrządy laboratoryjne: 1) przenośny elektryczny wibrator do sit (6.000 oscylacji na minutę, amplituda wstrząsów regulowana), 2) przyrząd do mierzenia grubości powłok izolacyjnych (np. guma, plastyki itp.), 3) przyrząd (wakuometr) do mierzenia wysokiej próżni, rzędu 10^{-8} mm Hg, na zasadzie jonizacji gazu, 4) mostek do pomiarów przewodnictwa elektrycznego (nadaje się do kontroli zmian stężenia soli w roztworach podczas procesów produkcyjnych), 5) elektryczne, laboratoryjne płaszcze grzejne, z automatyczną regulacją temperatury $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

768 x W 727.5:661.728.676 L1 — 6,51

Chesley K. G. (Crossett Lumber Co., Crossett, Ark.). **Małe przemysłowe laboratorium badawcze. Projekt i konstrukcja.** „A Small Industrial Research Laboratory. Design and Construction“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 10, paźdz. 50, s. 2084, A 4, 4 str., 5 fot., 2 rys., 28 poz. bibl. — Szczegóły projektu i konstrukcji małego laboratorium badawczego dla przemysłu celulozowego, papierniczego i przemysłu przerobu drewna. Pracownice, pomieszczenia administracyjne i hala doświadczalna dla produkcji półtechnicznej mieszczą się w tym samym budynku. Drzewo jako materiał budowlany.

769 x W 542.1:66.02 L1 — 6,51

Sprzęt fabryczny i laboratoryjny. „Plant and Laboratory Equipment“. Ind. Chemist, Londyn, mies., t. 26, Nr 306, lipc. 50, s. 323, A 4, 1,5 str., 3 fot. — Przyrządy laboratoryjne: 1) nowy model autoklawu laborat. z mieszałem na ciśnienie robocze 50 lb/cal kw., z ogrzewaniem elektrycznym lub gazowym; 2) przyrząd samopiszący (do notowania zmian np. ciśnienia lub temperatury); 3) lampka sygnalizacyjna (wskaźnikowa) typu neonowego, o minimalnym zużyciu prądu (rzędu 1 m A).

770 x W 542.943.7:546.623.321.31:547.533 L1 — 6,51

Chlorek glinowy wysokiej jakości. „High-Grade Aluminium Chloride“. Chem. Age., Londyn, tyg., t. 62, Nr 1599, 4 marz. 50, s. 338, A 5, 1 str., 1 rys., 1 poz. bibl. — Opis konstrukcji i działania aparatury laboratoryjnej do wytwarzania chlorku glinowego w postaci proszku, nadającego się szczególnie do katalizowania reakcji takich jak otrzymywanie benzaldehydu z toluenu.

IX. b. Aparatura pomiarowa

771 x W 681.2:621.317 L1 — 6,51

Munch R. H. **Przyrządy pomiarowe.** „Instrumentation“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 8, sierpn. 50, s. 63A, A 4, 1,5 str., 2 rys. — Opis nowego, automatycznego przyrządu pomiarowego, opartego na oznaczaniu pojemności elektrycznej, który może być

Aparatura

zastosowany do mierzenia wysokości poziomu cieczy w zbiorniku, grubości taśmy plastyku, zawartości wilgoci w taśmie papieru itp.

772 x W 681.2:66.001.4 L1 — 6,51

Pollard E. F., Persell R. M., Molaison H. J., Castrock E. A. (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.). **Przyrządy sterujące w instalacjach na skalę półtechniczną. Podstawy działania i zastosowania.** „Instrumentation for Pilot Plants Operation and Application Fundamentals“. Ind. Eng. Chem. t. 42, Nr 4, kw. 50, s. 748, 29 x 21 cm, 5 str., 3 fot., 5 rys., 2 wyk., 17 poz. bibl. — Przedstawiono zasady urządzeń sterujących i ich elementy w instalacjach na skalę półtechniczną. Omówiono systemy i charakterystykę urządzeń sterujących.

773 x W 66.02:681.17 L1 — 6,51

Young A. J. **Automatyczna kontrola procesów chemicznych. Część 3.** „The Automatic Control of Chemical Processes. Part 3“. Ind. Chemist., Londyn, mies., t. 26, Nr 305, czerw. 50, s. 243, A 4, 6 str. — Trzeci z serii artykułów, dotyczących automatycznej kontroli procesów chemicznych: metody pomiarowe i kontrolne temperatury. Termometry płynowe, gazowe i termoelektryczne. Obliczanie czułości przyrządów. Wybór przyrządu dla danego zakresu temperatury (dla temp. —200° do 500°C temperatury oporowe; od 100° do 1300°C termopary). Zasadnicze znaczenie potencjometru jak przyrządu do kontroli temperatury za pomocą termoelementów.

774 x W 542.1:66.02 L1 — 6,51

Sprzęt fabryczny i laboratoryjny. „Plant and Laboratory Equipment“. Ind. Chemist., Londyn, mies., t. 26, Nr 307, sierp. 50, s. 373, A 4, 1,5 str., 3 fot. — 1) Oliwiarka o stałym poziomie; 2) Przyrząd do regulacji ciśnienia (na ciśnienie niskie, średnie i wysokie, od 28" Hg próżni do ciśnienia 250 lb/cal kw.); 3) Przyrząd precyzyjny do kontroli wysokości poziomu cieczy w zbiornikach (zakres maksymalny 50 ft., dokładność 1/8" niezależna od zakresu; może być stosowany jako przyrząd odległościowy).

IX. c. Aparatura fabryczna

775 x W 621.64.003.2 L1 — 6,51

Wright R. E. **Transport materiałów.** „Materials Handling“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 10, paźdz. 50, s. 87A, A 4, 1,5 str., 1 wyk., 3 poz. bibl. — Koszt transportu gazów lub cieczy przez rurociąg można zmniejszyć, jeżeli średnicę rurociągu oblicza się uwzględniając optymalne warunki ekonomiczne (tj. między innymi takie parametry jak koszt energii elektrycznej, koszt inwestycji i m.b. rurociągu itp.). Należy mieć na uwadze, że w przemyśle chemicznym koszt rurociągów waha się od 7 do 60 proc. ogólnych kosztów projektu fabryki (2 przykłady rachunkowe obliczenia $\odot$ rurociągu stalowego).

776 X W 621.6:66.02 L1 — 6,51

Wright R. E. **Transport materiałów.** „Materials Handling“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 7, lip. 50, s. 81A, A 4, 1,5 str., 7 poz. bibl. — Zastosowanie pomp wirowych w przemyśle chemicznym. Ograniczenia stosowalności pomp (np. w przypadku cieczy o dużej lepkości). Charakterystyczne zależności dla pomp wirowych między wysokością tłoczenia, wydajnością i zużyciem mocy.

777 x W 66.067.5/52 L1 — 6,51

Maloney J. O. (University of Kansas, Lawrence, Kans.). **Wirowanie.** „Centrifugation“. Ind. Eng. Chem., mies., t. 41, Nr 1, stycz. 49, s. 19, A 4, 1,5 str., 49 poz. bibl. — Podstawowe operacje Inżynierii Chemicznej — Prace za 1945 — 1948 r. Zestawiona dokumentacja zawiera prace obejmujące: 1) Omówienie, opis i konstrukcję wirówek produkowanych w Niemczech podczas II wojny światowej; 2) Zastosowanie wirówek w chemicznym przemyśle organicznym i nieorganicznym; 3) Patenty dotyczące nowych konstrukcji wirówek; 4) Teorię i zastosowania ultrawirówek (m. in. do badania ciał o wielkim ciężarze cząsteczkowym).

778 x W 621.926:66.022 L1 — 6,51

Work L. T. (Metal a Thermit Corp., Rahway, N. J.). **Rozdrabnianie i mielenie.** „Crushing and Grinding“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 41, Nr 1 stycz. 49, s. 21, A 4, 1 str., 19 poz. bibl. — (Podstawowe operacje Inżynierii Chemicznej — Prace za 1948 r). Zestawiona dokumentacja obejmuje prace dotyczące: 1) Pomiarów wielkości małych ziarn materiału (zastosowanie mikroskopu elektronowego, spektrofotometru, procesu sedymentacji); 2) pomiarów powierzchni proszków metodą sorpcyjną w niskich temperaturach; 3) udoskonalonych maszyn do rozdrabniania i mielenia.

779 x W 536.25:66.048.28 L1 — 6,51

Gloyer W. (Am. Locom. CO., Alco Products Div., Dunkirk, N. Y.). **Obliczenia cieplne skraplaczy.** „Thermal Design of Condensers“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 7, lip. 50, s. 1361, A 4, 8,5 str., 12 wyk., 4 tab., 23 poz. bibl. — Metoda obliczenia cieplnego skraplaczy, oparta na ogólnych zasadach przenoszenia ciepła przez konwekcję i przewodnictwo, i stosująca się w zasadzie do wszystkich typów skraplaczy przeponowych. Zakres obliczenia: średnia różnica temperatur między parą a czynnikiem chłodzącym, szybkość przenoszenia ciepła, straty ciśnienia w skraplaczu.

780 x W 621.6:66.02 L1 — 6,51

Wright R. E. **Transport materiałów.** „Materials Handling“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 8, sierp. 50, 97A, A 4, 1,5 str., 3 rys. — Specjalna konstrukcja uszczelnienia wału pomp wirowych polegająca na zastosowaniu pierścienia węglowego, osadzonego na wale pompy. Dławica tego typu ma na celu usunięcie stałej wady pomp wirowych — przeciekania przez uszczelniacze wału.

781 x W 621.6.05 L1 — 6,51

Wright R. E. **Transport materiałów.** „Materials Handling“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 9, wrzes. 50, s. 137 A) A 4, 1,5 str., 2 fot., 3 poz. bibl. — Urządzenia do dozowania sypkich materiałów z silosów lub zbiorników. Zastosowanie wibratora elektrycznego do dozowania proszków w opakowania lub na taśmę transportową.

782 x W 547.258.15-212:621.43.019.86:658.2 L1 — 6,51

Schaefer J. H. **Produkcja środków przeciwstukowych w Ethyl Gasoline Co.** „How Ethyl Makes Anti-Knock Compounds“. Chem. Eng., Nowy York, mies., t. 57, Nr 8, sierp. 50, s. 102, A 4, 7 str., 12 fot., 1 rys. — Ogólny opis urządzeń i metod fabrycznych w fabryce środków przeciwstukowych w Baton Rouge. Fabryka posiada 9 osobnych oddziałów, w których wytwarza się na wielką skalę niemal wszystkie (z wyjątkiem brom-

Materiały Konstrukcyjne.

ku etylenu) półprodukty, niezbędne do otrzymywania gazu etylowego. Płyn zawiera czterotylek ołowiu z dodatkiem chlorku etylenu, bromku etylenu oraz barwnika. W fabryce wytwarzają: etylen, chlorowódór, chlor, sól, azot, — służące do otrzymywania chlorku etylu, chlorku etylenu i stopu PbNa. Podano schemat produkcji dla całości fabryki.

IX. d. Materiały konstrukcyjne

783 x W 620.1/191.66.02:668.4:669:691. L1 — 6,51

Własności materiałów konstrukcyjnych Inżynierii Chemicznej. „Properties of Chemical Engineering Materials of Construction“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 10, paźdz. 50, s. 2026, A 4 51 str., 219 poz. bibl. — (Materiały konstrukcyjne inżynierii chemicznej). Tablice do wyboru materiałów konstrukcyjnych dla inżynierii chemicznej, obejmujące: 1) charakterystykę materiału, 2) symbol ASTM, 3) skład chemiczny, 4) własności antykorozyjne — odporność na działanie kwasów, zasad, soli oraz innych chemikaliów (dane szczegółowe), 5) własności fizyczne, mechaniczne, termiczne, elektryczne i optyczne, 6) formę sprzedaży materiału (blacha, rury, walcówka, taśmy itp), 7) wyszczególnienie elementu aparatu, względnie maszyny, do konstrukcji którego dany materiał się nadaje (tabela wymienia 69 takich elementów aparatów, względnie urządzeń, jak np. absorbery, autoklawy, rurociągi, kotły, skraplacze, suszarnie i in.). Tablice obejmują następujące materiały konstrukcyjne: glin i stopy glinu, cementy i spoiwa, elastomery, włókna syntetyczne, żelazo, stal miękka i stale zwykłe, nikiel i jego stopy, plastik, twarda guma, cyna i jej stopy, metale rzadkie. Dla każdego z w.w. materiałów podano odpowiednią bibliografię.

784 x W 66.03.674.03:679.5 L1 — 6,51

Brown C.O. Aparatura i projektowanie „Equipment and Design“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 9, wrzes. 50, s. 103A, A 4, 1,5 str. — Możliwość zastosowania drewna, drewna impregnowanego i plastików, jako materiałów zastępczych (zamiast stali), do budowy pewnych elementów aparatury chemicznej (zbiorniki, chłodnie wieżowe, ramy do prasy filtracyjnej itp.).

785 x W 546.665—8.04 L1 — 6,51

Eastman E. D., Brewer L. Le Roy Bromley A. i in. Otrzymywanie i własności ogniotrwałego siarczku ceru. „Preparation and Properties of Refractory Cerium Sulfides“. J. Am. Chem. Soc., t. 72, Nr 5, maj 50, s. 2248, B5, 3 str., 3 rys., 1 wyk., 1 tabl. — Zastosowanie siarczku ceru do wyrobu naczyń odpornych na wysokie temperatury oraz opis własności fizycznych, chemicznych i termodynamicznych tego związku. Wytrzymałość i niska zdolności reakcyjna tego siarczku czyni go przydatnym w wielu przypadkach, szczególnie, gdy chodzi o zapobieżenie korozyjnemu działaniu tlenu.

786 x W

620.191:669.29

L1 — 6,51

Pourbaix M. Badania nad korozją. „Recherches en corrosion“. Rev. Gen. Gaz. Bruksela, mies., t. 72, Nr 3—4, marz.—kwiec. 50, s. 54, A 4, 15 str., 8 wyk., 19 poz. bibl. — Opis zakładów badawczych w U.S.A. Półprzemysłowa produkcja tytanu i cyrkonu jako nowych tworzyw i jej szybki rozwój. Aktualne zamierzenia i rozwój metod walki z korozją. Konieczność dalszych gruntownych studiów nad pasywowaniem metali, ochroną katodową, działaniem inhibitorów itp.

787 x W

669.29

L1 — 6,51

Broughton D.B. (Universal Oil Products Co., Chicago, III). Metale rzadkie. „Less Common Metals“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 10, paźdz. 50, s. 2023, A 4, 3,5 str., 4 fot., 48 poz. bibl. — (Materiały konstrukcyjne inżynierii chemicznej). Zestawiona dokumentacja (rok 1949 i początek 1950) obejmuje: 1) Tytan i cyrkon (otrzymywanie, własności fizyczne i odporność na korozję); 2) Tantal (wybitna odporność na działanie kwasów siarkowego, azotowego, solnego, wody królewskiej i in.); 3) Metale szlachetne i ich stopy (własności fizyko-chemiczne i antykorozyjne).

788 x W

678.4

L1 — 6,51

Peters H. (Bell Telephone Laboratories, Inc., Murray Hill, N. J.). Twarda guma. „Hard Rubber“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 10, paźdz. 50, s. 2007, A 4, 2 str., 1 fot., 44 poz. bibl. — (Materiały konstrukcyjne inżynierii chemicznej). Zestawiona dokumentacja obejmuje prace (głównie za rok 1948 i 1949) dotyczące: 1) Otrzymywanie mieszanek o specjalnych własnościach mechanicznych, elektrycznych i chemicznych. 2) Badania fizycznych i chemicznych własności różnych typów twardej gumy. 3) Zastosowania twardej gumy jako materiału konstrukcyjnego (częściowo literatura patentowa).

789 x W

669.14/15

L1 — 6,51

Larrabee C.P., Snyder S.C. (Carnegie — Illinois Steel Corp., Pittsburgh Pa.). Żelazo, stale miękkie i stale nisko-stopowe. „Iron, Mild Steels and Low-Alloy Steels“. Ind. Eng. Chem., Easton, mies., t. 42, Nr 10, paźdz. 50, s. 1986, A 4, 4 str., 1 fot., 37 poz. bibl. — (Materiały konstrukcyjne inżynierii chemicznej). Opracowana bibliografia obejmuje następujące zagadnienia: 1) Korozja stali (galwaniczna i chemiczna); 2) Własności stali w niskich temperaturach (do —420°F); 3) Wybór i zastosowanie stali stopowych w instalacji do uwodorniania węgla (warunki pracy materiału: ciśnienie ok. 10000 funtów/cal kw., temp. ponad 900°F, obecność H₂S, wybrósta dla reaktorów, przewodów, łączników i zaworów).

Na żądanie mogą być wykonane za zwrotem kosztów fotokopie publikacji oznaczonych przez „x“ przy kolejnym numerze. Zapotrzebowania należy adresować: Główny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej — Warszawa, ul. Ligocka 8, lub Główny Instytut Chemii Przemysłowej, Dział Dokumentacji — Warszawa, Łączności 8.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W“ znajdują się w bibliotece Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie, oznaczone przez „G“ — w bibliotece tegoż instytutu, Oddział w Gliwicach, Sowińskiego 11.

KOMUNIKAT STOWARZYSZENIA
INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW
PRZEM. CHEM.
W SPRAWIE
KURSU KORESPONDENCYJNEGO

Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego organizuje Kurs Korespondencyjny dla chemików, techników i inżynierów. Celem Kursu jest uzupełnienie wiedzy technicznej inżynierów — i techników chemików zasobem takich wiadomości, których dostarczyć może tylko praktyka.

Zadaniem Kursu jest umożliwienie uczestnikom opanowania materiału objętego programem w celu zastosowania go w praktyce ruchowej. Zagadnienia objęte Kursem są to zagadnienia ogólne interesujące nie tylko poszczególne gałęzie przemysłu chemicznego, ale i przemysły pokrewne.

Program Kursu obejmuje:

1. Matematykę stosowaną
2. Gospodarkę cieplną
3. Gospodarkę wodną
4. Urządzenia wentylacyjne
5. Aparaturę pomiarową.

Objętość skryptu wyniesie 600—700 stron powielanego maszynopisu. Przewidywana jest możliwość ukończenia Kursu w ciągu 12 miesięcy przez osoby zatrudnione w przemyśle, a więc mogące stosunkowo niewiele czasu poświęcać na dokształcanie.

W Łodzi, Gliwicach i Warszawie w placówkach SIT Przem. Chem. powstaną komórki konsultacyjne, w których:

1. uczestnicy będą mogli zasięgać indywidualnych porad korespondencyjnie,
 2. otrzymywać w pewnych określonych dniach i godzinach bezpośrednio wszelkie informacje,
- oraz gdzie odbywać się będą egzaminy z ukończenia Kursu w podanym terminie sesji egzaminacyjnej.

Uczestnikiem Kursu może być każdy chemik technik lub inżynier zatrudniony w przemyśle chemicznym lub przemysłach pokrewnych.

Przewidziani są rzeczywisci uczestnicy (obowiązani do egzaminu końcowego) i uczestnicy wolni.

Zgłoszenia przyjmuje Zarząd Główny SIT Przem. Chem. w Warszawie.

Adres zgłoszeń: Redakcja „Przemysłu Chemicznego“ Warszawa, ul. Mysia Nr 3 (pokój nr 38).

Przy zgłoszeniach należy podawać oprócz imienia, nazwiska i adresu również miejsce pracy i ew. stopień naukowy.

Rzeczywisci uczestnicy Kursu pragnący otrzymać świadectwo jego ukończenia obowiązani są do złożenia egzaminu końcowego w wyznaczonym terminie sesji egzaminacyjnej. Egzaminy końcowe odbywać się będą w wyżej wymienionych placówkach SIT Przem. Chem. w Łodzi, Gliwicach i Warszawie.

Po otrzymaniu potwierdzenia zgłoszenia stanowiącego przyjęcie na Kurs Korespondencyjny, uczestnik otrzymuje sukcesywnie skrypty arkuszami za zaliczeniem pocztowym. Całkowity koszt Kursu wyniesie około 100 zł.

Wysyłanie skryptów rozpocznie się w końcu br. Za poprawianie zadań, konsultacje i egzaminy dodatkowe opłaty nie są pobierane.

Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego zwraca się do kolegów zainteresowanych z prośbą o jak najszybsze nadsyłanie zgłoszeń, gdyż terminowe rozpoczęcie Kursu uzależnione jest w dużym stopniu od orientacji co do ilości słuchaczy.

„Wierzę bez zastrzeżeń, że Nauka i Pokój zatryumfują nad ciemnotą i wojną, iż narody zjednoczą się nie po to, aby niszczyć — lecz by tworzyć i że przyszłość należeć będzie do tych, którzy najwięcej zdziałają dla cierpiącej ludzkości“.

L. PASTEUR

