



Kontynuujemy wielkie tradycje chemików polskich

...Zasadniczymi elementami postępu technicznego w okresie Planu 6-letniego będą: mechanizacja obsługi urządzeń i kontroli, intensyfikacja procesów produkcyjnych, przechodzenie na większe agregaty oraz chemizacja procesów tj. zastosowanie zdobyczy chemii w szeregu dziedzin gospodarczych (vice-prem. Hilary Minc).

W rozwoju polskiego organizmu gospodarczego szczególna rola przypada chemii, która przenika do wszystkich dziedzin przemysłu. Nawet w tak odległej od chemii technologii budowy maszyn posiadają olbrzymie znaczenie takie zagadnienia wybitnie chemiczne, jak opanowanie produkcji stopów o pożądanych właściwościach, walka z korozją przez stosowanie odpowiednich smarów i powłok ochronnych, synteza różnych tworzyw zastępczych (masy plastyczne i syntetyczny kauczuk). Podobnie przemysł elektrotechniczny nie może się obejść bez wysokowartościowych materiałów izolacyjnych, olejów transformatorowych, surowców do budowy akumulatorów, a coraz bardziej rozwijające się budownictwo domaga się nowych materiałów budowlanych.

Posiadaliśmy i posiadamy bogatą bazę surowcową, która stanowi obiektywną podstawę dla przemysłu chemicznego.

W przeszłości naszej możemy się poszczycić szeregiem takich nazwisk wybitnych chemików, jak: J. Śniadecki (twórca polskiej nomenklatury chemicznej), K. Olszewski i Z. Wróblewski (skroplenie tlenu i azotu powietrza), Wł. Natanson (synteza mocznika i otrzymanie fuksyny), St. Kostanecki (antocyjany, barwniki naturalne), M. Nencki (twórca biologii i biochemii), L. Mar-

chlewski (badacz chlorofilu), K. Dziewoński (syntezy wielopierścieniowych barwnych węglowodorów), St. Pilat (technologia nafty). Nie stworzyliśmy jednak do momentu powstania Polski Ludowej ani polskiej chemii, ani polskiego przemysłu chemicznego. Wokół wyżej wymienionych wielkich chemików nie powstały szkoły, które by kontynuowały ich pracę. Uczenci ci wzbogacali dziedzinę chemii i technologii chemicznej nie na korzyść gospodarki narodowej polskiej, ale pracowali na terenie obcych krajów, jak np. Nencki w Szwajcarii i Rosji carskiej, Marchlewski — w Anglii i Niemczech, Pilat — w Stanach Zjednoczonych.

Po raz pierwszy w Polsce Wyzwolonej nauka i naukowcy uzyskali całkowitą możliwość powiązania swej pracy z procesem rozwojowym narodu i tylko Polska Ludowa wyzwoliła potężny potencjał mózgów, i talentów, które były usunięte od pracy twórczej.

Dopiero w Polsce Ludowej znalazły oddźwięk znamienne słowa Kalinina wygłoszone na uroczystym posiedzeniu Akademii Nauk ZSRR w r. 1925:

„Ściśle związać się z masami rewolucyjnymi, czerpać z nich ich twórcze soki i dawać ludziom rezultaty zwycięstw rozumu nad siłami przyrody“.

Czy hasło to zostało podjęte przez nasz naród?

Odpowiedzieć możemy z dumą, że jesteśmy na drodze jego realizacji, a dowodem tego są liczne przykłady, jak wielkie ośrodki chemiczne w Oświęcimiu (syntetyczna benzyna), Kędzierzyn (woski syntetyczne i kwasy tłuszczowe) Rokita (półprodukty, barwniki syntetyczne), Wizów (nowy etap w fabrykacji kwasu siarkowego).

Do powstania tych ośrodków przyczyniły się: śmiała decyzja Rządu oparta na zaufaniu do wiedzy naszych naukowców, pomysłowości, systematyczności i uporu polskich inżynierów, techników, wynalazców i konstruktorów oraz niezachwiany entuzjazm klasy robotniczej i przodowników pracy. Ośrodki te są rezultatem wielkiego wysiłku i ofiarnej pracy wszystkich warstw społecznych. Wymienimy w tym miejscu ludzi prostych, bez akademickiego wykształcenia, jak np. robotnicy Chorzowa (Dyja, Śmiałek, Białas, Wittke), Mościc (Marc, Kolenda), Boruty (Żakowski, Starzyński). Wraz z nimi pracowali naukowcy, między innymi: I. Chmielewska (prace biologiczne), T. Hobler (inżynieria chemiczna), B. Roga (prace w dziedzinie koksochemii), M. Struszyński (prace naukowe w dziedzinie chemii analitycznej), M. Śmiałowski (prace na polu korozji międzykrystalicznej i inhibitorów), W. Świątosławski (prace nad azeotropią, rozdzielaniem i oznaczaniem substancji), J. Turski (wprowadzenie nowych barwników i półproduktów chemicznych), T. Urbański (zorganizowanie przemysłu garbników syntetycznych), St. Zagrodzki (prace w dziedzinie cukrownictwa). Wreszcie inżynierowie i magistrowie: Akerman K., Błasiak E., Chwaliński T., Giedroyć M., Kawa J., Rusecki M., Mazgaj W., Treszczanowicz E., Wein S., Weinryb M., Wolf J., Żmudziński B., Marchlewska-Szrajnerowa J., i in. oraz zorganizowane zespoły inżynierów, techników i robotników takich ośrodków jak Wizów, Gorzów, Biprochem i in.

Oto są rezultaty nowego ustroju, nowego zrozumienia roli twórczej każdego obywatela-patrioty, który indywidualnie i w zespole swoim udziałem niezależnie od stanowiska i stopnia wykształcenia walczy o nową przyszłą Polskę. Czy wszyscy stanęli do startu jednakowo uzbrojeni? Wszak mamy wiele trudności do pokonania. Pod tym względem największe zadania i trudności mają naukowcy.

Według słów wybitnego naszego fizyka prof. Władysława Natansona (z przemówienia wygło-

szanego na Zjeździe Fizyków Polskich w Krakowie w r. 1924):

„Jeżeli skarżymy się kiedykolwiek na obojętność i niepojmowanie nauki, czy nie powinniśmy zwrócić również ku sobie samym badawczego spojrzenia? Czy nie zacieśniamy się z nadto lekliwie w zakresie chwilowego naszego zajęcia? Czy nie wyłączamy się mimo woli z narodowej lub ludzkiej całości? Czy zawsze życzliwi jesteśmy młodemu towarzyszom i świeżym pomysłom? Opanowaliśmy siły natury, ale samych siebie nie opanowaliśmy. To też wynosi się krótkowidzący egoizm...”

Do zmontowania Polskiej Chemii na ojczystej glebie, trzeba bohaterskiego wysiłku i potężnej siły woli, należy wyzbyć się słabości, o których mowa jest w powyższym przemówieniu. Nie jest to rzecz łatwa. Obciążeni jesteśmy niestety wpływami ośrodków naukowych, które nas formowały, tradycjami ustrojowymi, które nas wychowały. Pozbycie się tych naleciałości wymaga systematycznej pracy nad sobą, wierzymy jednak, że wszelkie słabości pokonamy. Umieliśmy stworzyć Wizów, Oświęcim i inne potężne obiekty, potrafimy również stworzyć w oparciu o przodowników pracy, nowatorów postępu technicznego (racjonalizatorów) oraz inicjatywę naszych naukowców — potężne podstawy dla przyszłego gmachu Polskiej Chemii i przemysłu chemicznego. Niechaj to będzie ambicją całego narodu, a zatrudnionych w dziedzinie chemii — najbardziej bojowym zadaniem!

Rząd w zrozumieniu tego włączenia się chemików w ogólny nurt pracy narodowej przyznał szereg nagród państwowych w VI rocznicę ogłoszenia Manifestu PKWN za ofiarny wysiłek mózgów i mięśni polskich naukowców, inżynierów, techników i robotników. Niechaj to będzie bodźcem do dalszej bardziej spotęgowanej walki o drugi narodowy przemysł — przemysł chemiczny!

..., „Nauka postępową, nauka przodującą” — powiedział Stalin — nie odgradza się od ludu, nie stroni od ludu, lecz gotowa służyć mu, gotowa przekazać ludowi wszystkie zdobycze, służy mu nie pod przymusem, lecz z własnej woli z ochotą“.

Wytyczne te i oparcie się na świadomych budowniczych nowej chemii pozwolą nam wzmocnić front narodowy, zbudować fundamenty socjalizmu w Polsce i przyczynić się do zwycięstwa pokoju na świecie.

O zastosowaniu izotopów trwałych i promieniotwórczych w analizie chemicznej *)

I. Złotowski

Uniwersytet Jagielloński. Zakład Chemii Jądrowej

Podano przegląd metod stosowania trwałych i promieniotwórczych izotopów w analizie chemicznej. Pod względem czułości metody te wielokrotnie przewyższają wszelkie dotychczas znane, a poza tym są nieporównanie szybsze od najlepszych metod wagowych czy miareczkowych. Pozwalają one również na oznaczanie tam, gdzie metody klasyczne kompletnie zawodzą (np. w wypadku autodyfuzji w metalach) oraz dają uproszczenie metodyki i zwiększenie dokładności oznaczeń seryjnych.

Описаны методы применения постоянных и радиоактивных изотопов в химическом анализе. Методы эти гораздо чувствительнее других и занимают значительно более короткое время по сравнению с лучшими весовыми и титриметрическими. Они применяются в случаях, когда классические методы не надежны, (например при автодиффузии металлов) применение их проще, а точность ряда серийных определений выше.

A survey of methods using stable and radioactive isotopes in chemical analysis is given. The sensibility of these methods exceeds many times all others. They are also much quicker than the best gravimetric or volumetric methods. They render possible such determinations, in which the classical methods cannot be applied (e. g. autodiffusion of metals) and secure the simplification of methodology and the increase of exactness in serial determinations.

Uwagi ogólne

Każdy pierwiastek chemiczny posiada kilka izotopów trwałych lub promieniotwórczych. Ponieważ w pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że wszystkie izotopy jednego i tego samego pierwiastka zachowują się w zwykłych reakcjach chemicznych zupełnie jednakowo, przeto każdy izotop promieniotwórczy, jak również każda mieszanina izotopów trwałych o składzie odbiegającym od normalnego, mogą służyć jako wskaźniki dla badania przebiegu jakościowego i ilościowego licznych procesów chemicznych.

W artykule niniejszym zajmiemy się zastosowaniem wskaźników izotopowych dla celów jakościowej i ilościowej analizy chemicznej.

Stosowane obecnie metody wagowe i miareczkowe nie pozwalają na wykrycie obecności substancji występujących w stężeniach poniżej

0,0001%. Analiza spektralna przesunęła tę granicę do 0,000001%, a niektóre metody biologiczne, czy specjalne, jak na przykład wykrywanie merkaptanów na podstawie zapachu, dają możliwość wykrycia 0,000000001%. Lecz nawet w tym ostatnim przypadku tej znikomej ilości substancji odpowiada w 1 litrze powietrza około 3×10^{11} cząsteczek merkaptanu. Natomiast technika pomiarów promieniotwórczych pozwala dziś na stwierdzenie występowania w stosunkowo znacznej objętości zaledwie kilkunastu, czy kilkudziesięciu tysięcy ulegających rozpadowi atomów. To też posługując się izotopami promieniotwórczymi o średnich okresach półtrwania i dostatecznie przenikliwym promieniowaniu można prowadzić oznaczenia analityczne w roztworach o stężeniu 10^{-14} — 10^{-15} mola/litr.

Metody analityczne oparte na pomiarach promieniotwórczych są nie tylko znacznie czulsze, ale także nieporównanie szybsze od najlepszych metod wagowych, czy miareczkowych. Dlatego też każdy pierwiastek zawierający przynajmniej jeden izotop promieniotwórczy może być bardzo szybko wykryty i oznaczony

*) Od redakcji: Referaty prof. Złotowskiego, prof. Kemuli, inż. Modrzejewskiego i inż. Zuczkiewicza zostały wygłoszone na Pierwszej Krajowej Naradzie Analitycznej i ze względów technicznych nie zostały zamieszczone w numerze czerwcowym naszego pisma.

ilościowo, na podstawie pomiaru wysyłanego promieniowania i to z dokładnością przewyższającą na ogół dokładność zwykłych metod analitycznych. W tym celu trzeba znać dokładnie schemat rozpadu promieniotwórczego danego izotopu oraz jego zawartość procentową w branej pod uwagę mieszaninie izotopowej oznaczanego pierwiastka.

W przypadku pierwiastków okazujących własności promieniotwórcze w stanie naturalnym, jak np. uran, czy potas, zawartość odnośnych izotopów promieniotwórczych jest dokładnie znana. Natomiast we wszystkich innych przypadkach należy do badanej mieszaniny wprowadzić drobną ilość otrzymanego syntetycznie izotopu promieniotwórczego poszukiwanego pierwiastka chemicznego.

Gdy jednak okresy półtrwania wszystkich izotopów promieniotwórczych danego pierwiastka są zbyt krótkie, względnie energia wysyłanego promieniowania bardzo mała, a także, gdy zależy szczególnie na uniknięciu ewentualnego wpływu promieniotwórczości na przebieg wchodzących w grę reakcji chemicznych, zamiast izotopów promieniotwórczych stosuje się w charakterze wskaźników izotopy trwałe.

W chwili obecnej znamy ponad 1000 izotopów pierwiastków chemicznych, w tym 285 trwałych, oraz około 750 promieniotwórczych. Dla uzyskania izotopów promieniotwórczych, nie występujących w stanie naturalnym w przyrodzie, posługujemy się różnymi reakcjami jądrowymi korzystając z silnych strumieni cząsteczek bombardujących (protonów, neutronów, fotonów, itp.) otrzymywanych przy pomocy źródeł radowych, albo też wytwarzanych w potężnych przyspieszaczach elektronów lub jonów (betatrony, cyklotrony, itp.), względnie w stosach atomowych. Pomiary promieniotwórczości prowadzi się zależnie od warunków i pożądanej dokładności metodą liczników G-M, metodami opartymi na użyciu komór jonizacyjnych, albo metodą fotograficzną. W warunkach sprzyjających zastosowanie izotopów promieniotwórczych pozwala na wykrycie ilości substancji rzędu 10^{-10} grama. Oczywiście dokładność oznaczeń w tych granicznych przypadkach nie przekracza 10, a czasem nawet 25%. Natomiast przy ilościach powyżej 0,001 grama można bez trudu osiągać dokładność 0,1 czy nawet 0,01%.

Gdy niezbędne jest posługiwanie się izotopami trwałymi, przygotowuje się mieszaniny izotopowe wzbogacone w określony izotop trwały, lub też skutecznia się wydzielenia danego izotopu w stanie czystym. Wzbogacenie, względnie separację izotopów trwałych przeprowadza się różnymi metodami (elektroliza, termodyfuzja, reakcje wymiany, separacja magnetyczna, itp.) pozwalającymi już dziś otrzymywać w stosunkowo krótkim czasie większość izotopów w stanie bardzo wysokiej czystości (sięgającej czasem aż 99,97%) i w ilościach rzędu setek a nawet tysięcy miligramów.

Do pomiarów zawartości izotopów trwałych stosuje się zwykle spektrografy lub spektrometry masowe. Ponieważ przyrządy te są jeszcze obecnie bardzo kosztowne i nieprodukowane seryjnie na dużą skalę, izotopy trwałe znalazły dotąd znacznie węższe zastosowanie w praktyce, niż promieniotwórcze. Zawartość izotopów pierwiastków lekkich, a w szczególności wodoru, można oznaczać z bardzo dużą dokładnością na podstawie pomiarów współczynnika refrakcji lub gęstości odpowiednio dobranych połączeń w stanie ciekłym lub w roztworze. Posługując się interferometrem Zeissa, można określić zawartość ciężkiego wodoru w 0,4 cm³ wody z dokładnością 0,02% atomowych. Metody piknometru, opadającej kropli, względnie gradientu dyfuzji pozwalają na oznaczenie zawartości ciężkiego wodoru z tą samą, a niekiedy jeszcze większą dokładnością (0,004 — 0,001%).

W zastosowaniu izotopów trwałych i promieniotwórczych wyróżnić można trzy główne kierunki. Przede wszystkim wskaźniki izotopowe umożliwiają przeprowadzenie oznaczeń analitycznych w całym szeregu przypadków, w których klasyczne metody analizy chemicznej całkowicie zawodzą. Typowym przykładem mogą tu posłużyć badania nad zjawiskiem autodyfuzji w metalach. Drugą, najliczniejszą kategorię stanowią zastosowania izotopów, dzięki którym udało się znacznie uprościć metodykę i często wydatnie zwiększyć dokładność seryjnych oznaczeń analitycznych. Wreszcie nauka o izotopach doprowadziła do wyłonienia się zupełnie nowych problemów analitycznych, jak np. oznaczanie składu izotopowego pierwiastków, badanie wpływu izotopów na przebieg własności i połączeń chemicznych, czy

wykrywanie działania chemicznego promieniotwórczego.

Autodyfuzja

Procesy dyfuzji w metalach stanowią jeden z najważniejszych problemów metalurgii i metaloznawstwa. Bardzo czułe metody spektroskopowe pozwalają na zbadanie wzajemnej dyfuzji całego szeregu metali, natomiast nie nadają się do badania zjawiska autodyfuzji. Pierwsze orientacyjne pomiary nad autodyfuzją przeprowadził w roku 1920 Hevesy, obserwując dyfuzję promieniotwórczego izotopu ołowiu (Th B) w zwykłym ołowiu w stanie stałym i stopionym. Metoda obserwacji polegała na oznaczaniu aktywności kolejnych warstw zwykłego ołowiu umieszczonego na warstwie ołowiu zawierającego domieszkę Th B. Metoda ta była jednak mało dokładna i niebawem zastąpiono ją inną, znacznie bardziej precyzyjną wykorzystującą zasięg cząstek alfa wysyłanych przez Th C, produkt rozpadu Th B. Kawałek ołowiu zawierający pewną ilość Th B przyciska się do cienkiej folii ze zwykłego ołowiu, której grubość jest dokładnie równa zasięgowi cząstek alfa Th C. W miarę postępu dyfuzji zewnętrzna strona folii ołowiowej wykazuje coraz silniejszą aktywność alfa, której wielkość jako funkcja czasu stanowi miarę szybkości badanego procesu. Tą drogą stwierdzono, że w temperaturze około 250°C współczynnik dyfuzji ołowiu w ołowiu jest 10 razy mniejszy niż cyny w ołowiu, a 10.000 razy mniejszy niż złota w ołowiu i wynosi zaledwie $6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{dobę}$. Stosując odpowiednie izotopy promieniotwórcze zbadano w analogiczny sposób autodyfuzję bizmutu, złota, miedzi, cynku, i srebra. Ponadto metodę izotopów promieniotwórczych zastosowano do pomiarów współczynnika dyfuzji jonów w kryształach oraz w roztworach tego samego pierwiastka, jak np. jonów Pb^{++} w kryształach PbCl_2 lub jonów Na^+ w roztworach NaCl .

Oznaczanie substancji promieniotwórczych

Wszystkie pierwiastki chemiczne posiadające w stanie naturalnym izotopy promieniotwórcze można wykrywać jakościowo i oznaczać ilościowo na podstawie pomiarów aktywności. Odnosi się to oczywiście do wszystkich pierwiastków ciężkich powyżej talu, a także do potasu, rubidu, lantanu, samaru, lutecu i renu.

W przypadku pierwiastków ciężkich, jak np. uranu, czy toru, można się posługiwać promieniotwórczością alfa, beta albo gamma. Najczęściej korzysta się z promieniotwórczości beta, (przy zawartości U lub Th od 0,001 — 0,04%) lub gamma (przy zawartości powyżej 0,1%). O czułości metody świadczy najlepiej podane przez Hahna zestawienie ilości różnych izotopów promieniotwórczych, których aktywność równa się aktywności 0,1 miligramu czystego radu. Ilości te wynoszą: $6,2 \times 10^{-7} \text{ mg Th X}$, $4,4 \times 10^{-6} \text{ mg UX}_1$ oraz $1,4 \times 10^{-10} \text{ mg UX}_2$. Ponieważ metody pomiarów promieniotwórczości gamma pozwalają na dokładne oznaczenie ilości radu rzędu 0,001 mg, stosując odpowiednie izotopy uranu czy toru, można wykrywać ślady tych pierwiastków rzędu 10^{-12} mg , a nawet jeszcze mniej.

Wśród pierwiastków lekkich metoda analizy drogą pomiaru aktywności znalazła dotąd szersze zastosowanie tylko w przypadku potasu, gdzie zamiast kłopotliwych, wymagających wiele czasu i często bardzo niepewnych (por. niżej) metod analizy wagowej, można stosować metodę pomiarów promieniotwórczości, unikając przy tym operacji wydzielania połączeń potasowych z minerałów czy skał. Do oznaczeń zawartości potasu wykorzystuje się zarówno wysyłane przez izotop K^{40} promieniotwórczość beta, jak i gamma. Dokładność metody waha się od około 10% przy zawartości potasu poniżej 1,0% do 0,5% przy zawartości potasu przekraczającej 10%.

Dla przeliczenia mierzonej każdorazowo aktywności na ilość poszukiwanej substancji musimy znać zawartość branego pod uwagę izotopu promieniotwórczego w oznaczanym pierwiastku oraz ilość wysyłanego promieniotwórczością na jednostkę masy omawianego izotopu. Chcąc uniknąć posługiwania się odnośnymi wielkościami liczbowymi i tym samym uprościć pomiar i usunąć poważne niekiedy źródło błędów, w praktyce stosuje się najczęściej metodę porównawczą. W przypadku potasu polega ona na porównywaniu aktywności próbki badanej z aktywnością próbki wzorcowej zawierającej ściśle określoną ilość czystego KCl. W przypadku Ra, RaTh, czy MsTh określa się natężenie wysyłanego przez badany preparat promieniotwórczości gamma drogą porównania wydajności emisji neutronów uzyskanej działa-

niem tego promieniowania oraz dokładnie znanego strumienia promieni roentgenowskich na tę samą warstwę berylu.

Analiza radiometryczna

Bardzo często można wykryć i oznaczyć ilościowo pierwiastki, które same nie są promieniotwórcze, drogą strącenia ich w formie promieniotwórczych osadów. Tak np. można oznaczyć srebro strącając jodek srebra jodkiem sodu zawierającym drobną ilość któregośkolwiek z promieniotwórczych izotopów jodu. Jeżeli wykorzystać wybitną zdolność adsorbowania jodku srebra przez wodorotlenek żelaza, to udaje się wykrywać tą metodą srebro w rozcieńczeniu 1 do 10000. Jeszcze mniejsze praktycznie niedostrzegalne gołym okiem ilości jodku talu można oznaczyć odwirowując wytrącony w roztworze osad na płytkę metalową, stanowiącą „źródło“ promieniotwórcze dla licznika G-M. W ten sposób można oznaczyć dokładnie zarówno tal jak i jod. W pierwszym przypadku należy stącać jodek talu aktywnym jodkiem sodu, a w drugim — roztworem aktywnej soli talu.

Kontrola oznaczeń ilościowych

Jeżeli do mieszaniny izotopów niepromieniotwórczych dodamy nieco izotopu promieniotwórczego tego samego pierwiastka, to praktycznie we wszystkich operacjach, z którymi mamy do czynienia w zwykłej analizie chemicznej, stosunek ilościowy izotopów niepromieniotwórczych do izotopu promieniotwórczego nie ulega zmianie. Ponieważ metody wykrywania i oznaczania substancji promieniotwórczych są miliony razy czulsze od zwykłych metod analitycznych, znikoma ilość izotopu promieniotwórczego wystarcza dla prześledzenia drogi, którą odbywają atomy niepromieniotwórcze tego samego pierwiastka.

Pierwszym zastosowaniem wskaźników izotopowych dla kontroli oznaczeń ilościowych było wykorzystanie jeszcze w roku 1913 przez Hevesy'ego i Paneth'a promieniotwórczego izotopu ołowiu (Ra D) przy elektrolitycznym oznaczaniu Pb jako PbO_2 . Wprowadzając do elektrolitu dokładnie znaną ilość Ra D można było oznaczać ilości Pb rzędu 10^{-9} grama w roztworach o stężeniu sięgającym zaledwie

10^{-14} normalnego. Przy tym na szczególną uwagę zasługuje okoliczność, że wynik oznaczenia nie zależy zupełnie od tego w jakiej mierze udało się wydzielić ilościowo ołów z roztworu, gdyż miarą całej ilości ołowiu jest stosunek aktywności roztworu do aktywności osadzonego na elektrodzie PbO_2 .

Odkrycie przez małżonków Joliot-Curie ogólnej metody otrzymywania izotopów promieniotwórczych pozwoliło rozszerzyć zastosowanie wskaźników izotopowych na wszystkie pierwiastki chemiczne. Oto kilka charakterystycznych przykładów. Jeżeli do roztworu, z którego strącamy cynk jako ZnS , dodamy odrobinę promieniotwórczego izotopu cynku Zn^{65} (okres półtrwania 250 dni), możemy wówczas z łatwością określić dokładnie ile cynku istotnie strącono, a ile pozostało w roztworze po przeprowadzeniu reakcji strącania. Stosując promieniotwórcze izotopy kobaltu zbadano przebieg strącania Co wraz z SnS_2 i stwierdzono, że tym mniejsze jest zanieczyszczenie kobaltem, im wyższe jest stężenie jonów wodorowych w roztworze oraz, że dla całkowitego zabezpieczenia osadu przed domieszkami kobaltu wystarczy dodać do roztworu nieco akroleiny w charakterze czynnika „kłaczkującego“. Korzystając z promieniotwórczego izotopu berylu (Be^7) zdołano wykazać, że używana do ilościowego oznaczania glinu 8-hydroksychinolina w roztworach o pH większym od 6 strąca też ślady berylu, gdy tymczasem przy pH mniejszym od 6 cały beryl zostaje w roztworze.

Promieniotwórcze izotopy telluru pozwoliły na szybkie i dokładne prześledzenie procesu porywania drobnych ilości telluru przez tlenek antymonu strącany z wrzącego roztworu kwasu azotowego.

W wielu przypadkach zastosowanie izotopów promieniotwórczych doprowadziło do wyjaśnienia szczegółów przebiegu złożonych operacji analitycznych. Tak np. przy oznaczaniu wszystkich trzech składników stopów złota, platyny i irydu wytrąca się czyste metale na gorąco w roztworze alkalicznym przez działanie silnie redukującego mrówczanu sodu. Po wyprażeniu osad zadaje się wodą królewską przy czym zakładamy, że złoto i platyna rozpuszczają się całkowicie, a pozostaje nierozpuszczony iryd. Z otrzymanego roztworu strąca się z kolei złoto działaniem H_2O_2 , a po odsączeniu platynę

po raz drugi mrówczanem sodu. Biorąc do analizy dokładnie przygotowane próbki ślepe stwierdzono, że osady irydu i złota są zawsze za ciężkie, natomiast osad platyny jest za lekki. Przez dodanie do wyjściowego stopu śladów izotopów promieniotwórczych wszystkich trzech metali zdołano wykazać, że w rzeczywistości w osadzie uważanym za czyste złoto występuje zaledwie 97% złota zawartego w stopie, resztę zaś stanowi platyna w ilości przewyższającej ilość niestrąconego tu złota, natomiast brakujące 3% złota gromadzi się głównie w osadzie platyny.

Przy pomocy izotopów promieniotwórczych zmierzono dokładnie rozpuszczalność szeregu bardzo trudno rozpuszczalnych osadów. Między innymi dzięki zastosowaniu promieniotwórczego izotopu cyny oznaczono rozpuszczalność uważanego za absolutnie nierozpuszczalny w wodzie żelazicyjanku cyny $\text{Sn}_3/\text{Fe}(\text{CN})_{6/2}$. Niezmiernie pouczającym przykładem jest przeprowadzona przy pomocy promieniotwórczego izotopu potasu K^{42} kontrola oznaczenia potasu w postaci chloroplatynianu. Otrzymany po odsączeniu osadu roztwór zwykle się odparowuje i suchą pozostałość wymywa alkoholem celem oznaczenia nadmiaru użytego kwasu chloroplatynowego. Jak wykazały pomiary aktywności w uzyskanym wyciągu alkoholowym występuje jeszcze zawsze pokaźna ilość potasu. Z przeciętnej próbki 5 mg pozostaje często do 0,2 mg potasu.

W podobny sposób badano przebieg i wydajność licznych procesów ekstrakcyjnych, jak również prześledzono proces osiągnięcia równowagi pomiędzy roztworem a wytrąconą w nim fazą stałą przy przemywaniu i dekantacji osadów. Wreszcie użycie wskaźników izotopowych pozwoliło na zbadanie dokładności licznych metod rozdzielania. Stosując promieniotwórczy izotop cynku Zn^{65} stwierdzono, że przy elektrolitycznym oddzielaniu miedzi od cynku na każdy gram wydzielonej miedzi przypada zawsze około 10^{-15} g cynku. Ostatnio zaś zbadano tą drogą przebieg i warunki rozdzielania i oznaczania ilościowego metali ziem rzadkich przy użyciu różnych wymienników jonowych.

Metoda rozcieńczania izotopów

Metoda rozcieńczania izotopów stanowi doskonały i wyjątkowo prosty sposób analizy ilościowej rozmaitych substancji w warunkach,

gdzie inne metody albo zupełnie zawodzą, albo są niezmiernie skomplikowane. Metoda ta znajduje najszerokie zastosowanie w przypadkach, gdy zależy na oznaczeniu badanej substancji bez naruszenia układu, w którym substancja ta występuje (np. oznaczenie całkowitej ilości wody w organizmie ludzkim), albo też gdy substancji danej nie można wydzielić z układu ilościowo w stanie wysokiej czystości (np. analiza produktów hydrolizy białka). Dla oznaczenia metodą rozcieńczania izotopów zawartości poszczególnych pierwiastków, niezbędne jest rozporządzanie izotopem promieniotwórczym każdego pierwiastka albo materiałem wybitnie wzbogaconym w jeden z jego izotopów trwałych. Gdy natomiast chodzi o oznaczenie ilościowe jakiejś złożonej substancji (najczęściej organicznej), niezbędne jest posiadanie niewielkiej ilości tego samego połączenia, w którym albo zmieniono skład izotopowy któregośkolwiek z wchodzących w jego skład pierwiastków, albo też zastąpiono jeden lub kilka atomów trwałych izotopami promieniotwórczymi.

Tak na przykład pragnąc oznaczyć w produktach hydrolizy białka zawartość glicyny lub alaniny (x) dodajemy do badanej mieszaniny niewielką ilość (y) poszukiwanego aminokwasu, w którym jednak zamiast normalnego składu izotopowego azotu czy węgla mamy pawną nadwyżkę atomów N^{15} lub C^{13} (Preparaty takie przygotowuje się syntetycznie wychodząc z substratów wzbogaconych w odnośny izotop azotu lub węgla). Wydzielamy następnie chemicznie dowolnie małą ilość czystej glicyny, zawierającej teraz obok cząsteczek o normalnym składzie izotopowym pewną liczbę cząsteczek „znaczonych”. Jeżeli stężenie N^{15} lub C^{13} w zwykłej glicynie (równe oczywiście stężeniu tychże izotopów w zwykłym azocie lub węglu) oznaczmy przez a , w przygotowanym preparacie „znaczonym” — przez $(a + c_0)$, a w wydzielonej czystej glicynie — przez $(a + c)$, gdzie c_0 i c wyrażają nadwyżkę stężenia izotopowego w stosunku do normalnego, to jak łatwo wykazać

$$\frac{x}{M_1} \cdot a + \frac{y}{M_2} \cdot (a + c_0) = \left(\frac{x}{M_1} + \frac{y}{M_2} \right) (a + c)$$

(M_1 jest to ciężar cząsteczkowy glicyny o normalnym składzie izotopowym, a M_2 — glicyny wzbogaconej w N^{15} lub C^{13})

Rozwiązując powyższe równanie otrzymujemy:

$$x = y \cdot \frac{M_1}{M_2} \cdot \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right)$$

Znając y oraz oznaczając przy pomocy spektrografu masowego wartość stosunku c_0/c można bezpośrednio obliczyć x . W przypadku posługiwania się izotopem promieniotwórczym (np. C^{14}) wartość x obliczamy korzystając ze wzoru uproszczonego

$$x = y \left(\frac{A_0}{A} - 1 \right)$$

gdzie A_0 i A wyrażają aktywności właściwe preparatu „znaczonoego“ oraz próbki wydzielonej w stanie chemicznej czystości.

Dokładność metody zależy przede wszystkim od czystości preparatu „znaczonoego“ oraz próbki wydzielonej z mieszaniny, a także od metody pomiarowej użytej dla oznaczenia składu izotopowego lub aktywności badanej substancji. Ponadto nie trudno jest wykazać, że błąd oznaczenia jest tym mniejszy im mniejszą wartość ma stosunek y/x , to znaczy im mniej dodajemy preparatu znaczonego. Przy obecnej dokładności pomiarów promieniotwórczości oraz oznaczeń w spektrografie masowym ogólny błąd metody rozcieńczania izotopów waha się zwykle od 0,5 do 2,0%. Posługując się izotopami trwałymi lub promieniotwórczymi, metodę tę zastosowano między innymi do rozwiązania tak trudnych zagadnień, jak analiza ilościowa produktów hydrolizy białek (przy pomocy N^{15} , C^{13} lub C^{14}), analiza mieszanin kwasów tłuszczowych (przy pomocy H^2), czy też oznaczenia całkowitej ilości wody (przy pomocy H^2 lub H^3) i potasu (przy pomocy K^{42}) w organizmie człowieka.

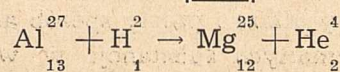
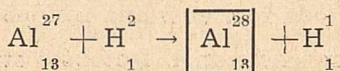
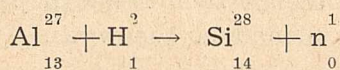
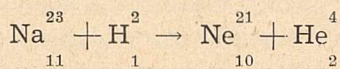
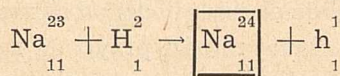
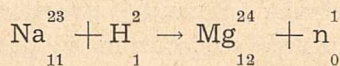
Analiza metodą aktywacji

We wszystkich omawianych powyżej zastosowaniach analitycznych izotopów promieniotwórczych i trwałych metoda pomiaru nie wymagała poddania badanej substancji żadnej przemianie chemicznej. Szybki rozwój chemii jądrowej, dzięki któremu jesteśmy dziś w stanie zamienić prawie każdą trwałą odmianę dowolnego pierwiastka chemicznego w izotop promieniotwórczy tego samego albo innego pierwiast-

ka, zapoczątkował nową metodę jakościowej i ilościowej analizy chemicznej nazwaną metodą aktywacji. W metodzie tej próbkę badaną poddaje się działaniu strumienia odpowiedniego rodzaju pocisków bombardujących, (protonów, deutronów, neutronów, fotonów itp.), poczem, na podstawie oznaczonej krzywej rozpadu oraz zmierzonej aktywności otrzymanych izotopów promieniotwórczych, określa się jakościowy i ilościowy skład materiału aktywowanego.

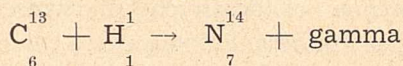
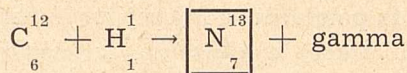
Najczęściej metodę aktywacji stosuje się nie dla przeprowadzenia pełnej analizy badanego materiału, lecz tylko do wykrywania w nim drobnych ilości zanieczyszczeń. Dla uzyskania dostatecznie dużej czułości przekrój czynny reakcji jądrowej cząstek bombardujących z atomami zanieczyszczenia musi być znacznie większy niż przekroje czynne zachodzących równocześnie reakcji z głównymi składnikami badanego materiału. Okres półtrwania izotopu promieniotwórczego otrzymanego na skutek bombardowania atomów zanieczyszczenia winien się bardzo różnić od okresów półtrwania produktów bombardowania składników głównych. Promieniowanie izotopu uzyskanego z zanieczyszczenia musi być natomiast znacznie bardziej przenikliwe, niż promieniowanie izotopów otrzymanych z głównych składników materiału. Oczywiście o ile przynajmniej jeden z wymienionych warunków spełniony jest całkowicie, pozostałe dwa odgrywają już znacznie mniejszą rolę.

Bombardując deutronami o energii około 3 Mev folię glinową, zawierającą drobną domieszkę sodu, należy oczekiwać następujących reakcji jądrowych: (zarówno sód jak i glin posiadają w stanie naturalnym tylko jeden izotop trwały).



Wśród produktów wymienionych reakcji tylko dwa: Na_{11}^{24} i Al_{13}^{28} są promieniotwórcze, przy czym pierwszy ma okres półtrwania 14,8 godziny, a drugi 2,3 minuty. Po upływie godziny od zakończenia bombardowania aktywność izotopu glinu praktycznie całkowicie zanika i możemy przeprowadzić dokładny pomiar aktywności radiosodu. Posługując się strumieniem deutonów rzędu 100 mikroamperów można wykryć tą drogą ilości sodu rzędu 10^{-10} grama z dokładnością 5 — 10%.

Nie zawsze konieczne jest rozporządzanie cząstkami bombardującymi o bardzo wielkiej energii. Dla oznaczenia węgla w żelazie wystarczy posługiwać się przyspieszaczem jonów dającym zaledwie 1 Mev. Strumień protonów o energii około 750 kev prowadzi w tym przypadku do następujących reakcji jądrowych:



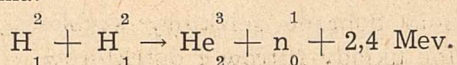
Wysoki ładunek dodatni jąder atomów żelaza sprowadza bowiem praktycznie do zera wydajność przemian jądrowych $\text{Fe}(p,n)\text{Co}$ oraz $\text{Fe}(p, \text{gamma})\text{Co}$, przy użyciu protonów o energii poniżej 3—4 Mev. Występowanie w produktach bombardowania próbki żelaza promieniotwórczości o okresie półtrwania radioazotu (10,1 min.) świadczy o obecności węgla, natomiast wielkość zmierzonej aktywności może służyć jako miara jego ilości. Stosując tę metodę można w ciągu 10 — 20 minut wykryć w surowej próbce żelaza nawet kilka setnych procentu węgla. Przy użyciu silnego strumienia przyspieszonych w cyklotronie cząstek alfa (o energii 16 Mev) udało się wykryć w analogiczny sposób 0,03% miedzi w srebrze.

Najszerze zastosowanie znalazły w metodzie aktywacji reakcje neutronowe. Przede wszystkim dlatego, że można się w tym przypadku posługiwać nie tylko niskonapięciowymi generatorami neutronów,* ale także źródłami uzyskanymi przez zmieszanie radu z berylem, czy na-

wet tylko przez umieszczenie silnej ampułki radowej w masie berylu. Ponadto zaś reakcje neutronowe (w szczególności z neutronami powolnymi) odznaczają się bardzo dużą wydajnością. To też stosując źródło neutronów uzyskane przez zmieszanie 0,6 g radu z berylem można już wykryć drobne domieszki fosforu i siarki w żelazie, 0,1% rodu, lub 0,01% irydu w platynie, a nawet 0,1% europu w gadolinie, czy wreszcie 0,01% dysprozu w 1 g. ytru. Rozporządzając silniejszymi źródłami neutronów można oczywiście zwiększyć wielokrotnie zarówno czułość metody, jak i jej dokładność. Generator o energii 200 kev wykorzystany dla reakcji $\text{H}^2(d,n)\text{He}^3$ daje z łatwością strumień neutronów rzędu 10^6 n/cm², sek. równoważny około 10 g. radu zmieszanego z berylem. Średniej mocy cyklotron (10 Mev; 100 mikroamp.) jest jeszcze 1000 razy silniejszym źródłem neutronów. Natomiast nawet średnich rozmiarów stos atomowy wysyła około 10^{12} n/cm², sek. W tych warunkach metoda aktywacji jest czulsza od zwykłych metod spektrochemicznych i pozwala np. na wykrycie 1 mg irydu w 1 tonnie platyny, lub 1 g. manganu w 10 tonnach Al_2O_3 . Co więcej, bombardując strumieniem neutronów ze stosu uranowego spektroskopowo czysty erb, stwierdzono w nim jeszcze ślady innych rzadkich metali (Lu, Y, Tu), a nawet zwykłego sodu.

Przy zastosowaniu metody aktywacji możliwe są dwie drogi postępowania. Metoda bezpośrednia polega na obliczaniu ilości poszukiwanego pierwiastka na podstawie mierzonej aktywności opierając się na znanych wartościach przekroju czynnego użytej reakcji jądrowej, natężenia strumienia cząstek bombardujących oraz stałej rozpadu otrzymanego izotopu promieniotwórczego. Ponieważ wielkości te nie zawsze są znane z dostateczną dokładnością, niejednokrotnie stosuje się zamiast metody bezpośredniej metodę porównawczą, polegającą na porównaniu aktywności uzyskanej w próbce badanej z aktywnością wytworzoną w próbce ślepej, zawierającej znaną ilość poszukiwanego pierwiastka. Metodę porównawczą stosuje się bardzo często do analizy mieszanin ziem rzadkich. Metodą tą zdołano również stwierdzić obecność złota w meteorytach, w ilości około 2 mg na tonnę (dokładność $\pm 10\%$). Wreszcie w podobny sposób (przez porównanie z czystym tlenkiem arsenu) wykryto w tlenku germanu

*) Bardzo obfite źródło neutronów można uzyskać drogą bombardowania substancji zawierających ciężki wodór deutonami o energii około 200 kev, w myśl równania:



ślady arsenu rzędu 0,2 mikrograma na kilogram.

Aktywację neutronową wykorzystuje się także do równoczesnego oznaczenia w tej samej próbce dwóch różnych, a trudnych do rozdzielania pierwiastków. Metoda ta znalazła zastosowanie do szybkiego oznaczania sodu i potasu. Bombardując powolnymi neutronami mieszaninę soli sodowych i potasowych wytwarzamy w niej niewielkie ilości promieniotwórczego izotopu sodu (Na^{24}) oraz potasu (K^{42}). Mimo, że okresy półtrwania tych dwóch izotopów są bardzo do siebie zbliżone (14,8 g. oraz 12,4 g.) to jednak wysyłane przez radiosód promieniowanie beta jest znacznie mniej przenikliwe ($E_{\text{ma}} = 1,39 \text{ Mev}$), niż promieniowanie beta radiopotasu ($E_{\text{max}} = 3,58 \text{ Mev}$) i obie aktywności można z łatwością zmierzyć bardzo dokładnie posługując się metodą absorpcji różnicowej. Oznaczenie obu metali alkalicznych trwa w tych warunkach około pół godziny, a ilość materiału użyta do analizy nie przekracza 1 — 2 mg roztworu.

Analiza metodą absorpcji neutronów

Jeżeli w analizowanym materiale występuje jakiś pierwiastek odznaczający się szczególnie silną absorpcją neutronów powolnych (termicznych), wówczas można oznaczyć zawartość tego pierwiastka z dużą dokładnością na podstawie pomiaru natężenia użytego strumienia neutronów przed i po przejściu przez próbkę badaną. Należy tylko znać dokładną wartość przekroju czynnego dla wchodzącego w grę procesu absorpcji, albo też mieć dla porównania wyniki analogicznych pomiarów natężenia dla próbki ślepej o określonej zawartości tego samego pierwiastka. Metoda ta znajduje oczywiście zastosowanie wyłącznie w tych przypadkach, gdy ilości i przekroje czynne pozostałych składników analizowanego materiału są takie, że praktycznie możemy całą absorpcję neutronów termicznych przypisać oznaczanemu przez nas pierwiastkowi. W ten sposób zdołano oznaczyć niezmiernie małe ilości Hf w Zr, In w Sn, i Ta w Cb, zmierzono grubości bardzo cienkich osadów elektrolitycznych złota, srebra, kadmu i rodu, a także określono ślady (rzędu 0,01%) wodoru, względnie wody w metalach i związkach organicznych i nieorganicznych. O czułości i

dokładności metody absorpcji neutronów termicznych świadczy najlepiej fakt, że można ją wykryć mniej niż 0,1% boru w krzemionce, przy czym bezwzględny błąd pomiaru wynosi $\pm 0,015\%$.

Niekiedy zamiast całego widma neutronów termicznych dogodnie jest stosować dla pomiaru absorpcji neutrony o wąskim pasmie energii. W ten sposób bowiem zmniejsza się znacznie utrudniający pracę wpływ interferencji. Szczególnie wówczas, gdy energia neutronów jest tak dobrana, że odpowiadający jej przekrój czynny oznaczanego składnika jest znacznie większy od przekrojów czynnych wszystkich pozostałych składników. Tę odmianę metody absorpcji zastosowano z dużym powodzeniem do seryjnych oznaczeń kadmu w stopach zawierających ołów, bizmut, lub cynę.

Jeżeli do pomiarów absorpcji użyć neutronów o energii leżącej w obszarze, w którym przekroje czynne oznaczanych pierwiastków są praktycznie funkcją liniową wartości $1/v$ (tzn. są odwrotnie proporcjonalne do szybkości absorbowanych neutronów), wówczas można metodą absorpcji oznaczyć równocześnie zawartość dwu, czy nawet większej liczby składników. W tym celu należy tylko zmierzyć grubość warstwy badanego materiału oraz oznaczyć absorpcje dla dwóch wybranych w omawianym obszarze wartości energii. Metoda ta nie jest zbyt precyzyjna, natomiast w licznych przypadkach pozwala na bardzo szybkie przeprowadzenie analizy z dokładnością 3 — 5%. Między innymi zastosowano ją do oznaczania manganu obok żelaza, srebra obok ołowiu, boru obok innych składników szkła oraz wodoru w rozmaitych związkach organicznych.

Szczególnie cenne jest zastosowanie metody absorpcji neutronów dla ciągłych pomiarów składu stopów metali, czy innych układów dwuskładnikowych. W przypadku materiału w stanie stałym trzeba oprócz samego pomiaru absorpcji neutronów oznaczać tylko w sposób ciągły ewentualne zmiany grubości użytych próbek. Jeżeli oznaczane substancje występują w roztworze, to oczywiście grubość warstwy pozostaje przez cały czas bez zmiany. Dla przeprowadzenia pomiaru absorpcji neutronów o dwu różnych szybkościach stosuje się albo odpowiednio dobrane selektory szybkości, albo specjalne układy filtrów i detektorów.

Spektroskopia neutronowa

Prawie wszystkie pierwiastki chemiczne wykazują w jednym lub w kilku obszarach energii absorbowanych neutronów wyraźne odchylenia od wspomnianej wyżej zależności $1/v$ wskutek występowania w jądrach atomów absorbenta określonych poziomów rezonansowych. Jeżeli neutron, który dotarł do wnętrza jądra atomowego, posiada dokładnie taki zasób energii, że wytworzone w rezultacie absorpcji tego neutronu jądro zespolone znajdzie się akurat na jednym ze swoich poziomów rezonansowych, to przekrój czynny procesu absorpcji dla użytego strumienia neutronów jest szczególnie duży. Mówimy wówczas o absorpcji rezonansowej. Główne poziomy rezonansowe jąder atomowych większości pierwiastków znane są z dostatecznie dużą dokładnością, aby omawiane zjawisko móc wykorzystać dla celów analitycznych. Występowanie absorpcji rezonansowej pozwala nie tylko na jakościowe, ale także na ilościowe oznaczenie szeregu pierwiastków, pod warunkiem, że w badanej próbce nie ma innych pierwiastków o zbliżonych wartościach rezonansu neutronowego, ani o bardzo dużych przekrojach czynnych w uwzględnianym obszarze energii.

Metodę tę noszącą nazwę spektroskopii neutronowej zastosowano do oznaczania manganu i kobaltu w stali, manganu i glinu w żelazie, indu w cynie, oraz licznych metali w mieszaninach ziem rzadkich. O czułości i dokładności tej metody świadczy następujący przykład: Próbką cyny badana spektroskopowo wykazała $0,03 \pm 0,01\%$ indu, oznaczona dla tej samej próbki absorpcja rezonansowa odpowiadała zawartości indu $0,022 \pm 0,01\%$. Metodę spektroskopii neutronowej można stosować w formie pomiarów bezwzględnych, opartych na dokładnej znajomości widm rezonansowych poszczególnych pierwiastków, lub też drogą porównania wyników absorpcji, uzyskanych dla próbki badanej z wynikami oznaczeń próbek wzorcowych. W obu odmianach metoda ta odznacza się wyjątkową prostotą i może z łatwością zastąpić zwykłą analizę spektroskopową.

Spektrografia masowa

Omawiając zastosowanie izotopów trwałych i promieniotwórczych należy też wspomnieć o

wykorzystaniu spektrografu masowego w charakterze precyzyjnego przyrządu mikroanalitycznego. Niezależnie bowiem od omawianego już w poprzednich rozdziałach zastosowania spektrografii masowej przy użyciu w analizie chemicznej trwałych wskaźników izotopowych, metoda ta oddaje nieocenione usługi w przypadkach, gdy zależy na precyzyjnym oznaczeniu występujących w jakimś materiale znikomych ilości różnych pierwiastków. Nie wdając się w szczegóły teoretyczne dotyczące spektrografii masowej, stanowiącej już dziś odrębny dział nauki i techniki, podkreślić wypada trzy główne kierunki należących do tego działu badań analitycznych. Przede wszystkim można za pomocą spektrografu masowego przeprowadzić pełną analizę jakościową i ilościową mieszanin gazowych o dowolnej liczbie składników. Tą drogą zbadano już liczne mieszaniny zawierające 15 — 20, a niekiedy nawet jeszcze więcej różnych gazów o względnie prostej budowie. O czułości metody świadczy możliwość seryjnego wykrywania drobnych domieszek, jak np. 0,001% tlenu w azocie, czy 0,0001% helu w powietrzu.

Drugim rodzajem oznaczeń analitycznych za pomocą spektrografu masowego są analizy złożonych mieszanin węglowodorów, oparte na istnieniu ścisłej zależności pomiędzy budową i składem chemicznym danego węglowodoru z jednej strony, a rodzajami otrzymywanych z niego drogą wyładowań elektrycznych jonów z drugiej. Ten typ analiz znalazł już szerokie zastosowanie w przemyśle naftowym.

Spektrograf masowy nadaje się też znakomicie do analiz ciał stałych, szczególnie polimerów wysokocząsteczkowych i różnych trudno lotnych substancji organicznych. Badania tego rodzaju przeprowadzono nad całym szeregiem polistyrenów i polibutadienów. Wreszcie ostatnio zaczęto stosować na szerszą skalę spektrografię masową zamiast optycznej w analizie metali. Główną zaletą spektrogramów masowych w porównaniu ze zwykłymi widmami optycznymi jest bardzo ograniczona liczba linii charakteryzujących poszczególne pierwiastki. Tak np. spektrogram masowy żelaza składa się z czterech linii głównych (odpowiadających czterem izotopom żelaza w stanie naturalnym), gdy tymczasem widmo optyczne pierwszego rzędu dla żelaza ma już ponad 900 linii głów-

nych. Posługując się nowoczesnymi spektrografami masowymi można bez większego trudu wykrywać w metalach zanieczyszczenia, stanowiące mniej niż 0,00001%. Oto typowy przykład przeprowadzonej za pomocą spektrografu masowego analizy zanieczyszczeń metalicznego uranu przeznaczonego dla stosu atomowego:

Be — 0,000004 %	N — — 0,000024 %
B — 0,000012 %	O — 0,000008 %
C — 0,000080 %	F — 0,000009 %
Mg — 0,000035 %	

Uwagi końcowe

Na zakończenie podanego przeglądu nowych metod analizy chemicznej, opartych na wykorzystaniu izotopów trwałych i promieniotwórczych, należy zwrócić uwagę na kilka najbardziej charakterystycznych zjawisk ubocznych towarzyszących użyciu tych izotopów, a utrudniających wydatnie przeprowadzenie dokładnych oznaczeń analitycznych. Przede wszystkim w obszarze bardzo małych stężeń, dla których metody izotopowe znajdują najszersze zastosowanie, niezmiernie istotną rolę odgrywają zjawiska adsorpcji. Tak np. na ściankach naczynia szklanego zawierającego roztwór soli srebra o stężeniu $1,3/10^6$ osiada czasem do 65% jonów Ag^+ , a przy użyciu izotopów promieniotwórczych adsorpcja wpływa nieraz w jeszcze silniejszym stopniu na wynik pomiaru. Ponadto każdorazowa zmiana stosunku stężeń izotopów danego pierwiastka w do-

wolnym połączeniu chemicznym prowadzić może do wyraźnego efektu izotopowego, polegającego na zmianie trwałości wiązań międzyatomowych. Zastępując w cząsteczce węglowodoru atom C^{12} przez C^{13} zwiększamy trwałość wiązaniu $\text{N}^{14}-\text{H}^2$, czy $\text{N}^{15}-\text{H}^1$. Na ogół jednak dysocjacji niż $\text{C}^{12}-\text{C}^{13}$. Dla tej samej przyczyny wiązanie $\text{C}^{12}-\text{O}^{16}$ nie jest dokładniej równoważne wiązaniu $\text{C}^{13}-\text{O}^{16}$, a $\text{N}^{14}-\text{H}^1$ — wiązaniu $\text{N}^{14}-\text{H}^2$, czy $\text{N}^{15}-\text{H}^1$. Na ogół jednak w większości oznaczeń analitycznych można omawiany efekt izotopowy całkowicie pominąć. Natomiast należy zwracać baczną uwagę na działanie chemiczne promieniowania izotopów promieniotwórczych. Pod działaniem promieniowania substancji promieniotwórczych woda rozkłada się wydzielając tlen i wodór. Promieniowanie gamma uwalnia chlorowce z ich połączeń alkilowych. A rozpadowi typu beta towarzyszy często silne działanie redukujące wysyłanego promieniowania, czego wyrazem jest obserwowana zmiana wartościowości jonów otrzymywanych na drodze przemian promieniotwórczych.

Pomimo wspomnianych trudności izotopy trwałe i promieniotwórcze znalazły już tak liczne zastosowania w analizie chemicznej, a bez wątplenia znajdą ich jeszcze więcej, że jest sprawą pierwszorzędnej wagi, aby ten nowy i rokujący jak najśmielsze nadzieje na przyszłość dział badań fizykochemicznych został czym prędzej podjęty na szeroką skalę w polskich pracowniach naukowo-technicznych.

Dawniej cały rozum ludzki, cały jego geniusz tworzył po to, aby jednym dać wszystkie dobrodziejstwa techniki i kultury, drugich zaś pozbawić najniezbędniejszych rzeczy — oświaty i możliwości umysłowego rozwoju. Obecnie wszystkie cuda techniki, wszystkie zdobycze kultury stają się własnością ogólnonarodową i odtąd już nigdy rozum ludzki i geniusz nie zostaną zamienione w środki przemocy, w środki wyzysku.

Lenin, T. XXII, str. 225- Wydanie III-Moskwa

Zastosowanie polarografii w przemysłowych laboratoriach analitycznych

W. Kemula

Polarografia stanowi pewną, szybką i dokładną metodę analizy, która nadaje się do masowych oznaczeń w przemyśle i posiada tę zaletę, że wyniki jej są rejestrowane. Polarograf można również zastąpić przez stosunkowo prostą aparaturę złożoną z opornicy suwakowej, woltmetru i czułego galwanometru ze skalą. Scharakteryzowano szybki dotychczasowy rozwój tej metody i pomyślnie rokowania dalszego rozwoju.

Полярография является верным, скоростным и точным аналитическим методом для массовых промышленных определений причем важно, что полученные результаты остаются зарегистрированными. Полярограф можно заместить еще более простой аппаратурой состоящей из реостата с подвижным контактом, вольтметра и чувствительного гальванометра со шкалой. Подчеркнуто быстрое развитие этого метода в нынешнее время с возможностью дальнейшего развития в будущем.

Polarography, a sure, quick and exact method of analysis, is especially fit for serial determinations in industry giving registered results. The polarograph can be replaced by a simple device consisting of a sliding resistance, a voltmeter and a galvanometer of high sensibility with a scale. The successful spread of this method and the prospect of further progress has been characterised.

Obserwujemy dziś w chemii analitycznej ogromny wpływ postępów fizyki, chemii fizycznej i techniki na sposoby wykonywania analiz.

Postęp elektroniki, burzliwie rozwijającej się gałęzi fizyki i elektrotechniki, jest wręcz zawrotny. Do niedawna mało dostępne aparaty, budowane indywidualnie do specjalnych prac w laboratoriach badawczych, stały się dziś dostępne dzięki seryjnej produkcji i znajdują się nieomal w każdym laboratorium.

Postępy w dziedzinie konstrukcji aparatów dotyczą również i metody polarograficznej.

Aby zakwalifikować na stałe do użytku jakąś nową metodę analityczną, należy wymagać, aby spełniała ona trzy podstawowe warunki: 1) była p e w n a, 2) s z y b k a i 3) d o k ł a d n a.

Wybór metody analitycznej zależy od potrzeby; inny cel ma do osiągnięcia np. analityk w laboratorium centralnym wykonujący całkowite analizy, inny cel — chemik, który kontroluje zawartość jednego lub dwu składników w surowcu lub gotowym produkcie np. stopie.

Dążymy do tego, aby opracować metody, które dają optymalne wyniki w trzech wymienionych kierunkach.

Jedną z nowych metod jest metoda polarograficzna.

Metoda ta rozwija się w zawrotnym tempie, co świadczy o jej przydatności. Wzrost prac z dziedziny polarografii i liczby polarografów czynnych w fabrykach i laboratoriach naukowych jest wręcz niebywały. Wprowadzona przed 25 laty przez J. Heyrovskiego dała polarografia świetne wyniki w wielu dziedzinach chemii. Czemu przypisać taki jej rozwój?

Przede wszystkim temu, że metoda ta posiada powyżej wymienione cechy: pewność, szybkość i dokładność.

Omówimy pokrótce zasadę polarografii. Obszerniejszy opis metody można znaleźć w języku polskim i obcych w publikacjach wymienionych na końcu artykułu. Polarografia otrzymała swą nazwę od polarografu, aparatu automatycznie rejestrującego przebieg polaryzacji elektrod rtęciowych zanurzonych w badanym roztworze. Jedną z tych elektrod jest anoda, jest ona większa i zwykle stanowi ją rtęć nalana na dno zlewki. Druga elektroda jest elektrodą kroplową. Tej osobiwej elektrodzie wynalezionej przez B. Kucere zawdzięczamy całe powodzenie polarografii. Okazało się, że rtęć wyciekająca kroplami z wąskiej kapilary szklanej i będąca katodą ma

— jako elektroda bardzo cenne własności w porównaniu z elektrodami stałymi. Powierzchnia jej jest czysta, gdyż stale się odnawia, a opadająca na dno kropla unosi ze sobą ewentualne zanieczyszczenia na niej osiadłe. Zwykle zanieczyszczenia obniżają znacznie nad napięcie wodoru na katodzie. Dlatego na tej elektrodzie nad napięcie ma wartość największą w porównaniu do innych elektrod np. stałych, co umożliwia badanie redukcji wielu jonów i substancji organicznych, które redukują się przy niezbyt wysokich potencjałach. Nadto rtęć łatwo tworzy amalgamaty, co powoduje brak reakcji wtórnych z wielu metalami i nie zakłóca przebiegu elektrolizy.

Prądy, które płyną przez obwód, są bardzo słabe: rzędu 10^{-9} do 10^{-6} ampera, a więc zużycie badanego roztworu prawie nie następuje. Nadto do wykonania elektrolizy wystarczają bardzo małe stężenia (0,01 — 0,001 molarne roztwory), a w odpowiedniej aparaturze wystarcza nawet 0,01 cm³ roztworu.

Wspomniane cechy nadają metodzie polarograficznej charakter metody mikroanalizy.

W wyniku rejestracji na polarografii lub wizualnego określenia przebiegu polaryzacji od 0 do 4 woltów otrzymujemy „polarogram“, na którym są wykreślone „krzywe polarograficzne“ odtwarzające przebieg zależności natężenia prądu od liniowo wzrastającego napięcia.

Na kropłowej elektrodzie rtęciowej otrzymać można charakterystyczne „fale“ odpowiadające jakości i ilości redukowanych składników. Potencjał półfali charakteryzuje ich jakość, wysokość fali — ilość. W ten sposób można analizować jednocześnie kilka składników w badanym roztworze.

Na ogół w praktyce laboratoryjnej wiemy jaki jest skład jakościowy roztworu, idzie o określenie ilości składników.

Tę ilość określamy z natężenia prądu płynącego przez obwód. Natężenie prądu — innymi słowy wysokość fali — jest proporcjonalne do stężenia poszczególniej redukującej się substancji lub jonu.

Chociaż metoda polarograficzna może być stosowana w wielu przypadkach, istnieją jednak również i tu trudności; nie zawsze bo-

wiem analiza mieszaniny jest do przeprowadzenia. Zależy to od własności substancji analizowanych. Jeżeli potencjały redukcji leżą blisko siebie, wtedy trudno je obok siebie oznaczać, gdyż redukują się jednocześnie. Tak samo trudno jest przeprowadzić analizę, jeżeli stężenie jonów łatwiej się redukujących jest o wiele większe od redukujących się trudniej. Taki przypadek zachodzi np. w analizie stopów miedzi.

Dla poszczególnego rodzaju analiz stosujemy różne roztwory, w których rozpuszczamy badane próbki w sposób standartowy. Są to tzw. roztwory podstawowe. Ich skład bywa różny w zależności od potrzeb. Mosiądz np. analizujemy w sposób następujący: ważymy 0,5 g próbki, którą rozpuszczamy w stężonym HNO₃ i odparowujemy do sucha, a następnie zalewamy 5 cm³ HNO₃ i ogrzewamy. Odsączaemy powstały kwas metacynowy i ważymy. Przesącz zadajemy 15 cm³ stężonego NH₃ aq. i 5 cm³ 2n (NH₄)₂ CO₃, osad oddzielamy i przesącz wlewamy do kolby miarowej na 250 cm³ i dolewamy do kreski. W roztworze tym oznaczamy Cu, Zn i Ni, zadając próbkę roztworem podstawowym o składzie: 200 cm³ NH₃ stęż + 200 cm³ 5% roztworu tylozy S + 200 g NH₄Cl + 1600 cm³ H₂O dest. Osad rozpuszczamy w 2n HNO₃ i uzupełniamy do 25 cm³ w kolbce. W tym roztworze oznaczamy Pb i Fe w roztworze podstawowym o składzie: 1800 cm³ nasyconego roztworu NH₄Cl + 200 cm³ 5% tylozy S. Są obecnie podręczniki, w których podane są dokładne recepty na wykonywanie różnych analiz (p. literatura).

W licznych pracach określone zostały warunki możliwości wykonania różnych analiz: krzemianów, stopów, minerałów itd.

Oprócz kationów pierwiastków metalicznych da się określić ilościowo również niektóre złożone aniony, jak: NO₂⁻, NO₃⁻, AsO₃³⁻, SeO₃²⁻, BrO₃⁻, TeO₃²⁻, JO₃⁻, JO₄⁻, CrO₄²⁻ itp. a również nieorganiczne związki: O₂, H₂O₂, (CN)₂, NO, NO₂, SO₂ itp.

Dokładność wyników otrzymywanych metodą polarograficzną dorównuje często metodom analizy wagowej, a czułość jest w wielu przypadkach nie mniejsza od analizy spektralnej, a w niektórych przypadkach nawet większa.

Szczególnie ciekawe możliwości otwierają się dla polarografii w dziedzinie analizy związków organicznych: jak aldehydy, ketony, związki nienasycone, chlorowcopochodne, nitropochodne, związki barbiturowe, związki aromatyczne, cukry, kwasy, zw. azowe, hormony.

Można łatwo oznaczyć ślady nitrobenzenu w anilinie, aneurynę w preparatach witaminy B₁, witaminę C, alkaloidy, chininę, strychninę, kolchicynę, nikotyne, salwarsan, hormony płciowe, insulinę, adrenalinę, białka, olejki eteryczne, sacharynę, cytral, cytronelal, benzen we krwi zatrutych parami benzenu, santoninę w flores cinae i w tabletkach santoninowych itp. Polarograficznie można oznaczyć ilościowo gameksan (1, 2, 3, 4, 5, 6-heksachlorocykloheksan) w mieszaninie izomerów sześciochlorocykloheksanu.

Okazało się, że izomer gamma tego związku, najbardziej aktywny biologicznie, również najłatwiej ulega polarograficznej redukcji (przy potencjale $\Pi^{1/2} = -1,61$ Volta). Polarograficznie można więc bardzo łatwo oznaczyć ilościowo gameksan w mieszaninie izomerów.

Szczególnie dobrze nadaje się metoda polarograficzna przy kontroli produkcji związków organicznych itd.

Okazało się przy tym, że kroplowa elektroda może być użyta jako anoda, wtedy na niej można utlenić wiele substancji organicznych i nieorganicznych. W ten sposób oznaczamy kw. askorbinowy, hydrochinon, witaminę B₂, adrenalinę itd.

Do badań polarograficznych stosowane są zwykle polarografy. W wielu krajach są one produkowane według prototypu opracowanego przez Heyrovskiego, ale istnieją również polarografy rejestrujące piórkami na taśmie papieru, jak to jest np. w polarografii duńskim firmy Radiometer. Działanie polarografów opisane jest w cytowanych na końcu artykułu publikacjach i prospektach firm.

Można również zastosować prostą aparaturę składającą się z dobrej opornicy suwakowej, woltmetru i dostatecznie czułego i dobrego galwanometru ze skalą. Opis takiej aparatury i sposobu wykonywania analiz polarograficznych znaleźć będzie można w zbiorowym podręczniku do ćwiczeń fizyko-chemicznych, który niedawno oddany został do druku.

Metoda polarograficzna jest przydatna w przemyśle do wykonywania masowych analiz szczególnie w kontroli produkcji i surowców i ma tę zaletę, że wyniki są zarejestrowane i stanowią dokument, który może być ponownie poddany kontroli w razie potrzeby. Ma ona również ogromne znaczenie w badaniach teoretycznych np. szybkości reakcji, budowy związków zespolonych, substancji organicznych itd.

Ostatnio rozwija się również metoda miareczkowania polarometrycznego mająca duże znaczenie w analizie ilościowej. Jest to obok metody konduktometrycznej i potencjometrycznej nowa metoda, w której wskaźnikiem końca badanej reakcji jest załamanie na krzywej zależności natężenia prądu płynącego przez naczynko elektrolityczne w zależności od ilości dodanego mianowanego roztworu. W metodzie tej ostatnio zastosowano gładką platynową lub pokrytą rtęcią elektrodę rotacyjną. W ten sposób można miareczkować roztwory, które atakują chemicznie rtęć. Szczegółowy opis postępowania i aparatury znajduje się w cytowanych na końcu artykułu publikacjach.

Metodzie polarograficznej zawdzięczamy odkrycie wielu nowych ciekawych faktów w elektrochemii, które nie były poznane przy przeprowadzaniu badań na zwykłych elektrodach.

W chwili obecnej nie ustaje szybki rozwój metody polarograficznej i należy przypuszczać, że przeżywamy dopiero początek zastosowań wyników tej metody w praktyce.

Literatura

- 1) J. Heyrovsky. Polarographie. Wien. Springer Verlag, 1941, stron 514.
- 2) J. Heyrovsky. Polarographisches Praktikum. Göttingen. Springer Verlag 1948, stron 118.
- 3) J. Heyrovsky. Polarographie. Physikalische Methoden II, 2 wydanie, strony 120—314. Köthen 1947.
- 4) J. M. Kolthoff i I. Lingane. Polarography. New York. Interscience Publishers. 1941. Stron 510.
To samo dzieło ukazało się ostatnio w tłumaczeniu rosyjskim uzupełnione przez A. Frumkina rozdziałem o maksimach.
- 5) V. Majer. Polarografické Rozbory. Tom 6, rozdział 12, dzieła Chemická Technologie, Praha, 1949. Stron 152.

- 6) A. Weissberger. *Physico-chemical Methods of Organic Chemistry*. New York, 1946, Interscience Publishers. Strony 1115—1211.
- 7) J. Heyrovsky i P. Zuman. *Uvod do praktickéj polarografie*. Stron 207, Bratislava, 1950.
- 8) M. v. Stackelberg. *Polarographische Arbeitsmethoden*. Walter de Gruyter u. Co. Berlin, 1950. Stron 475.
- 9) A. Scholander. *Introduction to practical polarography*. Kopenhagen, 1950. Inl. Gjellerup Forlag. Stron 170.
- 10) W. Kemula. *Przegląd Elektrotechniczny*, **22**, 170 (1947).
- 11) W. Kemula. *Konduktometria, potencjometria i polarografia*. IV tom Wydawnictwa „Chemia i Technika”. Strony 241—271. Rok 1949.

Zastosowania elektroniki w laboratoriach analitycznych przemysłu

B. Modrzejewski

Przegląd metod analitycznych opartych na urządzeniach elektronowych stosowanych w laboratoriach chemicznych. Krótka charakterystyka: potencjometrii, pH-metrii, kolorymetrii fotoelektrycznej, polarografii, elektrolitycznej metody analizy, konduktometrii, analizy spektralnej i spektrografii masowej.

Обзор аналитических методов основывающихся на электронных аппаратах употребляемых в химических лабораториях. Дана краткая характеристика потенциометрии, pH— метрии, фотозлектрической колориметрии, полярографии, электролитического метода анализа, кондуктометрии, спектрального анализа и массовой спектрографии.

A survey of chemical analytic methods based on electronic installations particularly a short characteristics of potentiometric, pH-metric, conductometric and spectral analysis and of colorimetry, polarography, electrolysis and mass-spectrography is given.

W ostatnich kilkunastu latach dokonany został duży postęp w dziedzinie instrumentalnych metod analizy chemicznej. Skonstruowano aparaty umożliwiające powszechne stosowanie metod, które dawniej, z powodu braku wygodnej aparatury, nie mogły mieć znaczenia. Stworzono wiele narzędzi pracy opartych na nowych fizycznych i fizykochemicznych podstawach. Instrumentalne metody analizy stały się przedmiotem ogólnego zainteresowania i poświęcona jest im olbrzymia ilość prac.

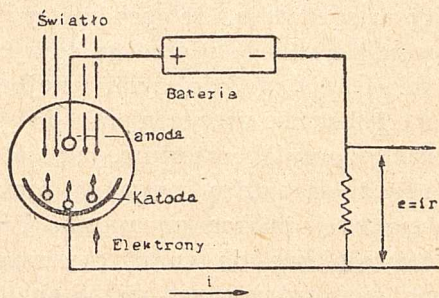
Rozwój instrumentalnych metod analizy ma duże znaczenie dla przemysłu, usprawnia bowiem pracę w laboratoriach analitycznych i zwiększa zakres możliwości stosowania środków kontroli procesów przemysłowych. Automatyczna kontrola i automatyczna regulacja stają się już znaną cechą współczesnego przemysłu chemicznego.

Te duże osiągnięcia w dziedzinie instrumentalnych metod analizy chemicznej dokonane zostały między innymi dzięki elektronice. Elektronika jest gałęzią wiedzy zajmującą się zjawiskami związanymi z przechodzeniem elek-

tronów przez próżnię oraz praktycznym ich wykorzystaniem. Elektronika istnieje od niedawna, rozrasta się jednak bardzo szybko, a bogactwo środków jakimi rozporządza jest już bardzo wielkie i zwiększa się stale.

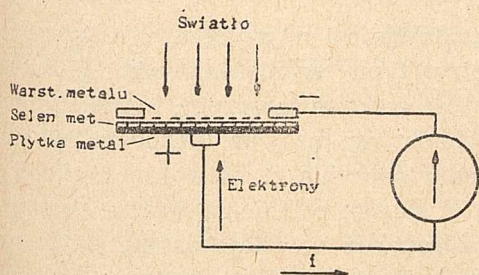
Podstawowymi urządzeniami elektronowymi są lampy katodowe i fotokomórki. W lampie katodowej strumień elektronów wydobywa się z rozgrzanej katody i płynie przez mniej lub więcej doskonałą próżnię do elektrody posiadającej dodatni potencjał, zwanej anodą, a następnie przez zewnętrzną część obwodu do katody. Ilość elektronów przedostających się od katody do anody zależy od wysokości potencjału siatki sterującej znajdującej się między katodą i anodą. Zmiany potencjału siatki powodują zmiany prądu przepływającego przez lampę. Sterowanie prądu anodowego lampy odbywa się przy minimalnym pobieraniu prądu od źródła napięcia włączonego między siatkę i katodę lampy. Gdy prąd anodowy lampy przepływa przez opór odpowiedniej wielkości, to zmiany napięcia na tym oporze są wielokrotnie większe od zmian potencjału siatki; lampa ka-

todowa jest urządzeniem umożliwiającym wzmacnianie napięć. Drugim podstawowym urządzeniem elektroniki jest fotokomórka. Nazwą tą obejmowane są fotokomórki emisyjne, fotoogniwa i fotoopory. W fotokomórce emisyjnej (rys. 1) pod wpływem światła z ka-



Rys. 1.

tody wydzielają się elektrony i poprzez próżnię lub gaz rozrzedzony płyną do anody posiadającej dodatni potencjał. Natężenie prądu płynącego przez fotokomórkę jest bardzo małe, ale napięcie powstające na oporze, przez który ten prąd przepływa, dzięki możliwości używania oporów wielkich wartości, jest stosunkowo duże, i przy dość silnym świetle może być np. rzędu jednego wolta i więcej. Napięcie wytworzone przez prąd fotokomórki, po ewentualnym wzmocnieniu, działa na siatkę lampy katodowej i steruje jej prąd anodowy. W połączeniu z lampą katodową fotokomórka emisyjna znalazła różnorodne zastosowania. Duże znaczenie posiadają również fotoogniwa. Używane są niemal wyłącznie fotoogniwa selenowe. Fotoogniwo selenowe składa się z płytki metalowej, na której znajduje się warstewka selenu metalicznego pokryta cieniutką, półprzezroczystą powłoką metalu, uzyskaną na drodze rozpylenia katodowego (rys. 2).



Rys. 2.

Gdy światło poprzez półprzezroczystą warstewkę metalu naświetla selen, elektrony z selenu przenikają do warstewki metalu i następnie przez galwanometr do płytki stanowiącej podłoże fotokomórki. Konwencjonalny kierunek prądu jest przeciwny, czyli płytka jest biegunem dodatnim fotoogniwa. W przeciwieństwie do fotokomórek emisyjnych fotoogniwa zakres zastosowań fotooporów jest nieporównanie mniejszy. Działanie fotooporu polega na zwiększeniu na świetle przewodności elektrycznej półprzewodników, np. selenu metalicznego.

Zastosowanie lamp katodowych i fotokomórek w aparaturze do pomiarów wielkości chemicznych stało się podstawą szybkiego rozwoju instrumentalnych metod analizy. W tym krótkim referacie mogą być podane tylko te ważniejsze działy analizy, w których zastosowanie urządzeń elektronowych wniosło poważniejsze zmiany.

Potencjometria i pehametria

Potencjometry lampowe wykalibrowane w miliwoltach i jednostkach pH zwane pehametrami stały się powszechnie używanym narzędziem pracy w laboratoriach i na terenie fabryki. Wyparły one niemal całkowicie kompensatory bezlampowe. Pehametry lampowe zawdzięczają wielkie rozpowszechnienie możliwości stosowania elektrody szklanej oraz wygodzie i szybkości wykonania pomiaru. Elektroda szklana jest najlepszą elektrodą do oznaczania pH, jednak z powodu wielkiego oporu elektrycznego, wynoszącego dziesiątki a nawet setki milionów omów, nie mogła być używana w zwykłych kompensatorach i praktyczne znaczenie uzyskała dopiero po wprowadzeniu układów lampowych. Przy oznaczeniach pH ogniwo pomiarowe zawierające elektrodę szklaną i kalomelową, ewentualnie wraz z kompensującą różnicą potencjałów, jest włączane w obwód siatki lampy katodowej. Pomimo wielkiego wewnętrznego oporu ogniwa nie powoduje to wyraźnego obniżenia różnicy potencjałów elektrod, gdyż prąd pobierany przez siatkę jest bardzo mały.

Zależnie od zasady pomiaru pehametry można podzielić na aparaty typu zerowego i wychyleniowego. Pehametry typu zerowego pracują na zasadzie kompensacji. Zawierają one zwykle dwie lampy. W obwód siatki pierwszej

lampy wzmacniacza włączane są w połączeniu szeregowym i przeciwnym: ogniwo pomiarowe i regulowany spadek potencjału na oporach kompensatora. Napięcie niezupełnej kompensacji po wzmocnieniu przez pierwszą lampę steruje prąd anodowy drugiej lampy i powoduje przesunięcie wskazówki galwanometru, przez który przepływa prąd anodowy. Jeżeli kompensacja jest zupełna, włączenie układu pomiarowego w obwód siatki nie powoduje zmiany potencjału siatki, wskazówka galwanometru nie wychyla się z położenia zerowego. Wynik pomiaru w miliwoltach lub jednostkach pH odczytuje się ze skali tarczy, którą trzeba było obracać, aby sprowadzić wskazówkę galwanometru na zero.

Do ciągłych oznaczeń pH, np. w fabrykach, pehametry-kompensatory lampowe nie nadają się, gdyż wymagają stałego pokręcania gałkami. W tych przypadkach muszą być używane pehametry typu wychyleniowego, z bezpośrednim wykazaniem pH na skali galwanometru. Po wyregulowaniu obsługa tych aparatów sprowadza się do umieszczenia elektrod w roztworze badanym i odczytania pH na skali. Nadają się one do ciągłej kontroli pH w fabrykach, dają możliwość łatwego dostosowania galwanometru do odczytywania pH w miejscu odległym od obiektu badanego, a także aparatów samopiszących i urządzeń do automatycznej regulacji pH. Ilość układów pehametrów z bezpośrednim wykazywaniem pH jest duża. Najprostsze i najtańsze zawierają jedną lampę. Prąd anodowy lampy przepływa przez galwanometr ze skalą pH. Napięcie ogniwa pomiarowego steruje prąd anodowy lampy, zmiany prądu anodowego są proporcjonalne do zmian pH roztworu. Wyregulowanie wstępne aparatów z tymi układami jest dość trudne i z tego powodu istnieje niebezpieczeństwo popełniania dużych błędów przy pomiarach. Lepsze są układy z dwiema lampami w układzie mostkowym, jednak i one wymagają kłopotliwego wyregulowania. Najdoskonalsze pehametry typu wychyleniowego zawierają zazwyczaj większą ilość lamp i pracują na zasadzie tzw. ujemnego sprzężenia zwrotnego. Charakterystyczną cechą tych układów jest automatyczne wytwarzanie napięcia, które kompensuje niemal całkowicie napięcie ogniwa pomiarowego. Pozostała mała różnica potencjałów powoduje zmia-

nę potencjału siatki i po wzmocnieniu daje napięcie przeciwdziałające się napięciu ogniwa pomiarowego, czyli napięcie ujemnego sprzężenia zwrotnego.

Wskazania pehametrów tego typu praktycznie nie zależą od zmian napięcia sieci, starzenia się lamp, zmiany lamp na nowe i nie wymagają wstępnego regulowania czułości. Zalety te sprawiają, że pehametry działające na zasadzie silnego ujemnego sprzężenia zwrotnego są najwygodniejszymi i najbardziej godnymi polecenia urządzeniami do pomiarów pH zarówno w laboratorium, jak i w fabryce. Aparaty te są bardzo wygodne przy potencjometrycznych miareczkowaniach. Przyczyni się to niewątpliwie do coraz częstszego stosowania potencjometrycznych metod analizy w codziennej pracy analityka.

Kolorymetria fotoelektryczna

W kolorymetrach fotoelektrycznych urządzeniem czułym na światło jest fotoogniwo selenowe lub fotokomórka emisyjna. Fotoogniwa są używane w lekkich przenośnych kolorymetrach powszechnie stosowanych w laboratoriach, fotokomórka emisyjna ze wzmacniaczem lampowym w instalacjach cięższych do użytku specjalnego.

W kolorymetrach fotoelektrycznych zwykle są używane dwa fotoogniwa selenowe. Żarówka wysyła dwie wiązki światła, z których każda pada na fotoogniwo. W bieg jednej wiązki wstawiany jest badany roztwór — jest to wiązka pomiarowa. Druga wiązka służy jako porównawcza. Często jest stosowany układ, w którym prąd z fotoogniw płynie przez galwanometr w przeciwnych kierunkach. Gdy strumień światła padające na fotoogniwa są jednakowe, prądy kompensują się wzajemnie, przez galwanometr prąd nie płynie, wskazówka stoi na zerze.

Najwygodniejsze i najszybsze w użyciu są kolorymetry typu wychyleniowego, pozwalające odczytać wartości absorpcji lub ekstynkcji z wychylenia wskazówki bezpośrednio po umieszczeniu naczynia z roztworem w kolorymetrze. Na skutek osłabienia wiązki pomiarowej przez roztwór powstaje asymetria w naświetleniu fotoogniw i wskazówka wychyla się z położenia zerowego tym więcej im większa jest absorpcja roztworu. Jeżeli za pomocą opo-

rów wyregulować dopływ prądu do galwanometru w taki sposób, że przy całkowitym zaświeceniu wskazówki fotoogniwa pomiarowego wskazówka znajduje się na największej podziałce 100, wychylenia wskazówki wskazują bezpośrednio absorpcję roztworów w %. Kolorymetry typu wychyleniowego mają wielką wadę; są w wysokim stopniu wrażliwe na zmiany napięcia źródła zasilania żarówki. Przy korzystaniu z sieci elektrycznej konieczne jest stosowanie dobrych stabilizatorów napięcia lub natężenia prądu.

Nieporównanie mniejszą wrażliwość na zmiany napięcia sieci posiadają kolorymetry pracujące na zasadzie całkowitej kompensacji. W kolorymetrach tego typu osłabienie wiązki pomiarowej oraz prądu fotoogniwa pomiarowego, spowodowane przez roztwór badany, jest kompensowane albo przez osłabienie wiązki porównawczej za pomocą przesłony, albo drogą zmniejszenia ilości prądu dostarczanego do galwanometru przez fotoogniwo porównawcze. Rezultaty pomiaru odczytuje się ze skali na tarczy służącej do regulacji przesłony lub potencjometru.

Największą dokładność pomiaru dają kolorymetry z systemem pomiaru opartym na zasadzie podstawienia. W wiązce pomiarowej umieszcza się roztwór badany, przy czym przesłona jest całkowicie otwarta. Wiązka porównawcza zostaje osłabiona przesłoną aż wskazówka znajdzie się na zerze. Następnie zamiast naczynia z roztworem badanym w strumień pomiarowy wprowadzone zostaje naczynie z wodą, a otwór przesłony zostaje zmniejszony, aż do ustawienia się wskazówki na zerze. W pierwszym przypadku osłabienie wiązki pomiarowej jest spowodowane przez roztwór badany, w drugim zaś takie samo osłabienie — przez kalibrowaną przesłonę.

Dokładność oznaczeń kolorymetrycznych zależy w dużym stopniu od jakości użytego filtra. Najlepsze wyniki uzyskuje się w świetle możliwie zbliżonym do monochromatycznego o barwie dopełniającej do barwy składnika oznaczanego. Krzywa kalibrowania, tj. wykres przedstawiający wskazania skali jako funkcję zawartości składnika oznaczonego, dla światła monochromatycznego ma przebieg o wiele bardziej stromy, niż dla światła białego lub słabo filtrowanego. Zwłaszcza przy świetle niefiltrowanym

wanym stromość krzywej spada gwałtownie przy większych zawartościach składnika. Dokładne oznaczanie większych zawartości składnika w świetle białym nie jest możliwe, gdyż nawet dużym zmianom zawartości odpowiadają małe przesunięcia skali. Dużą dokładność i szeroki zakres ilości oznaczanych można uzyskać przy użyciu filtrów dających tylko wąski wycinek widma.

Filtry z wąską wstęgą przepuszczalności (np 20 — 50 m μ) absorbują większą część światła padającego na nie, wskutek tego tylko bardzo drobna część energii świetlnej dochodzi do fotoogniwa. Ażeby mimo to osiągnąć duże wychylenia wskazówki galwanometru, konieczne jest stosowanie odpowiednio silnego źródła światła. Podczas gdy w kolorymetrach pracujących bez filtrów lub z jasnymi filtrami wystarcza żarówka o mocy kilkunastu watów, przy użyciu filtrów z wąską wstęgą stosowana jest żarówka projekcyjna o mocy 100 watów oraz galwanometr większej czułości. Przy pomiarach w świetle praktycznie jednobarwnym wpływ zmian napięcia sieci na wyniki oznaczeń jest niemal zupełnie wyeliminowany, natomiast przy użyciu słabych filtrów jest wyraźny lub niedopuszczalnie duży. Przyczyna leży w tym, że przy podwyższeniu napięcia żarzenia żarówki zmienia się barwa światła. W związku z tym współczynnik osłabienia wiązki pomiarowej, w której znajduje się barwny roztwór, jest inny niż wiązki porównawczej, osłabianej co najwyżej za pomocą przesłony. Przy użyciu filtrów monochromatycznych zmiana zabarwienia źródła światła jest bez znaczenia, dlatego zmiany napięcia zasilania, o ile charakterystyki obu fotoogniw są podobne, nie mają wpływu na wyniki oznaczeń.

Kolorymetry fotoelektryczne, zazwyczaj używane w naszych laboratoriach, aczkolwiek są bardzo użytecznymi narzędziami pracy, nie są aparatami wysokiej klasy. Z tego powodu ogół analityków nie jest należycie zorientowany w możliwościach zastosowań kolorymetrów fotoelektrycznych odpowiadających wspomnianym wymaganiom. Kolorymetr fotoelektryczny z filtrami o wąskiej wstędze przepuszczalności z silnym źródłem światła jest aparatem, który powinien znajdować się w każdym laboratorium analitycznym.

Polarografia

Wadą polarografów z fotograficznym zapisywaniem jest konieczność wywoływania, utrwalania, płukania i suszenia polarogramów zanotowanych przez aparat na papierze fotograficznym. Wygodniejsze i szybsze są polarografy sporządzające wykres tuszem na zwykłym papierze.

W polarografach tego typu spotykanych w naszych laboratoriach prąd elektrolizujący przepływa przez opór odpowiedniej wielkości i wytwarza na nim napięcie proporcjonalne do natężenia. Napięcie to, po wygładzeniu i przekształceniu na napięcie prądu zmiennego za pomocą wibratora, zostaje wzmocnione przez wzmacniacz lampowy. Prąd zmienny przy wyjściu ze wzmacniacza zostaje wyprostowany i przepływa przez galwanometr ze wskazówką zakończoną zbiorniczkiem z tuszem, który kreśli polarogram na przesuwającym się pasku papieru.

Prostsza konstrukcję posiadają urządzenia, w których polarograf zwykłej konstrukcji zaopatrzony jest w samopis poruszany przez serwomechanizm z fotokomórką. Używana jest fotokomórka z dwiema katodami odległymi o 2 mm. Plamka świetlna galwanometru znajdującego się w samopisie porusza się w kierunku poziomym. W tym samym kierunku może być poruszana fotokomórka wraz z połączonym z nią piórem. Gdy światło galwanometru pada na szczelinę między katodami, silniczek elektryczny do przesuwania pióra i fotokomórki znajduje się w spoczynku. Gdy na skutek zmiany natężenia prądu wiązka światła zmienia swe położenie i naświetla jedną z katod, przełącznik połączony z tą fotokomórką włącza biegi silniczka w takim kierunku, że fotokomórka i pióro zostają przesunięte w ten sposób, że wiązka światła pada na szczelinę, a silniczek zatrzymuje się. Fotokomórka oraz pióro przesuwają się w ślad za plamką świetlną galwanometru. Na przesuwającym się papierze kreślony jest tuszem polarogram.

Samopisy z serwomechanizmem elektronowym znajdują zastosowanie nie tylko w polarografii, ale wszędzie tam, gdzie chodzi o rejestrowanie zmian natężenia prądu w czasie. Wraz z serwomechanizmami innych typów stają się coraz częściej używanym narzędziem pracy w nowoczesnych laboratoriach.

Elektrolityczne metody analizy

W zakresie elektrolitycznych oddziałań i oznaczeń powstają nowe możliwości w związku ze skonstruowaniem urządzeń elektronowych do elektrolizy z ograniczonym potencjałem katody. W naczyniu elektrodowym zostaje umieszczona elektroda kalomelowa z wylotem łącznika elektrolitycznego tuż obok katody. Wyprowadzenia od katody i elektrody kalomelowej są dołączone do zacisków aparatu. Praca aparatu jest kierowana różnicą potencjałów między tymi elektrodami. Różnica potencjałów zależy od wysokości potencjału katody. Potencjał katody jest wyznaczony stężeniem kationu w roztworze na powierzchni katody. Stężenie to jest znacznie niższe niż w masie roztworu. Przyczyną jest wyczerpywanie się kationów z powodu wydzielania się ich na katodzie i niedostateczny dopływ od strony roztworu. W rezultacie w czasie elektrolizy, gdy stężenie kationu w roztworze maleje, potencjał katody spada i przy zwykłym sposobie prowadzenia elektrolizy może osiągnąć wartość, przy której zaczyna wydzielać się metal mniej szlachetny znajdujący się w roztworze. Przy elektrolizie z ograniczonym potencjałem katody zabezpiecza przed tym urządzenie elektronowe nie pozwalające obniżyć się potencjałowi katody poniżej pewnej krytycznej wartości, na którą aparat został nastawiony.

Odbywa się to przez automatyczną regulację natężenia prądu tak, iż polaryzacja katody nigdy nie jest większa od dopuszczalnej.

Na początku elektrolizy, gdy stężenie kationu jest duże, a potencjał katody w nieobecności prądu wysoki, nawet przy bardzo dużym natężeniu prądu, polaryzacja katody nie jest zdolna obniżyć jej potencjału poniżej wartości krytycznej. W trakcie elektrolizy natężenie prądu jest automatycznie zmniejszane przez serwomechanizm. Początkowe natężenie prądu może wynosić np. 10 A, a pod koniec elektrolizy tylko 10 mA. Czas trwania elektrolizy może być rzędu 10 minut.

Metody konduktometryczne

Metody oparte na pomiarach przewodności elektrycznej nie miały nigdy większego znaczenia w analizie chemicznej. Miareczkowanie konduktometryczne jest żmudne i niewygodne.

Trzeba wykonać całą serię pomiarów i na ich podstawie sporządzić wykres z którego wnioskujemy o zawartości składnika lub składników oznaczanych. Obecnie technika pomiarów stała się łatwiejsza dzięki skonstruowaniu aparatów, w których przyrządem zerowym nie jest słuchawka lecz galwanometr lub wskaźnik elektronowy (oko magiczne). Zasilanie mostka prądem odpowiednio wysokiej częstotliwości z oscylatora lampowego przyczyniło się do zwiększenia dokładności pomiarów. W związku z tym metody konduktometryczne zyskały na znaczeniu przy rozwiązywaniu problemów analitycznych zwłaszcza, że w wielu przypadkach metody te dają wyniki nieosiągalne przy użyciu innych metod.

Istnieje możliwość zbudowania aparatów do miareczkowania z serwomechanizmem elektronowym, sporządzających automatycznie wykres przewodności roztworu jako funkcję objętości dodanego odczynnika.

Metody konduktometryczne mają duże znaczenie przy ciągłej kontroli w przemyśle. Można kontrolować zawartość elektrolitów w roztworach, wilgotność powietrza, zawartość wilgoci w materiałach sypkich, tkaninach, rozpuszczalnikach organicznych. Wyzyskana zostaje zależność oporu omowego od zawartości wilgoci albo zmiana pojemności kondensatora spowodowana obecnością wody w materiale znajdującym się między jego okładkami.

Metody analizy spektralnej

Metody analizy spektralnej emisyjnej polegają na badaniu prążkowego widma promieniowania elektromagnetycznego wysyłanego przez substancje pobudzone np. przez ogrzanie do wysokiej temperatury w płomieniu, łuku elektrycznym, przez naświetlanie, bombardowanie elektronami. W ilościowej analizie spektrograficznej widmo jest fotografowane, a z budowy widma i intensywności prążków ustalany jest skład próbki.

Sporządzanie dobrych zdjęć widma i wykorzystanie ich do celów analitycznych jest dość trudne do opanowania. Trudności techniczne metod spektrograficznych zostały radykalnie usunięte w instalacjach do automatycznej analizy spektrometrycznej. Wyniki osiągnięte służą jako przykład możliwości jakie mogą być uzyskane przy użyciu urządzeń elektronowych,

jeżeli koszty budowy nie mają istotnego znaczenia. Szybkość działania tych automatów i prostota czynności prowadzących do otrzymania wyników analizy są więcej niż zadawalające. W ciągu np. 45 sekund otrzymuje się skład ilościowy próbki metalu zawierającego do kilkunastu składników.

Podstawą działania tych urządzeń jest bezpośredni pomiar intensywności światła poszczególnych prążków widma za pomocą fotokomórek-powielaczy elektronowych. Każdy prążek służący za podstawę pomiaru ma swoją fotokomórkę. Do pomiaru używane są liczniki światła. Gdy licznik światła ustawiony na prążku porównawczym głównego składnika doliczy np. do 500, liczniki zostają wyłączone, a stan ich mówi o zawartości składników w próbce. W innym urządzeniu miarą ilości światła jakie padło na każdą fotokomórkę jest napięcie na okładkach kondensatorów ładowanych prądem fotokomórki. Gdy kondensator przy prążku porównawczym osiąga przepisowe napięcie, fotokomórki zostają wyłączone i automat sporządza wykres napięć kondensatorów, z którego odczytuje się %-wą zawartość poszczególnych składników próbki badanego metalu. Automatyczne analizatory spektrometryczne mają duże znaczenie dla wielkiego przemysłu hutniczego.

Drugim przykładem osiągnięć elektroniki w dziedzinie automatycznej spektrometrii jest urządzenie do analizy węglowodorów naftowych oparte na efekcie Ramana. Znikome ilości energii w prążkach widma Ramana zostały zużytkowane jako podstawa aparatu do codziennego użytku w laboratoriach wielkiego przemysłu naftowego. Aparat sporządza wykres widma, z którego można oznaczać np. zawartość węglowodorów aromatycznych w produktach naftowych.

Spektrometria masowa

Spektrometr masowy zyskał duże znaczenie w laboratoriach przemysłu naftowego. Przy jego użyciu analiza węglowodorów, np. produktów krakowania, może być wykonana w czasie ok. 100 razy krótszym niż na drodze frakcjonowania. W spektrometrze masowym próbka w postaci bardzo rozrzedzonego gazu jest ostrzeliwana elektronami. Elektrony wydobywają się z rozżarzonej katody i są przyspieszane niewielkim napięciem. Elektrony o energii kilkunastu

elektronowoltów przy uderzeniu w cząsteczkę mogą spowodować jej rozerwanie. Powstają przy tym jony. Każdy węglowodór daje właściwe sobie widmo jonów, zarówno pod względem jakościowym jak ilościowym. Jony przyspieszane są w polu elektrycznym, a następnie dostają się w pole magnetyczne, gdzie tor jonów ulega zakrzywieniu, zginają się w kształt łuku koła. Najłatwiej zakrzywia się tor jonów lekkich o małej szybkości. Przy stopniowym obniżaniu napięcia przyspieszającego, np. od 3000V w dół, po tym samym kole poruszają się po kolei jony według wzrastającego ciężaru cząsteczkowego (przy tym samym ładunku jonów). Strumień jonów pada na elektrodę połączoną z siatką lampy katodowej i powoduje zmianę jej potencjału. Zmiany prądu anodowego ostatniej lampy wzmacniacza notowane są fotograficznie lub na automatycznie rysowanym wykresie. Każdemu rodzajowi jonów odpowiada na wykresie widma mniej lub więcej wysoki szczyt. Wysokość szczytu jest miarą ilości danego rodzaju jonu w destruktach badanej próbki. Ciężar cząsteczkowy jest oznaczany z położenia wzniesienia na poziomej osi wykresu. Na pod-

stawie danych zawartych w wykresie i przy znajomości widma danego przez składniki spotykane w próbkach badanych na drodze skomplikowanych obliczeń znajduwana jest wartość poszczególnych składników w próbce. Do obliczeń stosowane są również elektrony maszyn do liczenia.

Z tego pobieżnego i bardzo niekompletnego przeglądu osiągnięć w dziedzinie instrumentalnych metod analizy jest widoczne, że zastosowanie urządzeń elektronowych przy rozwiązywaniu problemów chemicznych dało analitykowi narzędzia pracy odznaczające się dużą dokładnością, szybkością i prostotą obsługi. Prostota obsługi może być doprowadzona do najdalszych granic, nawet gdy ilość czynności potrzebnych do uzyskania rezultatu pomiaru jest duża. Możliwości wykorzystywania środków dostarczanych przez elektronikę są nadal bardzo rozległe i trzeba się liczyć z dalszym rozwojem instrumentalnych metod pracy analityka, co przyczyniać się będzie do usprawnienia jego pracy w laboratorium i doskonalenia automatycznej kontroli i regulacji procesów w przemyśle chemicznym.

Aktualne możliwości zaopatrzenia przemysłu chemicznego w aparaturę pomiarową

S. Żuczkiewicz

Przegląd możliwości zaopatrzenia w aparaturę pomiarową przemysłu chemicznego. Omówienie dotychczasowych niedociągnięć i proponowane usprawnienia w dziedzinie dostaw aparatowych.

Рассмотрены возможности заготовки измерительных аппаратов для химической промышленности. Обсуждены недостатки и возможности усовершенствования доставки этой аппаратуры.

The available sources of laboratory equipment for chemical industrial laboratories has been described. The existing difficulties and the feasible means to overcome them have been discussed.

Pod pojęciem aparatury pomiarowej, używanej w przemyśle chemicznym będziemy rozumieli te przyrządy i urządzenia, które pozwalają nam ustalić:

1. Ilość medium biorącego bezpośredni lub pośredni udział w procesie chemicznym.

2. Procentowy skład chemiczny medium.

3. Temperaturę, ciśnienie i inne własności fizyczne lub chemiczne badanego medium.

Omówimy również pewną grupę przyrządów pomiarowych elektrycznych.

Zasadniczym celem pomiarów w ruchu fabrycznym jest:

Dokładna kontrola przebiegu procesu produkcyjnego dla uzyskania możliwie niskiego, a przez to najbardziej ekonomicznego zużycia surowców przy równoczesnym ustaleniu ewentualnych strat.

Kontrola tych czynników, od których zależy właściwy przebieg procesu chemicznego.

Uzyskanie ścisłych danych potrzebnych do obliczania kosztów własnych produkcji oraz norm zużycia surowców i materiałów pomocniczych.

Bieżąca kontrola jakości półproduktów i produktów.

Zastosowanie aparatów pomiarowych w laboratoriach badawczych nie wymaga omówienia; można jedynie stwierdzić, że jakiegokolwiek postęp w dziedzinie prac badawczych nie byłby możliwy bez należytego wyposażenia laboratoriów w nowoczesną aparaturę pomiarową.

Dlatego też postawienie na właściwym poziomie sprawy zaopatrzenia przemysłu chemicznego w tę aparaturę jest zagadnieniem doniosłym, któremu należy poświęcić więcej uwagi, aniżeli to może miało dotychczas miejsce.

Analizując plany zaopatrzenia przemysłu chemicznego na odcinku ostatnich lat widzimy, że nakłady finansowe na zakup aparatury pomiarowej stanowią około 6% kwot, przewidywanych na zaopatrzenie inwestycyjne w maszyny, aparaty i sprzęt. Liczba ta uwypukla wyraźnie ważność zagadnienia, która zaznacza się jeszcze wyraźniej obecnie w związku z budową szeregu nowych zakładów, wzgl. nowych instalacji w czynnych zakładach oraz ich modernizacją w związku z wykonaniem Planu sześcioletniego. Muszę przy okazji podkreślić, iż w związku z reorganizacją służby zaopatrzenia inwestycyjnego w ramach M.P. Chem., cały ciężar prac dotyczących zaopatrzenia przemysłu naszego w aparaturę pomiarową przechodzi zasadniczo na zakłady i Centralne Zarządy; dlatego też odpowiednie komórki u inwestorów bezpośrednich i naczelnych powinny być zawczasu tak zorganizowane, by wywiązały się one z nałożonych na nie zadań.

W niniejszym referacie ograniczyć się muszę do poruszenia spraw zasadniczych tylko z punktu widzenia zaopatrzeniowego, nie wchodząc w

opisy budowy i oceny technicznej poszczególnych aparatów, do czego powołani są specjaliści w tej dziedzinie. Dane dotyczące źródeł zakupu mogą być w niektórych wypadkach niezupełnie ścisłe, gdyż materiały informacyjne, które miałem do dyspozycji, nie mogły być kompletne względnie ulegają one częstym zmianom i uzupełnieniom. O ile chodzi o aparaturę importowaną, to korzystałem przede wszystkim z materiału prospektowego i ofert otrzymywanych ze Związku Radzieckiego i krajów demokracji ludowych, zaś na odcinku dostaw krajowych ze szczupłego materiału katalogowego i informacyjnego.

W pierwszej kolejności omówimy pokrótce aparaty pomiarowe spotykane najczęściej w ruchu fabrycznym, a więc:

Przepływomierze (łącznie z wodomierzami i gazomierzami),

Analizatory gazów,

Manometry,

Mierniki temperatury.

Przepływomierze — w zależności od ich budowy i zasad działania, można podzielić na kilka typów: oparte na zasadzie U-rurki, na zasadzie wagi pierścieniowej, pływakowe, rotametry itd. Naturalnie wszystkie prawie typy przepływomierzy są wykonane jako wskazujące, wskazująco - liczące, wskazująco - rejestrujące, lub też wskazująco - licząco - rejestrujące. Gdy chodzi o najbardziej wszechstronny pomiar i otrzymanie dokumentu, który dawałby nam obraz ilości przepływu w każdym momencie, wahania tej ilości oraz ilości medium, które przepłynęło w ciągu określonego czasu, zastosujemy aparaty rejestrujące. W innych wypadkach wystarczą aparaty wskazujące tylko ilość przepływającego medium w danym momencie lub też łączną ilość przepływu w ciągu określonego czasu.

Jako dostawcy wszelkich typów przepływomierzy (za wyjątkiem rotametrów) wchodzi w rachubę między innymi: Fa. Mechanik (dawniej Junkers), Siemens, Kroeber, Institut für Mess-Technik, Pribor (Messgeraetebau) Uher, Hartmann - Braun itd.

Przemysł krajowy produkuje kilka rodzajów przepływomierzy, produkcja ta jednak tak pod względem ilości, jak i asortymentu nie zaspakaja potrzeb przemysłu chemicznego.

Naprzykład fa. Oros — będąca obecnie pod zarządem państwowym — produkuje przepływomierze dla ciśnień statycznych do 60 atm., jako wskazujące, wskazująco - liczące lub też licząco - rejestrujące.

Dawne firmy: Energobudowa, Energetyka, inż. Tracz, wcielone obecnie do przemysłu państwowego, wykonują wagi pierścieniowe typu Hartmann i Braun na ciśnienie do 40 atn. i przepływomierze pływakowe wskazujące i rejestrujące ze sprzęgłem magnetycznym do 64 atn.

Główny Instytut Metalurgii w Gliwicach opracował prototypy rotametrów laboratoryjnych stojących i ściennych na cieczy i gazy i mógłby zasadniczo podjąć się ich wykonania dla celów ruchowych. Zresztą kulka sztuk takich rotametrów pracuje już w przemyśle chemicznym.

Według biuletynu z lutego br. Centrala Techniczna dostarcza z produkcji krajowej:

Przepływomierze pływakowe o napełnieniu rtęciowym dla pomiaru cieczy i gazów, przepływających przez rurociąg o minimalnym ciśnieniu statycznym 1 atn., w wykonaniu jako wskazujące, wskazująco - rejestrujące i wskazująco - liczące.

Przepływomierze w formie U-rurki dla ciśnień do 40 atn.

Jeżeli do firm zagranicznych i krajowych poprzednio wspomnianych dodamy jeszcze produkcję radziecką, czechosłowacką, oraz szereg innych firm zagranicznych, to widzimy, że na odcinku przepływomierzy, mogą być zaspokojone wszelkie — różnorodne i skomplikowane wymagania przemysłu chemicznego.

Do pomiaru ilości wody stosujemy rzadko poprzednio omówione przepływomierze; przeważnie używamy do tego celu wodomierzy skrzydełkowych przy małych przepływach wody, młynkowych przy dużych oraz sprzężonych, jeżeli przepływ wody ulega dużym wahaniom.

W ramach przemysłu krajowego Państwowe Fabryki we Wrocławiu i Toruniu produkuje następujące rodzaje wodomierzy:

Skrzydełkowe do wody zimnej, wzgl., jako specjalne wykonanie do wody gorącej do 120°C, dla przepływu od 3 do 20 m³/h.

Młynkowe do wody zimnej o ciśnieniu do 16 atn., dla przepływu od 20 do około 600 m³/h przy obciążeniu stałym.

Sprężone.

Wodomierze do wody ciepłej lub gorącej przy ciśnieniu do 40 i 64 atn., jak również przepływomierze do innych cieczy mogą być wykonywane na specjalne zamówienie.

Wodomierze większe lub innych typów produkuje w większym asortymencie: Związek Radziecki, NRD, Czechosłowacja, Węgry itd.

Do pomiaru przepływu gazu używamy w wielu wypadkach zamiast przepływomierzy gazomierzy suchych (miechowych), mokrych lub o tłokach obrotowych. Produkcja krajów demokracji ludowej obejmuje gazomierze wszelkich typów i różnej wielkości, u nas zaś w kraju przemysł państwowy produkuje seryjnie gazomierze dla przepływu do 5, 12, 50 i 100 m³/h przy ciśnieniu od 5 do 15 atn. Są to gazomierze suche mieszkowe o dwóch komorach mierniczych. Prócz tego — na specjalne zamówienia — mogą być wykonywane gazomierze przemysłowe niskociśnieniowe o przepływie do 300 m³/h, jako gazomierze suche dwukomorowe z rozrządem suwakowym.

Następną grupą najczęściej używanych aparatów pomiarowych są automatyczne analizatory gazów. Wykonywane one są jako aparaty absorpcyjne z ewentualnym dodatkowym urządzeniem do spalań, jako aparaty cieplne elektryczne działające pod wpływem zmiany przewodnictwa, jako aparaty cieplne potencjometryczne itp. Podanie chociażby pobieżnego zestawienia firm produkujących analizatory i krótkich opisów samych aparatów, na podstawie posiadanego materiału katalogowego, zajęłoby dziesiątki pozycji, dlatego też i teraz ograniczę się do stwierdzenia, że produkcja Związku Radzieckiego i krajów demokracji ludowej może pokryć w większości wypadków zapotrzebowanie naszego przemysłu. Jedynie w wyjątkowych wypadkach musimy korzystać z dostaw z innych krajów.

Przemysł krajowy produkuje jedynie w niewielkiej ilości niektóre typy analizatorów tak, że na tym odcinku jesteśmy jeszcze na pewien okres czasu skazani na dostawy z importu.

Przytoczę tutaj kilka — może nie wszystkim znanych — typów analizatorów:

Fa Mäihak buduje — między innymi — analizatory Mikro-Mono, służące do określania z dużą dokładnością gazów występujących w bardzo niewielkich ilościach, przy czym dokładność odczytu jest duża, bowiem 70 mm szerokości wykresu odpowiada 1% zawartości gazu,

Fa. Uher, oprócz całej serii automatycznych analizatorów, produkuje analizatory OMECO, służące do bezpośredniego określania tlenu w gazach spalinowych.

Fa. Mechanik produkuje ręczne, przenośne aparaty do oznaczania CO_2 , które w wielu wypadkach mogą zastąpić aparaty Orsata. Pomiar następuje przez ustalenie spadku ciśnienia w zamkniętej przestrzeni spowodowanego absorpcją CO_2 . Dla pobrania próbki i dokonania analizy wystarcza kilkakrotne poruszenie korbki.

Zapotrzebowanie na manometry membranowe rurkowo-sprężynowe (system Bourdona) dla ciśnień do 60 atn., manometry różnicowe, wakuometry, ciągomierze itp. może być pokryte przez produkcję Państwowej Fabryki Manometrów i Termometrów we Włocławku i kilku mniejszych wytwórni. Jednakże manometry dla wysokich ciśnień, dla celów specjalnych oraz wszelkie manometry rejestrujące i sygnalizujące muszą być sprowadzane z zagranicy. Jako dostawcy mogą wchodzić w rachubę między innymi: fa. Schaffer & Budenberg, Mechanik, Uher.

Jako przykład manometrów na niskie ciśnienia wspomniemy aparaty budowane na zasadzie wagi pierścieniowej przez firmę Bauer w Bazylei. Najmniejszy zakres tych manometrów wynosi 0,10 mm słupa wody, przy czułości i dokładności poniżej 0,1 mm. Oprócz pomiaru niskich ciśnień mogą one być używane do pomiaru różnic ciśnień oraz wszelkich wielkości dających się sprowadzić do pomiaru ciśnienia jak np. do oznaczania ciężaru gatunkowego, koncentracji itp. W specjalnym wykonaniu służą one również do pomiaru próżni, podając jej wielkość niezależnie od temperatury i ciśnienia barometrycznego.

Z kolei przechodzimy do omówienia mierników temperatury i zajmiemy się tylko tymi, które najczęściej spotykamy w planach zaopatrzenia. Są to: Mechaniczne termometry odległościowe, znajdujące zastosowanie przy po-

miarze temperatur w granicach od -30°C do $+550^\circ\text{C}$, ((dokładność pomiaru $\pm 1,5^\circ\text{C}$).

Elektryczne termometry oporowe przy zakresie temperatur od -200°C do $+500^\circ\text{C}$

Pirometry termoelektryczne, dla temperatur do 1600°C .

Pirometry optyczno-elektryczne dla temp. do około 3000°C .

Przemysł krajowy dostarczał dotychczas jedynie termoelementy do pirometrów, zaś przyrządy wskazująco-rejestrujące oraz kompletne mierniki temperatury sprowadzane są z zagranicy, przy czym zakres produkcji krajów demokracji ludowej pokrywa w większości wypadków nasze zapotrzebowanie.

Ponieważ w przemyśle chemicznym wiele procesów produkcyjnych wymaga utrzymania stałej temperatury, jest rzeczą szczególnej wagi zastosowanie w tych razach co najmniej przyrządów rejestrujących, które pozwalają na obserwację, czy odchylenia spowodowane ręczną regulacją dopływu ciepła leżą w dopuszczalnych granicach. W wielu jednak wypadkach mogą oddać duże usługi przyrządy regulujące automatycznie ilość doprowadzanego ciepła dla utrzymania żądanej temperatury. Aparaty te — termoregulatory — budowane są począwszy od prostego systemu regulacji 2-stopniowej aż do skomplikowanych instalacji, gdzie wymagana jest regulacja płynna. Regulatory te mogą być dostarczane również z urządzeniem pozwalającym na „programową“ regulację temperatury, wzgl. z urządzeniem do automatycznego wyłączania lub sygnalizowania. Produkcji krajowej na tym odcinku nie posiadamy.

Omówimy teraz pokrótce grupę aparatów laboratoryjno-ruchowych ze specjalnym uwzględnieniem dostaw z krajów demokracji ludowej:

Fa. Mechanik w NRD dostarcza:

Kalorymetry Junkersa nierejestrujące do oznaczania wartości opałowej gazów (z dokładnością $\pm 0,4\%$). Przyrządy te znajdują zastosowanie nie tylko do oznaczeń technicznych lecz także i laboratoryjnych.

Kalorymetry Junkersa rejestrujące.

Kalorymetry do oznaczania wartości opałowej paliw płynnych.

Bomby kalorymetryczne do oznaczania wartości opałowej ciał stałych.

Ręczne kalorymetry służące do mniej dokładnych pomiarów.

Wiskozymetry Hoepflera produkuje Haako w NRD w kilku typach. Typ CH (przemysłowy) służy do pomiarów w zakresie od 0,01 do 1.000.000 cP z dokładnością $\pm 1\%$ przy temperaturze od -35°C do $+100^{\circ}\text{C}$.

Typ BH (laboratoryjny) daje przy tym samym zakresie cP dokładność $\pm 0,1\%$ przy temperaturze od -60°C do $+150^{\circ}\text{C}$.

Wiskozymetry Englera i Ubbè'go, produkcji czechosłowackiej dostarcza „Investa“.

Wiskozymetry Reedwooda w kilku wykonaniach produkuje firma angielska Baird & Tatlock, zaś wiskozymetry Vogel-Ossaga Rutgersa firma Sommer & Runge w Trizonii.

O ile miałem możność stwierdzić, to jedna z niewielkich wytwórni krajowych produkuje wiskozymetry Englera i dostarczała je swego czasu dla przemysłu naftowego.

Z pH-metrów wymienię tylko:

pH-metry produkcji radzieckiej typ P-4, typ P-5, dla zakresu pomiaru od 0 do 13 pH, oraz typ ŁP dla zakresu 0-14 pH.

Przemysł czechosłowacki dostarcza pH-metry typu „Titroskop“ na wszystkie rodzaje elektrod (oprócz szklanych), zakres 0-13 pH, 0-750 mV, oraz pH-metry typu „Jonoskop“ dla zakresu pomiarów 0-14 pH, 100-1200 mV.

Z produkcji NRD wchodzi w rachubę przede wszystkim pH-metry fy, Geyer & Co w Berlinie oraz fy. R.F.T. (Radio-und Fernmelde-Technik) — obydwie typy dla zakresu 0-13 pH.

Palarymetry kołowe z dokładnością pomiaru $\pm 0,05^{\circ}$, oraz polarymetry przenośne o zakresie pomiaru $\pm 20^{\circ}$ z dokładnością $\pm 0,1\%$ produkuje NRD (firma Zeiss) oraz Związek Radziecki.

Spośród refraktometrów Abbe'go wspomniemy:

Refraktometr uniwersalny produkcji niemieckiej fy Zeiss o zakresie pomiaru nD od 1,3 do 1,7 z dokładnością około 0,0001 nD.

Refraktometr produkcji radzieckiej typ RLU o zakresie i dokładności jak wyżej,

Refraktometr uniwersalny f-my Meopta (Czechosłowacja) o tym samym zakresie pomiaru,

Refraktometr zanurzeniowy f-my Zeiss, który przy użyciu 10-ciu zmiennych przy-

matów daje pomiar w zakresie od 1,32539 do 1,65700 nD, przy dokładności ± 2 jednostek na piątym miejscu dziesiętnym.

Fotometry Pulfricha produkuje w kilku typach Fa. Zeiss.

Kolorymetry w różnych wykonaniach dostarcza przemysł radziecki, węgierski, czechosłowacki, niemiecki itp.

Produkcji krajowej na odcinku pH-metrów, polarymetrów, refraktometrów, fotometrów i kolorymetrów nie ma.

Omówienie zagadnienia zaopatrzenia przemysłu w przyrządy pomiarowe elektryczne jest o tyle uproszczone, że Centrala Handlowa Przemysłu Elektrotechnicznego wydała już przed kilku laty szczegółowo opracowane katalogi przyrządów pomiarowych produkowanych przez krajowy przemysł elektrotechniczny oraz ostatnio zestawiała i rozesłała zainteresowanym listę tych przyrządów pochodzenia zagranicznego, które będą dostarczane od bieżącego roku poczynając w ramach importu globalnego przez Centralę Handlową Przem. Elektr.

Dla zorientowania w asortymencie produkcji krajowej podaję zestawienie tych przyrządów, które mogą znaleźć zastosowanie w ruchu fabrycznym i w laboratoriach:

a. Uniwersalne wolto-amperomierze wielozakresowe na prąd stały i zmienny. Zakresy pomiarów: napięciowe 6, 30, 150, 300, 600 V.

prądowe 6, 15, 60, 300 mA, 1,5—6A.

Dokładność przy prądzie stałym 1,5%, przy prądzie zmiennym 2,5%.

b. Amperomierze, miliamperomierze, mikroamperomierze, woltomierze i miliwoltomierze przenośne, magneto-elektryczne na prąd stały lub zmienny — dla następujących zakresów:

Amperomierze	1 — 10 A.
Miliamperomierze	1 — 500 mA.
Mikroamperomierze	100 — 500 μA .
Woltomierze	do 600 V.
Miliwoltomierze	10 — 500 mV.

Dokładność pomiaru przy prądzie stałym 1,5%, przy prądzie zmiennym 2,5%.

c. Omomierze wielozakresowe do pomiarów od 1 do 100,000 Omów. Przyrządy te posiadają 3 zakresy pomiarów; błąd pomiaru około 1,5% długości skali.

d. Mostki Wheatstone'a dla zakresu pomiarów od 0,5 do 50,000 Omów w 5-ciu zakresach.

e. Transformatory prądowe przenośne o przekładni 12,5 — 50 — 125 — 250 — 500/5 V.

W ramach importu globalnego dostarcza Centrala Handl. Przem. Elektr. szereg przyrządów pomiarowych elektrycznych o czułości wyższej niż dokładność przyrządów produkcji krajowej. Szczegółowe zestawienie tych przyrządów obejmuje wspomniana już poprzednio lista, co do której Centr. Handl. Przem. Elektr. zastrzega się, że będzie ona z biegiem czasu podlegała zmianom, uzupełnieniom i skreśleniom tych pozycji, które zaczną produkować przemysł krajowy.

Przyrządy pomiarowe elektryczne nie produkowane w kraju i nie objęte listą importu globalnego sprowadza w drodze importu indywidualnego Polskie Tow. Handlu Zagranicznego „Elektrim“.

Dotychczas omówione aparaty i przyrządy pomiarowe nie wyczerpują — ma się rozumieć — wszystkich aparatów używanych w przemyśle chemicznym. Nie było też moim zamiarem katalogowe usystematyzowanie aparatury pomiarowej, gdyż przekraczało by to ramy niniejszego referatu i możliwości jednoosobowego rozwiązania całokształtu zagadnienia.

Z tego, co dotychczas było powiedziane można wysnuć prosty wniosek, że nic właściwie nie stoi na przeszkodzie do szybkiego, sprawnego zaopatrywania przemysłu chemicznego w aparaturę pomiarową. I byłoby tak rzeczywiście, gdyby realizacja dostaw była funkcją dwóch tylko zmiennych: zapotrzebowania inwestora i możliwości produkcyjnych wytwórcy krajowego lub zagranicznego. Funkcja ta jednak jest w rzeczywistości znacznie bardziej skomplikowana, obejmuje bowiem cały szereg dalszych zmiennych niezależnych lub z sobą ściśle powiązanych, co powoduje, że praktycznie jesteśmy jeszcze odlegli od tego momentu, w którym będziemy mogli stwierdzić, że zaopatrzenie tak pod względem terminowości, jak i jakości stanęło na właściwym poziomie.

Wiedzą o tym dobrze ci inwestorzy, którzy miesiącami a nawet latami czekają na realizację swych zamówień.

O ile w dalszym ciągu podam kilka przykładów ilustrujących niedociągnięcia różnych komórek współdziałających w realizacji zapotrzebowań, to — zastrzegam się — nie zrobię

tęgo z myślą krytyki ich działalności, lecz z myślą o znalezieniu takiego wspólnego wyjścia z trudnych czasem sytuacji, ażeby zaopatrzenie przemysłu chemicznego w aparaturę pomiarową nie było narażane na szwank.

Bezpośredni użytkownik aparatury pomiarowej bardzo często nie zdaje sobie sprawy, że samo stwierdzenie nawet pilnej konieczności otrzymania aparatu i wystawienie zamówienia nie stwarza jeszcze podstawy do zrealizowania go. Ażeby uniknąć w przyszłości niepotrzebnej straty czasu, spowodowanej prowadzeniem wyjaśniającej korespondencji między inwestorem a dostawcą, wzgl. inwestorem a jego władzą nadrzędną, będzie może celowe, jeżeli omówimy w ogólnych zarysach bieg czynności formalnych związanych z zaopatrzeniem w aparaturę pomiarową w świetle obowiązujących obecnie przepisów, zarządzeń, instrukcji itp.

Przed wszystkim więc inwestor bezpośredni (w ramach przyznanych kredytów) powinien wstawić swoje zapotrzebowanie do planu zaopatrzenia inwestycyjnego, podając możliwie dokładny opis techniczny aparatów pomiarowych, preliminowaną na zakup kwotę oraz wskazać dostawcę, jeżeli chodzi o dostawy krajowe, wzgl. właściwą Centralę Handlu Zagranicznego przy dostawach realizowanych w drodze importu indywidualnego. Po zatwierdzeniu planu zaopatrzenia przez władze nadrzędne, inwestor bezpośredni opracowuje zamówienia i przesyła je do najbliższego terenowo oddziału Centrali Technicznej lub też innego właściwego Biura Sprzedaży.

Zamówienia na aparaturę pomiarową zakupowaną drogą importu indywidualnego należy kierować do odpowiedniego Centralnego Zarządu, który sporządza wniosek importowy i przesyła go do jednej z Central Importowych i do M. P. Chem. celem uzyskania akceptacji. Niektóre wnioski muszą być dodatkowo akceptowane przez PKPG.

W odniesieniu do przyrządów pomiarowych elektrycznych, należy zamówienia na przyrządy produkcji krajowej i przyrządy podlegające importowi globalnemu kierować do Centr. Handl. Przem. Elektr., zaś na pozostałe przyrządy — jak już poprzednio było powiedziane — do Polskiego Tow. Handlu Zagr. „Elektrim“ przez właściwy Centralny Zarząd. We wszyst-

kich zamówieniach obowiązany jest inwestor podać pozycję planu zaopatrzenia oraz dział, paragraf i nr wniosku inwestycyjnego, w ramach którego dostawa znajdzie pokrycie finansowe. Sprawa zaopatrzenia wydaje się znowu bardzo jasna i prosta; jednakże praktyka wykazuje, że tak na odcinku planowania jak i składania i realizacji zamówień natrafia się na szereg trudności i niedociągnięć.

Wskażemy w pierwszej kolejności na trudności w planowaniu, które ma do przezwyciężenia inwestor oraz na najczęstsze niedociągnięcia ze strony inwestorów przy opracowywaniu zamówień. Plan zaopatrzenia sporządza bezpośredni inwestor w czasie, gdy nie może podać jeszcze dla szeregu pozycji dokładnego opisu nie posiadając dokumentacji technicznej. Utrudnia to znowu Centralom Handlowym opracowanie swoich planów importowych na następny rok. Dalszą trudnością przy planowaniu jest brak odpowiedniego materiału katalogowego. Wyjątek stanowi — jak już miałem okazję wspomnieć — Centrala Handl. Przem. Elektr. oraz (na bardzo nikłym odcinku aparatury pomiarowej) Centr. Handl. Przem. Metalowego. Niestety jedynie katalogi Centrali Handl. Przem. Elektr. obejmujące produkcję krajową podają ceny jednostkowe na poszczególne aparaty. Brak ten nie pozwala inwestorom na właściwą wycenę planowanej do zakupu aparatury.

Bardzo obszerny katalog importowy aparatury pomiarowej (przeważnie laboratoryjnej) był opracowany swego czasu przez „Ciech”. Są w nim podane krótkie opisy techniczne i ceny poszczególnych aparatów, dziś jest on jednak mało aktualny, jako opracowany przede wszystkim na podstawie prospektów i ofert krajów zachodnich z minimalnym uwzględnieniem produkcji krajów demokracji ludowych. Inwestorzy byliby niezmiernie zobowiązani, gdyby Ciech zechciał przystąpić możliwie szybko do wydania podobnego aktualnego katalogu. Realizacja życzeń inwestorów nie powinna natrafić na trudności, gdyż Ciech dysponuje obszerną biblioteką prospektową i najświeższymi ofertami. Tym samym zagadnieniem, mam nadzieję, zajmą się również inne Centrale Handlu Zagranicznego na odcinku sprowadzanej przez nie aparatury pomiarowej, wzgl. Centrala Techniczna.

Ostatnio oddział wrocławski Centrali Technicznej opracował dosyć szczegółowe zestawienie aparatury pomiarowej i laboratoryjnej obejmujące około 300 pozycji z podaniem cen orientacyjnych dla większości aparatów. Zestawienie to jednak rozesłane zostało w tak znikomej ilości egzemplarzy, że korzystanie z niego przez inwestorów musi stać pod znakiem zapytania. Nie mniejszą trudność sprawia przy planowaniu klasyfikacja aparatów na te, które mają nadejść z importu oraz na pochodzące z dostaw krajowych. Często się zdarza, że aparaty produkowane w kraju i zaplanowane jako dostawy krajowe, z powodu nie wystarczających ilościowo możliwości produkcyjnych, otrzymuje inwestor z importu lub z dostaw reparacyjnych. Ustalenie, które Biuro Sprzedaży wzgl. która z Central Handlu Zagranicznego jest kompetentna do zrealizowania zamówienia na dany aparat, nie powinno w przyszłości nastręczać zasadniczych trudności.

Reasumując pobieżne i ogólnikowe rozważanie na temat nie tylko możliwości zaopatrzenia przemysłu chemicznego w aparaturę pomiarową, lecz także i trudności, związanych z zaopatrzeniem, uważam, że dla poprawienia stanu obecnego na tym odcinku należałoby zająć się w ramach M.P.Chem. przede wszystkim rozwiązaniem następujących zagadnień:

1. Ustalenie istotnych potrzeb przemysłu chemicznego w odniesieniu do aparatury pomiarowej w ramach Planu 6-cioletniego i to nie drogą samych ankiet, lecz przez bezpośredni kontakt z większymi przynajmniej zakładami.
2. Przedyskutowanie z Komisją PKPG oraz z Centralami Handlowymi możliwości ewentualnego uproszczenia i przyspieszenia sposobu realizacji zamówień oraz ustalenie zakresu produkcji krajowej i możliwości jej rozszerzenia.
3. Nawiązanie bezpośredniego kontaktu z instytucjami i wytwórniami, które wykonywują prototypy aparatów interesujące przemysł chemiczny celem ich wypróbowania.
4. Ustalenie najodpowiedniejszych typów aparatów pomiarowych pochodzenia zagranicznego przez zakupienie pewnego ich asortymentu i zbadanie w ruchu fabrycznym i w laboratoriach. Zmniejsz-

łoby to różnorodność aparatów służących do tego samego celu w poszczególnych zakładach.

5. Współpraca Centrali Handlu Zagranicznego z Centralą Techniczną i innymi Centralami Handlowymi przy opracowywaniu katalogów typowej aparatury pomiarowej używanej w przemyśle chemicznym, zawierających krótkie opisy techniczne i orientacyjne ceny jednostkowe.

Obojętne jest czy zagadnieniami poruszonymi powyżej zajmie się specjalna komisja, czy

też który z departamentów M.P.Chem. — Istota rzeczy polega na tym, by rozwiązanie pilnych i ważnych zagadnień związanych z zaopatrzeniem przemysłu chemicznego w aparaturę pomiarową zostało nie tylko rozpoczęte lecz przede wszystkim zakończone realnymi i pozytywnymi wynikami.

Gigantyczny rozwój przemysłu chemicznego w ramach Planu 6-letniego wymaga na każdym odcinku, a więc i na odcinku zaopatrzeniowym wyłączenia wszystkich sił, abyśmy mogli sprostać nałożonym na nas zadaniom.

Zastosowanie metody smug barwnych do dokładnych pomiarów gęstości ciekłych układów nietrwałych

J. Szychliński

Zakł. Chemii Nieorg. Politechniki Gdańskiej

Zwrócono uwagę na zalety metody smug barwnych M. Struszyńskiego w zastosowaniu do dokładnych pomiarów gęstości ciekłych układów nietrwałych. Laboratoria nie dysponujące aparaturą do pomiarów precyzyjnych powinny przyjąć tę metodę ze względu na jej wysoką czułość, prostotę aparatury, łatwość pomiaru, możliwość prowadzenia oznaczenia w dowolnej temperaturze oraz minimalny czas trwania pomiaru.

Превосходство метода цветных полос М. Струшинского в точных измерениях плотности неустойчивых жидких систем. Лаборатории не имеющие точных измерительных аппаратов должны использовать этот метод в виду его большой чувствительности, несложности его аппаратуры и возможности измерений при всякой температуре и в продолжении короткого времени.

The colour band method of M. Struszyński as applied to exact measurement of density of unstable liquid systems has been described. The high sensitivity, the simplicity and quickness of measurement, the possible application at any temperature are the main advantages of the method.

Metoda smug barwnych została podana przez M. Struszyńskiego, na str. 20 i nast. II tomu Analizy Jakościowej (wydanie drugie, Trzaska, Evert i Michalski, Warszawa 1939). Jest to metoda porównawcza pomiaru gęstości cieczy, polega zaś na poziomym wpuszczeniu do cieczy wzorcowej o znanej gęstości powolnego cienkiego strumienia zabarwionej uprzednio cieczy badanej. Odchylenie kierunku powstałej smugi od poziomu wskazuje na istnienie i charakter różnicy gęstości między cieczą badaną, a wzorcową. Dobierając taką ciecz wzorcową, w której smuga posiada kierunek poziomy, lub taką parę tych cieczy, że w jednej z nich smuga odchyła się ku górze, w

drugiej ku dołowi, wyznaczamy wartość gęstości cieczy badanej. Ciecze wzorcowe i badane winny mieszać się ze sobą we wszystkich stosunkach tworząc układ jednofazowy. Od różnica to zasadniczo metodę smug barwnych od metod polegających (jak np. metoda cieczy ciężkich) na zawieszeniu kropli lub bryłki fazy badanej w ciekłej niemieszącej się z pierwszą fazie wzorcowej.

M. Struszyński poleca metodę smug barwnych do oznaczania gęstości cieczy zwłaszcza tam, gdzie nie dysponujemy dostatecznymi ilościami cieczy do wykonania pomiaru inną metodą. O ile poziomy koniec pipetki służącej do wytwarzania smugi wyciągnięty został w

kształcie kapilary tak, że ciecz badana wypływa zeń pod własnym ciśnieniem jedynie bardzo powoli, parę ml tej cieczy wystarcza do wykonania oznaczenia przy użyciu szeregu cieczy wzorcowych.

W pracy laboratoryjnej, zarówno naukowo-badawczej jak technicznej, zachodzi czasem potrzeba określania gęstości ciekłych układów nietrwałych. Pod ostatnią nazwą rozumiemy jednoskładnikowe substancje ciekłe oraz roztwory właściwe i koloidalne, które w warunkach pomiaru posiadają ograniczony czas trwania, gdyż ulegają przemianom połączonej ze zmianą gęstości. Przykładem mogą służyć nasycone w danej temperaturze pod ciśnieniem barometrycznym roztwory gazów w cieczach stykające się z powietrzem atmosferycznym, w którym oczywiście ciśnienie cząstkowe gazu rozpuszczonego jest niższe od 760 mm.

Sprawdzając przydatność klasycznych metod oznaczania gęstości do badania układów nietrwałych stwierdzamy, że pomiar nastrocza tu szereg specyficznych trudności. Ważenie piknometrów, względnie kolb miarowych, wymaga ustalenia się w całej masie cieczy określonej temperatury, przy której notujemy objętość. O ile temperatura powyższa różni się od temperatury pomieszczenia wagowego, musimy przed ważeniem czekać na ich wyrównanie. Oba wymienione procesy wymagają okresu czasu wynoszącego praktycznie od 10 minut do 1 godziny, w którym następuje w mniejszym lub większym stopniu zmiana własności cieczy badanej. Stosowanie areometrów wymaga doprowadzenia cieczy do temperatury znamionowej, co dla układów nietrwałych nie zawsze jest możliwe. Powstająca często przy przemianie układu badanego druga faza osiada na powierzchni areometru w postaci osadu, pęcherzyków, czyli kropli, zniekształcając wynik pomiaru. Te same zastrzeżenia stosują się do wagi Mohr-Westphal'a. Obie powyższe metody wymagają stosowania znacznych ilości cieczy w naczyniach otwartych, co jest dodatkową przyczyną trudności, o ile zetknięcie z atmosferą otaczającą ujemnie wpływa na trwałość. Pozostałe sposoby, jak metoda naczyń połączonych lub ważenie odmierzanej pipetą ilości cieczy, poza wymienionymi wadami oznaczają się małą dokładnością.

Zagadnienie czułości metody i wynikającej stąd dokładności pomiaru posiada zasadnicze znaczenie dla oznaczania gęstości. Rzeczą charakterystyczną jest gwałtowny wzrost trudności przy przeprowadzaniu pomiarów bardziej dokładnych. Powoduje go wielka liczba drobnych czynników ubocznych, bardzo trudnych do wyeliminowania, a które można pominąć w przypadku oznaczeń o mniejszym stopniu dokładności. W metodzie wagowej wpływa więc na dokładność pomiaru czułość wagi (przy czym błąd leży dla pomiarów precyzyjnych w granicach 1.10^{-7} g/ml), dalej dokładność odczytu temperatury i stopień jej wyrównania w całej masie, przy czym zmiana temperatury cieczy o 1°C może powodować różnicę gęstości w czwartym miejscu dziesiętnym za przecinkiem. Stopień napełnienia naczynia kalibrowanego, oraz stopień jego zewnętrznego osuszenia również wpływa na dokładność pomiaru. Parowanie, względnie odgazowanie cieczy zawartej w naczyniu ważonym zniekształca pomiar tym bardziej, im większa jest prężność cząstkowa uchodzącego składnika gazowego oraz im znaczniejsze są zmiany temperatury otoczenia naczynia. Jeżeli weźmiemy pod uwagę, że całkowity błąd pomiaru obejmuje wszystkie powyższe czynniki oraz że błąd ten popełniamy dwa razy, cechując naczynie i ważąc w nim ciecz badaną, stanie się zrozumiałe dlaczego przy użyciu piknometrów, lub kolb miarowych szklanych, z zachowaniem wszelkich ostrożności, można oznaczyć gęstość ciekłych układów trwałych z dokładnością do 1.10^{-4} g/ml. Stosując parę bliźniaczych piknometrów kwarcowych z szybkami kapilarnymi i termostatem Edgar E. Smith i M. Wojciechowski (Roczn. Chem. XVI 104) podają gęstość z uwzględnieniem piątego miejsca za przecinkiem.

Dokładność pomiaru przy użyciu wagi Mohr-Westphal'a nie bywa większa od podanej dla piknometrów, a zwykle spotkane urządzenia tego typu umożliwiają wyraźny odczyt tylko do trzeciego miejsca za przecinkiem. To samo dotyczy areometrów: najbardziej precyzyjne pozwalają na pomiar z dokładnością do 1.10^{-4} g/ml, lecz winny być cechowane cieczą o własnościach kapilarnych identycznych z badaną, co często jest trudne do przeprowadzenia.

Dla układów nietrwałych dokładność pomiarów przy pomocy tych metod silnie spada. Przyczyny tego omówione zostały uprzednio.

Rozpatrzmy z kolei czułość metody smug barwnych i dokładność możliwą do osiągnięcia przy jej stosowaniu. Czułość jest tu ograniczona minimalną prędkością wznoszenia się, lub opadania smugi. Ponieważ wymiana substancji przez dyfuzję pomiędzy cienkim strumieniem cieczy badanej a cieczą wzorcową następuje dość szybko, za miarodajne można uważać jedynie zachowanie się smugi bezpośrednio po wyjściu z pipety (w ciągu 3 do 5 sek). W tym czasie smuga winna przesunąć się conajmniej o 1 mm w kierunku pionowym, aby zmiana położenia była wyraźnie widoczna. Rozpatrując prędkość U poruszania się walcowatego elementu cieczy o promieniu r w środowisku o lepkości η , przy gęstości elementu równej ρ , a otoczenia ρ_0 mamy:

siła tarcia = siła poruszająca

$$F = U \cdot \frac{S}{x} \cdot \eta \quad F_1 = (\rho_0 - \rho) \cdot v \cdot g$$

gdzie s — powierzchnia tarcia, x — odległość między elementem ruchowym a częścią nieruchomą, v — objętość elementu ruchomego, g — przyspieszenie ziemskie. Przez porównanie otrzymujemy:

$$U = \frac{(\rho_0 - \rho) \cdot v \cdot x \cdot g}{\eta \cdot s}$$

Podstawiamy dla elementu walcowatego:

$$v = \pi \cdot r^2 \cdot l \quad s = 2\pi \cdot r \cdot l \quad \frac{v}{s} = \frac{r}{2} \approx r$$

$$U \approx \frac{(\rho_0 - \rho) \cdot r^2 \cdot g}{2 \eta}$$

przyjmujemy $r = 0,1 \text{ cm}$, $g = 981 \text{ cm sek}^{-2}$

$$U \approx \frac{5}{\eta} (\rho_0 - \rho)$$

Dla wody i rozcieńczonych roztworów $\eta = 0,11 \text{ poise'ów}$.

$$U \approx 500 (\rho_0 - \rho) \text{ cm sek}^{-1}$$

Jeżeli minimalna szybkość przesunięcia wynosić ma 1 mm w ciągu 3 sek.

$U_{\min} = 0,03 \text{ cm sek}^{-1}$, to $(\rho_0 - \rho)_{\min} \approx 0,000006 \text{ g/cm}^3$ czyli czułość pomiaru winna sięgać $1,10^{-5} \text{ g/ml}$

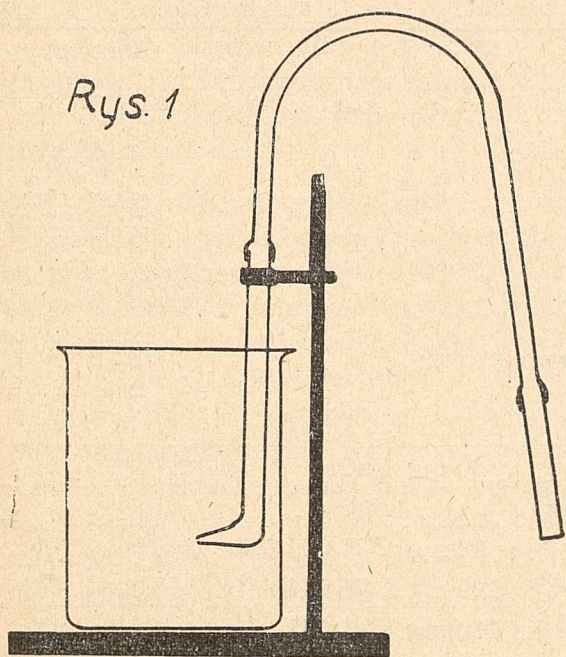
Tabela I

smuga roztworu barwionego		Roztwory wodne					
		H ₂ O	C ₂ H ₅ OH/1 ltr.	C ₂ H ₅ OH/1 ltr.	C ₂ H ₅ OH/1 ltr.	C ₂ H ₅ OH/1 ltr.	C ₂ H ₅ OH/1 ltr.
w roztworze	30 mg NaCl /1 ltr.	↘	↘	↘	↘		
	H ₂ O	↘	↘	↘	↘		
	50 mg C ₂ H ₅ OH/1 ltr.	→	→	↘	↘		
	100 mg C ₂ H ₅ OH/1 ltr.	↗	→	↘	↘	↘	↘
	150 mg C ₂ H ₅ OH/1 ltr.	↗	↗	→	↘	↘	↘
	200 mg C ₂ H ₅ OH/1 ltr.	↗	↗	↗	→	→	↘
Roztwory wodne	250 mg C ₂ H ₅ OH/1 ltr.		↗	↗	↗	→	→

Praktycznie czułość metody i dokładność pomiaru zostały wypróbowane na rozcieńczonych roztworach wodnych etanolu i chlorku sodowego. Zawartość substancji rozpuszczonej i minimalne różnice stężeń wpływające wyraźnie na pomiar podaje tabela I, gdzie znajdujemy: ciecz badaną, wzorcową i kierunek smugi. Do barwienia użyto fioletu krystalicznego, czyli trójfenylo - p - dwumetyloamino - chlorometanu w ilości 3 do 5 mg na liter cieczy badanej.

Ponieważ wpływ barwnika na gęstość cieczy okazał się dostrzegalny, w celu umożliwienia stosowania jak najmniejszych jego stężeń zwiększono grubość smugi, a więc i jej widzialność przez zwiększenie średnicy wylotu pipetki na 1,5 do 2 mm. Całkowicie można wyeliminować wpływ barwnika odwracając pomiar, czyli zastępując ciecz wzorcową — badaną i odwrotnie. Ilustruje to tabela I.

Aparatura składa się ze zlewki i pipetki z poziomem umieszczonym wylotem (rys. 1). Korzystnie jest umieścić pod i poza zlewką biały papier jako tło. Celem uniknięcia przenoszenia drgań ręki na aparaturę, pipetkę połączono węzłem gumowym z rurką szklaną. Zatykając palcem otwór tej rurki i otwierając go można wypuszczać ciecz z pipetki w dowolnej ilości. Dla czułości pomiaru korzystny jest wpływ bardzo wolny, taki aby powstała smuga nie rozbijała się o przeciwną ściankę zlewki.



Poza czułością oznaczenia na dokładność pomiaru metodą smug barwnych wpływa stopień znajomości gęstości cieczy wzorcowej. Gęstość jej możemy wyznaczyć bądź z tablic ułożonych dla układów często spotykanych lub technicznie ważnych, bądź z obliczenia — dla niektórych mieszanin, bądź też przez pomiar jedną z metod klasycznych. Ostatni przypadek może znaleźć zastosowanie do pomiaru gęstości układów nietrwałych. Zastępujemy tu trudne do przeprowadzenia badanie cieczy nietrwałej — badaniem cieczy wzorcowej. Przykład użycia wartości tablicowych i ekstrapolacji podaje tabela II, w której zestawiono gęstości wodnych roztworów etanolu, aż do rozcieńczeń stosowanych w omówionych pomiarach. Zastosowano ekstrapolację proporcjonalną, przy czym wartości otrzymane w ten sposób różnią się od obliczonych z gęstości wody i etanolu przy założeniu braku kontrakcji mniej niż o $2 \cdot 10^{-6}$ g/ml na 0,01% zawartości etanolu, czyli błąd ekstrapolacji można praktycznie pominąć.

Z porównania wartości z trzeciej kolumny tabeli II z tabelą I widać, że praktyczna dokładność metody smug barwnych dla rozcieńczonych roztworów wodnych jest rzędu $1 \cdot 10^{-5}$ g/ml, co zgadza się w zadowalającym stopniu z przewidywaniami teoretycznymi.

Główne zalety metody smug barwnych w zastosowaniu do pomiaru gęstości układów nietrwałych stanowią:

1. Bardzo wysoka czułość i związana z tym możliwość uzyskania znacznej dokładności.
2. Prostota aparatury i wykonania pomiaru.
3. Praca w dowolnej temperaturze, w której można dobrać ciekłą substancję wzorcową, a więc możliwość dostosowania się do warunków optymalnych dla układu nietrwałego.
4. Minimalny czas badania: kilka minut na wyrównanie temperatur i 3 do 5 sekund na pomiar.

T a b e l a II

% wag. etanolu	gęstość roztworu D_4^{20}	(gęstość wody) — (gęstość roztw.)
1,0	0,99636	0,00187
0,9	0,99655	0,00168
0,8	0,99673	0,00150
0,7	0,99692	0,00131
0,6	0,99710	0,00113
0,5	0,99729	0,00094
0,4	0,99748	0,00075
0,3	0,99766	0,00057
0,2	0,99785	0,00038
0,1	0,99804	0,00019
0,0	0,99825	0,00000
—	przez ekstrapolację	—
0,005	0,99822	0,00001
0,010	0,99821	0,00002
0,015	0,99820	0,00003
0,020	0,99819	0,00004
0,025	0,99818	0,00005

5. Ciecz badana wypełniająca pipetkę styka się z powietrzem tylko na niewielkiej powierzchni swobodnej, a z cieczą wzorcową na jeszcze mniejszej powierzchni dolnej, co zapewnia jak najmniejsze jej zmiany w czasie pomiaru.

Na podstawie powyższych spostrzeżeń stosowanie metody smug barwnych M. Struszyńskiego do dokładnych pomiarów gęstości niektórych ciekłych układów nietrwałych wydaje się celowe, zwłaszcza o ile laboratorium nie dysponuje kosztowną aparaturą do pomiarów precyzyjnych metodami klasycznymi.

Metoda otrzymywania tioacetamidu, odczynnika stosowanego w analizie zamiast siarkowodoru

T. Lipiec i St. Petri

Wydział Farmaceutyczny Akademii Medycznej w Łodzi, Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Tioacetamid można otrzymać działając pięciosiarczkiem fosforu na acetamid w środowisku podgrzanego benzenu¹⁾ lub ksylenu²⁾. Zastosowaliśmy metodę drugą ze względu na lepszą wydajność i zastąpienie niżej wrzącego benzenu ksylenem.

Dobrze zmieszane — pięciosiarczek fosforu (1 cz), acetamid (1 cz) i siarczek potasu (1,5 cz) wysypujemy do podgrzanego do 90° suchego ksylenu (6 cz.) w okrągłodennej trójszyjnej kolbie. Mieszaninę utrzymujemy w tej temperaturze w ciągu 30 minut, dobrze mieszając mieszadłem elektrycznym pod chłodnicą zwrotną (powietrzną). Następnie silnie zabarwiony na żółto-pomarańczowo roztwór odciągamy przy pomocy pompki wodnej doprowadzając na jego miejsce tę samą objętość świeżego ksylenu, znów podgrzewamy do 90° w ciągu 20 minut i ksylen zamieniamy ksylenem uprzednio odciągniętym, z którego odsączono wykryształizowany w międzyczasie tioacetamid. Tę operację powtarzamy 10-krotnie chłodząc dobrze za każdym razem odciągnięty roztwór ksylenu, osiągając po odparowaniu ługów pokryształizacyjnych około 80% wydajności.

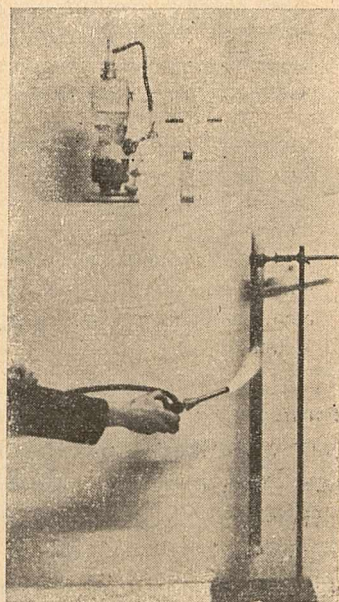
Po przekryształizowaniu otrzymujemy produkt kryształiczny prawie zupełnie biały o t. topn. 107,5° — 108,5°.

Otrzymanie pięciosiarczku fosforu³⁾

Synteza ta sprawiła dość dużą trudność ze względu na palność produktów wyjściowych, lecz prowadzona w sposób opracowany przez nas pozwala otrzymywać dość duże ilości tego cennego dla wielu syntez produktu w warunkach prawie całkowitego bezpieczeństwa.

Syntezę przeprowadzamy w rurze szklanej dł. 1—1,5 m o przekroju 30—45 mm, u dołu zatopionej lub ewentualnie zamkniętej dokładnie ubitym azbestem i umocowanej w statywie, jak na podanej fotografii. Do rury do-

prowadzamy osuszony dwutlenek węgla, a następnie wysypujemy około 20 g uprzednio przygotowanej mieszaniny złożonej ze 100 cz. fosforu czerwonego i 260 cz. siarki. Zawartą w rurze mieszaninę ogrzewamy palnikiem do stopienia i wywołania reakcji. Następnie przy stałym dopływie CO₂ dosypujemy dalsze ilości siarki z fosforem porcjami po około 20 g podgrzewając za każdym razem rurę na wysokości nowej porcji dosypanej mieszaniny i nieco powyżej w celu uniknięcia zbyt raptownego i nierównomiernego jej nagrzewania się. Dosypywanie substratów przerywamy, gdy poziom reagującej mieszaniny podwyższy się do wysokości 20—30 cm od wylotu rury.



Właściwa reakcja zachodzi więc w obecności tylko około 20 g mieszaniny siarki i fosforu, co zabezpiecza do pewnego stopnia w razie pęknięcia rury i wysypania się palącej zawartości. Po wypełnieniu jak wyżej rury gotowym pięciosiarczkiem, rurę rozbijamy i wy-

dobrywamy szaro-krystaliczną masę, którą bez dalszego oczyszczania stosujemy do otrzymywania tioacetamidu.

W celu zabezpieczenia się przed wywołaniem pożaru na wypadek pęknięcia rury, należy pracować na posadzce kamiennej lub na płycie azbestowej i mieć przygotowany piasek do ugaszenia palnej na powietrzu, płynnej

w wyższej temperaturze mieszaniny siarki i fosforu.

Literatura:

- 1) Fr. J. Welcher Organic Analytical Reagent IV, 155 (1948).
A. Hantsch Ann. 250, 264 (1889).
A. W. Hoffman Ber. 11, 340 (1878).
- 2) Friedlander 1921—1925 str. 371 (D.R.P. 385376)
dr K. Kindler-Hamburg
- 3) A. Stock Ber. 43, 1223 (1910).

Mikrooznaczanie fosforu w materiale roślinnym

I. Reifer i W. Građ

Laboratorium Biochemiczne I.U.N.G. i Zakład Biochemii S.G.G.W.

Opisano mikrometodę oznaczania fosforu w materiale roślinnym. Metoda polega na jodometrycznym miareczkowaniu amoniaku po rozpuszczeniu strąconej soli kwasu fosfomolibdenowego. Wg. tej metody oznacza się fosfor w ilościach od 0,02 do 0,2 mg z dokładnością $\pm 1\%$. Metoda pozwala zaoszczędzić przeszło 90% odczynnika — molibdenianu amonu. Opisana metoda stosuje mokre spalanie, którego okres nie przekracza 30 minut. Przy jednoczesnym spalaniu kilku prób, czas potrzebny do wykonania analizy z powtórzeniem nie przekracza 1 godziny.

Описан микрометод определения фосфора в растительном материале, который основан на иодометрическом титровании аммония после растворения осажденной соли фосфомолибденовой кислоты. На основании этого метода можно определить содержание 0,02 — 0,2 мг. фосфора с точностью $\pm 1\%$. Метод дает экономию реактива (молибденового аммония) 98% и более. В описанном методе применено мокрое сгорание в течение не более 30 минут, а при одновременном сгорании нескольких образцов можно сократить время анализа до 1 часа.

A micromethod for determination of phosphorus has been worked out. The method consists in the iodometric determination of ammonia after the precipitated salt of phosphomolybdic acid has been dissolved. Quantities between 0,02 mg and 0,2 mg of phosphorus can be determined with accuracy of $\pm 1\%$. The method assures an economy of over 98% of ammonium molybdate. Wet ashing methods are employed, the time of combustion not exceeding 30 minutes. With simultaneous combustion of several samples the time required for the analysis does not exceed 1 hour.

Ortofosforany dają z molybdenianem amonu w idealnych warunkach żółty osad o składzie chemicznym: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 12(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HNO}_3 = (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$

Największa trudność tej metody polega na o-
trzymaniu osadu o dokładnie określonym skła-
dzie. Bardzo małe ilości fosforanu strącają się
trudno w temperaturze pokojowej, natomiast
przy ogrzewaniu skład chemiczny osadu ulega
zmianom i otrzymane wyniki w obliczeniu na
amoniak są zawsze od 3% do 15% za wysokie
w próbach zawierających od 0.02 do 0.2 mg fo-
sforu. Podane w literaturze warunki strącania
fosfomolybdenianu są bardzo rozbieżne, tak co

do czasu jak i temperatury. U poszczególnych
autorów czas strącania waha się od 15 minut
do 24 godzin. L. T. Jones ¹⁾ np. poleca tempe-
raturę pokojową w celu kompletnego strącenia
fosforu w soli kwasu fosfomolybdenowego
o idealnym składzie chemicznym $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot$
 12MoO_3 . Hillebrand i Lundell ²⁾ strącają
w temperaturze 30 — 45° C i wyraźnie stwier-
dzają, że dalsze ogrzewanie po dodaniu odczyn-
nika jest niedopuszczalne. Wreszcie wg zmody-
fikowanej ostatnio metody Neumann-Pember-
tona ³⁾ ogrzewa się mieszaninę w temperatu-
rze 65 — 70° C przez okres 15 minut. Dodać
należy, że każdy z autorów zastrzega sobie wy-
raźnie, że tylko w podanych przez niego wa-

runkach temperatury, czasu i stężenia kwasu azotowego otrzymać można osad o właściwym składzie chemicznym.

Nie ulega żadnej wątpliwości, że skład chemiczny osadu rzeczywiście zależy od temperatury strącania, podczas gdy czas strącania jest czynnikiem drugorzędny. Setki analiz czystych roztworów soli fosforowych przeprowadzonych w naszym laboratorium wykazały, że otrzymane wyniki są zawsze za wysokie, jeżeli temperatura strącania jest wyższa niż 40°C . Natomiast wyniki otrzymane przez strącanie w temperaturze pokojowej były zawsze za niskie. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na skład chemiczny osadu jest obecność nadmiaru jonu amonowego w roztworze Lorenza, jako też obecność siarczanu amonu w próbce do analizy. Badania nasze wykazały, że obecność soli sodowych lub też nadmiaru soli amonowych jest czynnikiem, podobnie jak temperatura, wpływającym na zmianę składu chemicznego fosfomolibdenianu, to znaczy, że w obecności wyżej wymienionych soli temperatura strącania osadu o idealnym składzie jest niższa niż pod ich nieobecność.

Dalszą trudnością było przemywanie strąconego osadu i tu również autorzy proponują rozmaite odczynniki. L. T. Jones ¹⁾ używa 1% roztwór azotanu potasu, Neumann ⁴⁾, Groeger-sen ⁵⁾, i Kleinmann ⁶⁾ stosują 50% alkohol etylowy, Piper ⁷⁾ azotan amonu, a inni autorzy myją wodą lub rozcieńczonym kwasem azotowym. Stwierdziliśmy, że przemywanie kwasem azotowym lub wodą powoduje rozpuszczanie się strąconego osadu, a co za tym idzie — za niskie wyniki.

W obecności 3 — 10% siarczanu sodu otrzymywaliśmy osady o idealnym składzie chemicznym w temperaturze od $35\text{--}40^{\circ}\text{C}$. Osad ten jest nierozpuszczalny w rozcieńczonych roztworach alkoholu w wodzie w obecności kwasu octowego. Ponieważ w wyniku mokrego spalania i neutralizacji kwasu siarkowego po spalaniu, w próbach materiału roślinnego znajdują się zawsze duże ilości siarczanu sodu (do 10%), badania nasze przeprowadzone były w obecności 5 — 10% Na_2SO_4 . W wypadku analizy fosforanów w próbach, które nie podlegają spalaniu, należy po prostu przed analizą nasycić badany roztwór do 10% siarczanu sodu.

Metoda spalania materiału roślinnego opisana była przez Reifera ⁸⁾. Metoda ta skraca czas spalania do 30 minut a otrzymany roztwór nadaje się do oznaczania prawie wszystkich składników mineralnych w materiale roślinnym. Zmodyfikowanym roztworem Lorenza można skrócić czas strącania osadu do 15 minut. Żółty osad soli amonowej kwasu fosfomolibdenowego przechodzi z fluorkiem sodu w bezbarwne, rozpuszczalne kompleksowe związki o prawdopodobnym wzorze: $(\text{NH}_4)_3 [\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{F}_3]$ (Gmelin ⁹⁾. Sól amonową oznacza się metodą jodometryczną opisaną przez Reifera i Tarnowską (w druku).

Zasada metody. Suchy materiał roślinny spala się w mikrokolbie Kjeldahla w obecności mieszaniny kwasów azotowego, siarkowego i nadchlorowego. Po zalkalizowaniu odparowuje się amoniak z roztworu, neutralizuje i strąca fosfor zmodyfikowanym odczynnikiem Lorenza w temperaturze $35^{\circ}\text{--}40^{\circ}\text{C}$ przez 15 minut. Osad rozpuszcza się w gorącym roztworze fluorku sodu i utlenia wolny amoniak podbrominem, którego nadmiar miareczkuje się n/100 roztworem tiosiarczanu po dodaniu jodku potasu i zakwaszeniu kwasem solnym.

Odczynniki

- I. Do spalania. Mieszaninę do spalań sporządza się z 6 części stężonego kwasu azotowego, z 2 części stężonego kwasu siarkowego i 1 części 60% kwasu nadchlorowego.
- II. Roztwór do zubożniania. 24% roztwór wodorotlenku sodowego, który zawiera 20 mg fenoltaleiny na 1000 ml.
- III. Około 1 n. kwas siarkowy.
- IV. Roztwór do strącania fosforu. Zmodyfikowany roztwór Lorenza sporządza się w sposób następujący:
 - a. Rozpuścić w zlewce na 300 ml 0.7 g siarczanu amonu w 100 ml stężonego kwasu azotowego (c. wł. około 1.36)
 - b. 30 g molibdenianu amonu rozpuścić w około 80 ml gorącej wody destylowanej (nie gotować!), oziębić do 20°C i uzupełnić w cylindrze do 100 ml.

Roztwór **b** wlewać ciągle mieszając cienkim strumieniem do płynu **a**, odstawić w temperaturze pokojowej przez 24 godziny i przesaczyć.

Przechowywać należy w ciemnej flasce, najlepiej w lodówce. W tych warunkach odczynnik jest trwały przez czas nieograniczony i nie deponuje kwasu molibdenowego. Do strącania fosforu sporządza się gotowy odczynnik przez zmieszanie 4 części zmodyfikowanego roztworu Lorentza z 1 częścią stężonego kwasu azotowego.

V. Do przemycania.

- a. 50 ml alkoholu etylowego 95%, 49 ml wody destylowanej i 1 ml lodowatego kwasu octowego.
- b. 10 ml alkoholu etylowego 95%, 89 ml wody destylowanej i 1 ml lodowatego kwasu octowego.

VI. Fluorek sodu. 9 części nasyconego roztworu obojętnego fluorku sodu (około 4%) miesza się 1 częścią 1 n H_2SO_4 .

VII. Do miareczkowania.

1. a. Roztwór buforowy. Rozpuścić 42,23 g kwasu borowego i 7,8 g wodorotlenku sodowego w około 800 ml wody destylowanej i gotować przez 20 minut w celu usunięcia śladów amoniaku. Po ostudzeniu uzupełnić zawartość do 1 litra w kolbie miarowej.
- b. Rozpuścić 20 g bromku potasu w kilkunastu ml wody destylowanej i dodać pod wyciągiem 2,5 ml bromu. Mieszając rozpuścić brom i uzupełnić w cylindrze wodą destylowaną do 1 litra. Odczynnik b należy przechowywać w ciemnej flasce, najlepiej w lodówce.

Tuż przed użyciem dodaje się 10 ml roztworu b do 90 ml roztworu a i przechowuje się w ciemnej flasce. Roztwór ten jest nietrwały i musi być przechowany w zimnym miejscu, jeżeli ma być użyty w przeciągu całego dnia roboczego. Jeżeli próbka zawiera 0,2 mg lub więcej fosforu, odczynnik winien zawierać odpowiednio więcej bromu, np. 15 ml bromu i 85 ml buforu.

2. Jodek potasu in substantia,
3. 50% roztwór stężonego kwasu solnego (chronić przed bezpośrednim wpływem światła).
4. n/100 tiosiarczan. Odczynnik ten należy sporządzić w sposób następujący: 25,5 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ rozpuścić w 1 litrze wody destylowanej i zostawić na około 10 dni.

Następnie nastawia się tiosiarczan dokładnie wg 0,1 n KJO_3 i rozcieńcza odpowiednio w celu uzyskania ściśle 0,1 n $Na_2S_2O_3$. Roztwór 0,01 otrzymuje się przez 10-krotne rozcieńczenie wodą destylowaną, która zawiera około 6 ml 1 n $NaOH$. W ten sposób przygotowany i przechowany w ciemnej flasce roztwór 0,01 n $Na_2S_2O_3$ nie zmienia miana przez okres kilku miesięcy.

5. Skrobia. 2,5 g rozpuszczalnej skrobi miesza się z kilku ml zimnej wody destylowanej, następnie wprowadza się w małych ilościach do zlewki z wrzącą wodą (około 800 ml) i miesza wrzący roztwór przez 1 minutę. Odstawić palnik na 1 minutę, po czym znowu zagotować na przeciąg 1 minuty. Czynność tę powtórzyć jeszcze raz. Po ostudzeniu uzupełnić wodą do 1 litra. Przechować skrobię we flasce, zawierającej na dzień kilka mg czerwonego jodku rtęci, który hamuje rozwój mikroorganizmów w roztworze. Wszystkie odczynniki powinny być „pro analysi“.

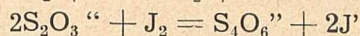
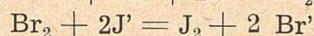
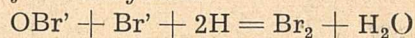
Metoda — Odważyć dokładnie 0,5 g suchego i dobrze zmielonego materiału roślinnego. Wsypać przy pomocy lejka analitycznego na dno 25 ml mikrokolbki Kjeldahla. Przemyc lejek 5 ml mieszaniny spaleniowej, następnie 2 ml wody destylowanej. Ilość fosforu w odważonym materiale winna wynosić 1 do 10 mg P. Do kolbki wrzucić dwie kulki szklane i spalać ostrożnie nad małym płomieniem aż do ustania burzliwej reakcji. Po 5 minutach reakcja zaczyna przebiegać spokojnie i przy silnym płomieniu spala się aż do zwęglenia materiału, co następuje nagle po upływie 12 — 15 minut od początku spalania. Po 30 minutach płyn jest bezbarwny i organiczny materiał w nim zawarty kompletnie spalony. Przy materiałach roślinnych, które zawierają duże ilości tłuszczów, należy ostudzić kolbki po zwęgleniu, dodać 2 ml stężonego kwasu azotowego i dokończyć spalanie jak wyżej. (W materiale roślinnym podanym w tablicy IV w żadnym wypadku nie zaszła konieczność użycia dodatkowego kwasu azotowego). Posługując się odczynnikami „pro analysi“, ślepej próby nie trzeba spalać, ponieważ odczynniki do spalań, neutralizacji itd. nie zawierały fosforu. Po spalaniu ostudzić kolby,

po czym wlać z tryskawki cienkim strumieniem kilka ml wody destylowanej. Do zimnej kolbki dodać 10 ml 24% roztworu wodorotlenku sodowego, chłodzić, przelać i przemyć ilościowo do parowniczek i odparować na łaźni wodnej do objętości około 5 ml. Zobojętnić 1 n H_2SO_4 aż do odbarwienia fenolftaleiny, po czym dodać jeszcze jedną kroplę kwasu siarkowego. Przelać do kolbki miarowej o poj. 50 ml, przemyć parowniczkę wodą destylowaną i napełnić do znaku. W razie potrzeby przesączyć, odrzucając pierwszych kilka ml przesącza.

Odmierzyć dokładnie pipetką 1 ml próby do absolutnie czystej i suchej probówki wirówkowej o poj. 10 — 15 ml i dodać 1 ml zmodyfikowanego odczynnika Lorenza. (Przed użyciem należy przepłukać probówki w alkoholowym roztworze ługu, przemyć wodą i suszyć). Probówki z dwiema równoległymi próbami wstawić na 15 minut do zlewki z wodą o temperaturze 35 — 40° C. Probówki winny stać w zlewce w pozycji pionowej, w przeciwnym razie część osadu osiada na ściankach i utrudnia przemywanie. Po upływie 15 minut odwirować osad w próbkach przez 3 minuty przy 2500 obrotów na minutę. Przy pomocy rurki kapilarnej zagiętej do góry i połączonej z pompą wodną odsyfonować ostrożnie płyn nad osadem. Przemyć 2 ml roztworu Va, przy czym należy wzburzyć osad najlepiej uderzając palcem o dno probówki. Odwirować, odsyfonować jak wyżej i ponownie przemyć roztworem Va, wzburzając osad. Wirować jeszcze raz itd., i przemyć roztworem Vb. Po odsyfonowaniu płynu po trzecim przemyciu dodaje się do każdej probówki 1 ml fluorku sodu i rozpuszcza osad, wstawiając probówki do zlewki z wrzącą wodą, wstrząsając od czasu do czasu. Po upływie około 2 minut dodaje się do bezbarwnego płynu w próbce kilka ml wody destylowanej i przenosi ilościowo przemywając wodą do kolbek Erlenmeyera o poj. 75 ml. Całkowita ilość płynu w kolbce Erlenmeyera nie powinna przekroczyć 20 ml. Do kolbek odmierza się pipetą 5 ml podbrominu i zostawia przez 3 — 5 minut wstrząsając kolbką od czasu do czasu. Czas potrzebny do odmierzania podbrominu do 4 prób wynosi około 3 minut, można więc po kolejnym dodaniu podbrominu do 4 prób, przygotować pierwszą próbę do miareczkowania bez straty czasu. Dodaje się kilka kry-

ształków jodku potasu (około 10 mg), wstrząsa kolbką, nalewa pipetą 2 — 3 ml kwasu solnego 1 : 1, wstrząsa łagodnie i miareczkuje wydzielony jod 0.01 n tiosiarczanem z mikrobiurety (10 lub 5 ml) aż do barwy jasnożółtej. Pod sam koniec miareczkowania dodaje się kilka kropel skrobi. Miareczkowanie jest zakończone z chwilą zaniku niebieskiej barwy roztworu. Próbę ślepa oznacza się dodając do kolby Erlenmeyera 1 ml fluorku sodu, około 20 ml wody destylowanej, 5 ml podbrominu i miareczkuje w sposób podobny jak wyżej.

Obliczenie: $2\text{NH}_3 + 3\text{Br}_2 + 6\text{NaOH} = \text{N}_2 + 6\text{NaBr} + 6\text{H}_2\text{O}$
nadmiar podbrominu oznacza się jodometrycznie



Z powyższych wzorów wynika, że 1 NH_3 odpowiada $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$1 \text{ ml } n/100\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{0.1401}{3} =$$

$$= 0.0467 \text{ mg N}$$

w osadzie soli amonowej kwasu fosfomolibdenowego:

$$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3, \text{ stosunek N:P} = 42.03 : 13.02 \text{ a więc } 1 \text{ ml } n/100 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{31.02 \cdot 0.0467}{42.03} = 0.03447 \text{ mg P; zawartość}$$

$$\text{fosforu w próbce przy użyciu 1 ml próby} = (A - B) \cdot 0.03447 \times 50$$

zawartość fosforu w procentach w próbce o odważce 0.5 g:

$$\text{P}\% = (A - B) \cdot 0.03447 \times 50200 = (A - B) \cdot 0.3447$$

gdzie A = ml N/100 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w próbce ślepej
B = ml N/100 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w zadaniu

Dokładność metody

W celu stwierdzenia dokładności metody analizowano czyste roztwory jednozasadowej soli fosforanu sodowego (soli Sörensena), zawierającej 10% siarczanu sodu, jako też analizowano roztwory tej samej soli bez dodatku siarczanu sodu, które poddano procesowi „spalenia“, alkalizacji itd., tzn. traktowano w sposób opisany w metodzie dla materiału roślinnego. W tablicy I podane są wyniki dla roztworów, zawierających 0.02 do 0.2 mg P.

TABLICA I.

Oznaczanie fosforu w czystych roztworach.
Osad strącano w temperaturze 35° — 40°C przez 15 minut.

P mikrogramy	Na ₂ SO ₄ w próbie	użyto n 100 Na ₂ S ₂ O ₃ w ml.				średnia n/100 Na ₂ S ₂ O ₃	wykryto mikrogr P	różnica mikrogr P
20	roztwór 10 %	. 57,	. 58,	. 59,	. 59	. 58	20	0
20	„spalono”	. 61,	. 57,	. 58,	. 60	. 59	20 . 3	+0 . 3
60	roztwór 10 %	1 . 77,	1 . 78,	1 . 77,	1 . 78	1 . 775	61 . 2	+1 . 2
60	„spalono”	1 . 73,	1 . 75,	1 . 73,	1 . 75	1 . 74	60 . 0	0
100	roztwór 10 %	2 . 94,	2 . 93,	2 . 90,	2 . 95	2 . 93	101	+1 0
100	„spalono”	2 . 94,	2 . 97,	2 . 92,	2 . 93	2 . 94	101 . 3	+1 3
200	roztwór 10 %	5 . 86,	5 . 77,	5 . 85,	5 . 84	5 . 83	201 . 0	+1 . 0
200	„spalono”	5 . 77,	5 . 79,	5 . 85,	5 . 85	5 . 815	200 . 4	+0 . 4
20	—		. 47,	. 48,		0 . 475	16 . 3	—3 . 7
200	—		5 . 70,	5 . 69,	5 . 70	5 . 70	193 . 5	—3 . 5

TABLICA II.

Oznaczenie fosforu w czystych roztworach.
(temp. zmienne).

P mikrogramy	Na ₂ SO ₄	temp.	użyto ml n/100 Na ₂ S ₂ O ₃			średnia n/100 Na ₂ S ₂ O ₃	P wykryto	różnica mikrogr. P
20	—	80°x)	0.64,	0.66,	0.64	0.65	22.4	+ 2.4
60	—	80°x)	1.87,	1.87,	1.84	1.86	64.1	+ 4.1
100	—	80°x)	3.03,	3.02,	3.03	3.03	104.4	+ 4.4
200	—	80°x)	6.07,	6.11,	6.09	6.09	209.9	+ 9.9
20	10%	80°x)	.64	.96	.80	0.80	27.6	+ 7.6
60	10%	80°x)	1.79,	1.90		1.85	63.8	+ 3.8
100	10%	80°x)	309,	311.		310.	106.9	+ 6.9
200	10%	80°x)	646.	648.		6.47	223.0	+ 23.0
20	—	20°	0.53,	0.53		0.53	18.3	— 1.7
200	—	20°	5.14,	5.28		5.21	179.6	— 20.4
20	10%	20°	0.54	0.55		0.545	18.8	— 1.2
200	10%	20°	5.64	5.64		5.64	194.4	— 5.6

Jak wynika z tablicy I metoda pozwala na oznaczanie fosforu w czystych roztworach w ilościach od 0,02 mg do 0,2 mg P. Dla uzupełnienia podane są w tablicy II podobne analizy czystych roztworów, z tą różnicą, że temperatury strącania osadu były wyższe lub też niższe od 35—40° C. Analizy wykonane w obecności siarczanu sodu, jako też bez siarczanu sodu wykazują, że skład chemiczny strąconego osadu zmienia się w zależności od temperatury i obecności soli. Wyniki w temperaturach wyż-

szych są około 5% za wysokie, a w obecności siarczanu sodu i w tej samej temperaturze strącania około 10% za wysokie. Natomiast w temperaturze pokojowej (20° C) wyniki są około 10% za niskie, a w obecności siarczanu sodu około 5% za niskie.

Tablica III zawiera analizy próby materiału roślinnego, do której przed spalaniem dodano różne znane ilości fosforu. Z tablicy tej wynika, że wykrywanie dodanego fosforu w zmienionych ilościach do materiału roślinnego nie nastręcza żadnych trudności i wyniki zgadzają się w granicach $\pm 1\%$.

*) strącono w temp. 80° C i pozostawiono przez 15 minut w temp. pokojowej.

TABLICA III.

Oznaczanie czystych roztworów soli fosforowych
dodanych do materiału roślinnego.

Materiał	Użyto ml n/100 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Dodano mikrogr. P	średnia n/100 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wykryto mikrogr. P	różnica mikrogr. P
jęczmień	1.09, 1.10, 1.11	—	110	—	—
„	1.67, 1.66, 1.69	20	.57	19.6	—0.4
„	2.88, 2.86, 2.81	60	1.75	60.3	+0.3
„	4.00, 4.05, 4.01	100	2.91	100.3	+0.3
„	6.93, 6.96, 6.96	200	5.85	201.6	+1.6

Tablica IV zawiera wyniki oznaczeń fosforu 3, oznaczone były również metodą Lorenza - Schäfera. (10).

TABLICA IV.

Oznaczenie fosforu w materiale roślinnym.

L. p.	Materiał	Użyto ml n/100 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wykryto % P	Wykryto % P metodą Lorenza Schäfera
1	Jęczmień (sucha waga 89%)	116, 117,	0.403	0.439
2	Jęczmień (sucha waga 89%)	111, 111,	0.383	0.392
3	Owies (słoma)	268, 270, 2.66	0.924	1.016
4	Kukurydza	0.75, 0.75, 0.72	0.258	—
5	Mąka biała	0.37, 0.37, 0.37	0.128	—
6	Koniczyna biała (liście)	0.57, 0.58, 0.60	0.200	—
7	Fasola	0.86, 0.89, 0.90	0.303	—
8	Rajgras (liście)	1.08, 1.10, 1.11	0.379	—
9	Ld. multiflorum per. (liście)	0.97, 1.01, 0.95	0.338	—
10	Phleum prat. (liście)	0.99, 1.02, 0.97	0.341	—

Dyskusja

Opisana metoda zezwala na ilościowe oznaczenie fosforu w granicach $\pm 1\%$ w czystych roztworach analizowanych bezpośrednio jako też po „spaleniu“ wg metody opisanej dla materiału roślinnego. Znane ilości soli fosforowych dodanych do materiału roślinnego przed spalaniem można również oznaczyć z względnie dużą dokładnością. Mimo to jak wynika z Tablicy IV otrzymane wyniki nie są zgodne z wynikami powszechnie używanej metody Lorenza-Schäfera, zastosowanej do materiału roślinnego po mokrym spalaniu. Wyniki metodą Lorenza-Schäfera są do 10% wyższe aniżeli wyniki uzyskane metodą wyżej opisaną. Należy jednak pamiętać, że w wyniku zubożenia kwasu siarkowego użytego do spalania materiału roślinnego w próbce znajduje się około 10% siarczanu sodu. Ponadto wg metody Lo-

renza - Schäfera, fosfor strąca się z molybdenianem amonu w temperaturze 80°. Zgodnie z tablicą II strącanie fosforu w wysokiej temperaturze w obecności siarczanu amonu powoduje wyniki około 10% za wysokie, co w zasadzie tłumaczy różnicę między obiema metodami. Kolthoff i Stenger ¹¹⁾ podkreślają z naciskiem, że metoda alkalimetryczna na ogół daje dokładne wyniki, ale nieprzestrzeganie ścisłych warunków powoduje bardzo poważne błędy w analizie. Między innymi powołują się oni na Hillebranda i Lundella, którzy strącają fosfor w temperaturze 30—45°. Należy jeszcze zaznaczyć, że autorzy ci nie zwrócili uwagi na różnice w wynikach w zależności od obecności siarczanu sodu, co jest jednak rzeczą zrozumiałą, ponieważ w granicach temperatury od 30—45° różnice te są względnie małe (patrz Tablica I), a w ilościach zazwyczaj oznaczanych

makrometodą (do 12 mg) mogą one prawdopodobnie być w zupełności zaniedbane.

Opisana metoda posiada jeszcze dodatkowe znaczenie, ponieważ w porównaniu z „małym“ Lorenzem pozwala zaoszczędzić przeszło 96% molybdenianu amonu i umożliwia wykonanie analizy z powtórzeniem (przy jednoczesnym spalaniu kilku prób) w czasie nie przekraczającym 1 godziny.

Literatura

1. L. T. Jones Ind. Eng. Chem. anal. ed. **14**, 536 (1942)
2. Hillebrand i Lundell. Applied Inorg. Analysis Wiley, New York 1929 str. 562, 567.
3. Koch i Hanke. Practical Methods in Biochemistry Williams and Wilkins Coy. Baltimore 1948 str. 268—9.
4. Neumann. Zeitschr. physiol. Ch. **43**, 32. 1904 — 1905
5. Groegersen Zeitschr. physiol. Ch. **53**, 453 1907.
6. Kleinmann Bioch. Zeitschr. **99**, 95 1919.
7. Piper. Soil and Plant Analysis. Interscience Publ. N.Y. 1950 str. 293.
8. Reifer. Przemysł Chemiczny (30) VII, 216 (1951)
9. Gmelin. Handbuch der Anorg. Chem. Syst. — Nr. 19 Str. Mo 152.
10. Kleczkowski i Szestakow. Rukowodstvo k prakticheskim zaniatiam po agrochimii. Moskwa 1937 str. 81.
11. Kolthoff i Stenger. Volumetric Analysis II. Interscience Publ. N.Y. 1947 str. 145.

Schorzenia najczęściej spotykane w przemyśle chemicznym i walka z nimi

H. Ziomkowski

Omówiono najczęściej spotykane zatrucia oraz uszkodzenia skóry i oczu występujące w przemyśle chemicznym, jak również podano skuteczne zabiegi lecznicze. Opisano skonstruowany przez autora przyrząd (półskafander) dla ochrony pracowników przed szkodliwymi wpływami substancji chemicznych na poszczególnych działach chemicznych.

Описаны наиболее часто встречаемые отравления и повреждения кожи и глаз в химической промышленности и эффективные способы врачебной помощи.

Описан полускафандр конструированный автором для охраны работающих на химических заводах от действия вредных химических веществ.

The often occurring poisoning and skin diseases of chemical industry workers and their medical treatment has been discussed. A special apparatus (constructed by the author) for workmen protection against toxic influence of chemical substances on different departments of chemical plant has been described.

W artykule omawiana jest sprawa zatruc w przemyśle chemicznym wywołanych wchłonięciem przez ustrój ludzki substancji chemicznych oraz częściowo poruszono zakres uszkodzeń skóry i oczu wywołanych działaniem tych substancji.

Przy produkcji nitrozwiazków wskutek nitrowania zwiazków organicznych wydziela się mieszanina gazów NO_2 i N_2O , które przy zetknięciu z wilgocią zawartą w powietrzu lub w czasie wdychania wytwarzają mieszaninę kwasów azotawego i azotowego według reakcji:

$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$. Wytwarzane kwasy na skutek denaturacji białka tkanek działają niszcząco na skórę i błony śluzowe

przewodu pokarmowego i narządów oddechowych, zwłaszcza płuc, a przy silniejszym stężeniu wywołują ogólne zatrucie.

Szkodliwość pracy najczęściej z powodu wadliwej aparatury przy produkcji nitro i aminozwiazków polega na tym, że praca odbywa się w atmosferze zatrutej gazami NO_2 .

Zwiazki azotu są silnymi truciznami, zatrują organizm nie tylko przez wdychanie, ale i przez wchłanianie przez skórę nawet nieuszkodzoną. Robotnicy chorują na stałą sinicę i niedokrwistość z powodu zatrucia krwi przez wytworzenie methemoglobiny, chorują też na żółtaczkę z powodu przewlekłego zatrucia wątroby, na zaburzenia w systemie nerwowym, w układzie moczowym, zapalenia ne-

rek i nowotwory pęcherza moczowego (szczególnie częste przy produkcji benzydyny) i na zwyrodnienie mięśnia sercowego. Ponieważ nitracja odbywa się przy pomocy stężonych kwasów, jak to stężonego siarkowego (oleum) i azotowego (nitroza), które parują, atmosfera jest nasycona parami tych kwasów oraz tlenkami azotu i SO_2 . Atmosfera ta powoduje piekące bóle w jamie ustnej, podrażnienie dróg oddechowych, krwawienie z nosa i błon śluzowych, bóle przełyku i brzucha, pieczenie w oczach i zaczerwienienie spojówek, niszczenie zębów, a w silniejszym stężeniu zapalenie oskrzeli i rozedmę płuc.

Ostre zatrucie tlenkami azotu prowadzi do śmierci w stężeniu 0,45 — 0,5 mg/litr powietrza (najwyższe dopuszczalne stężenie według norm ZSRR wynosi 0,05 mg/l powietrza).

Przy zatruciu zrazu brak poważniejszych objawów poza łzawieniem, suchym kaszlem, suchością w ustach i pragnieniem. Dolegliwości te nie przeszkadzają w dalszej pracy nawet przez kilka godzin. Nagle, zazwyczaj w nocy, występuje duszność połączona z uczuciem lęku, męczący kaszel z wyksztuszaniem pienistej, żółtawej, później czerwono-brunatnej plwociny, sinica, zimny pot, małe przyspieszone tętno, bóle w okolicy żołądka, wymioty i biegunka.

Zależnie od stężenia wdychanego gazu i czasu jego działania na ustrój zaburzenia te powoli ustępują albo też prowadzą w ciągu kilku dni do zejścia śmiertelnego wśród objawów obrzęku płuc. Spotyka się również zaburzenia nerwowe, jak zniesienie odruchów kolanowych, nieruchomość źrenic i porażenie mięśni gałek ocznych. Rzadziej przejawia się ostre zatrucie tlenkami azotu występujące wkrótce po wdychaniu par — duszność, sinica, wymioty, zawroty głowy, zamroczenia i omdlenia. Po wdychaniu gazu w znacznym zagęszczeniu spostrzegamy objawy duszenia się i drgawki.

Pierwsza pomoc: należy oszczędzać w miarę możliwości nabłonek płucny. Zatruty musi odpoczywać, nie wolno mu się poruszać. Choćby czuł się na siłach, nie wolno mu iść piechotą i należy go transportować w pozycji leżącej. Nie wolno również stosować sztucznego oddychania. W razie sinicy należy zastosować wdychanie tlenu oraz ciepło owinać. W

razie wystąpienia objawów obrzęku płuc wskazany jest wydatny upust krwi (500 — 800 ccm). Upust krwi należy natychmiast przerwać w razie pojawienia się szarego zabarwienia skóry, co jest objawem równoczesnego braku tlenu i bezwodnika kwasu węglowego we krwi. W takim przypadku należy zastosować gorące zawijania, okłady gorczyczne i zabiegi napotne. W razie niedomogi mięśnia sercowego podaje się dożylnie strofantynę w dawce 0,0003 co 3 godziny lub kamforę. Nie należy stosować kofeiny lub koraminy.

W razie wystąpienia bólów przy obrzęku płuc podać należy luminal, luminal-pyramidon najlepiej z awertyną. Przeciwwskazane są natomiast takie środki, jak morfina lub inne pochodne opium. Ławatywa kropelkowa z fizjologicznego roztworu soli kuchennej i dożylnie wlanie 50 ccm — 30% roztworu glukozy mają zapobiegać zagęszczeniu krwi.

Do gazów drażniących należy bezwodnik kwasu siarkawego SO_2 i bezwodnik kwasu siarkowego SO_3 . Są to gazy cięższe od powietrza. Działają drażniąco na górne odcinki dróg oddechowych, powodują nieżyty i zapalenia spojówek, śluzówki nosa, krtani i oskrzeli, a tylko wyjątkowo po głębokim wdychaniu większego stężenia gazów następuje niebezpieczne uszkodzenie oskrzelików i pęcherzyków płucnych.

Amoniak jest lżejszy od powietrza. Zabójczo działa stężenie 2,5 — 4,5 mg/litr powietrza w ciągu 30 minut (wg norm ZSRR najwyższe dopuszczalne stężenie amoniaku w powietrzu wynosi 0,03 mg/l).

Po wdychaniu stężonych par amoniaku zatrzymuje się natychmiast oddech, po czym następują gwałtowne wydechy, później ruchy oddechowe stają się trudniejsze, chory czasem odkrztusza obficie podbarwioną krwią plwocinę podczas gwałtownego kaszlu. Poważne powikłania stanowi czasem występujący obrzęk głośni. Z innych objawów wymienić należy łzawienie i ślinienie. Stan ten pogarsza się w ciągu kilku dni, tętno staje się małe, przyspiesza się, traci miarowość i następuje śmierć wśród wzrastających stale objawów duszności i senności.

Postępowanie lecznicze opiera się na przeniesieniu zatrutego na świeże powietrze, na podawaniu środków narkotycznych, ewentualnie na wykonaniu tracheotomii.

Siarkowodór jest po cyjanowodorze najbardziej trującym gazem, nawet bardziej, niż tlenek węgla. Stężenie 1,2 — 1,8 mg/litr powietrza powoduje natychmiastową śmierć, a w stężeniu 0,6 — 0,84 mg/litr powietrza śmierć następuje po niespełna 30-tu minutach.

Gaz ten jest cięższy od powietrza. W wysokim stężeniu nie można go rozpoznać węchem wskutek jego przytępiającego działania na zakończenia nerwów węchowych. Wówczas jest on również niebezpieczny wskutek możliwości wybuchu przy obfitym dopływie powietrza. Słabe stężenie siarkowodoru podrażnia błony śluzowe, zwłaszcza spojówek, przy czym często występują zmętnienia punktowate na części rogówek, objętej szparą oczną, przez co powstaje keratitis superficialis punctata.

Chory widzi przed oczyma kolorowe pierścienie przez mgłę, w nocy widzi figury gwiazdźiste dookoła światła i ma uczucie piasku w oczach obok światłowstrętu i skurczu powiek. Dolegliwości te stają się nieznosne dopiero w kilka godzin po ukończeniu pracy. Poza tym wywołuje siarkowodór nieżyt oskrzeli. W stężeniu toksycznym zjawia się zrazu niepokój i drzenie, czynność serca jest przyśpieszona, występują wymioty i biegunka, wreszcie omdlenie lub też stan podniecenia podobny do wywołanego alkoholem, ponieważ siarkowodór jest również trującą mózgową. U osobników odratowanych występują czasem przemijająco: cukromocz, zaburzenia pamięci i podniecenie psychiczne. Jeśli ilość gazu była większa występuje apoplektyczna postać zatrucia z objawami mózgowymi, które cechuje natychmiastowa utrata przytomności, drgawki i znaczna sinica. Śmierć następuje wskutek porażenia odychania lub też, jak sądzą niektórzy, wskutek odruchowego zahamowania czynności serca.

Przy ratowaniu zatrutego należy pamiętać (podobnie jak w zatruciach innymi gazami cięższymi od powietrza) o ochronie własnej. Ratownik winien zaopatrzyć się w aparat tlenowy lub przynajmniej w maskę nasyconą octanem ołowiu. Zatrutego siarkowodorem należy natychmiast przenieść na świeże powietrze. W razie bezdechu zastosować sztuczne oddychanie i podawania tlenu. Poza tym stosować środki po-

budzające. Próby przywrócenia do życia należy prowadzić bardzo długo, ponieważ w niektórych przypadkach udało się odratować zatrutych nawet po kilku godzinach. Aby usunąć zniszczone przez truciznę ciała czerwone krwi, można w odpowiednich przypadkach stosować upust krwi z następnymi wlewaniem fizjologicznego roztworu soli kuchennej. Zalecany w wypadkach zatrucia H_2S Ceferron z Cysteiną Henninga — preparat specjalny i bardzo trudny do otrzymania nie jest już obecnie stosowany, gdyż ostatnio stwierdzono raczej bezpośrednie działanie H_2S na środkowy układ nerwowy, przy czym zgon następuje na skutek porażenia oddechowego.

W razie schorzenia rogówki pod wpływem siarkowodoru należy polecić stosowanie wilgotnych okładów, 2% maść dioninową, skopolaminową lub 1/2% maść precypitową, maść tranową lub zwykłą maść borową. Dla znieczulenia miejscowego wkraplamy do worka spojówkowego 1% — pantokainę. Jaensch poleca zakraplać kilka razy dziennie olej oliwkowy z suprareniną lub tran. Bezwzględnie nie wolno jednak stosować do zakraplań kokainy.

Tam gdzie praca odbywa się w atmosferze zatrutej parami chloru, tlenków azotu i amoniaku, robotnicy są również narażeni na szkodliwe i trujące działanie tych gazów. Należy więc dbać w tych wypadkach o szczelność aparatury i higienę pracy.

Przy pracy ze stężonym kwasem siarkowym przy destylacji oleum, przy pracy z trójsklorkiem fosforu, chlorkiem benzylu, hydrosulfitem, kwasem chlorosulfonowym itp. robotnicy są również często narażeni na zatrucia.

Chlor jest gazem dwa i pół raza cięższym od powietrza. Dostaje się do ustroju głównie przez płuca. Po nagłym wchłonięciu stężonego gazu może wystąpić nagła śmierć. Chlor działa drażniąco już w nieznacznych ilościach (2,5 obj. na 1 milion obj. powietrza) wywołując łzawienie i palenie w oczach, wzmożenie wydzieliny błony śluzowej nosa, kaszel i ślinotok. Przy większych ilościach kaszel staje się uporczywy, pojawia się zasinienie twarzy, chory skarży się na ból i uczucie ściskania w piersiach (klatce piersiowej), zjawia się nieżyt oskrzeli z krwawą

plwociną, może wystąpić skurcz głośni, na skórze występuje chłodny pot, tętno jest przyspieszone, w końcu nitkowate. Chlor posiada ponad to słabe działanie narkotyzujące. W większym stężeniu może chlor wywołać zapalenie skóry, zwłaszcza jeśli jest ona wilgotna. W stężeniu 4 mg/litr powietrza następuje zatrucie śmiertelne w czasie do 30 minut, w stężeniu zaś 0,5% obj. w powietrzu — momentalna śmierć.

Pierwsza pomoc: zatrutego należy przenieść natychmiast na świeże powietrze. Przy ratowaniu pamiętać, że wszystkie chlorowce są cięższe od powietrza i snują się w większym stężeniu nad ziemią, to też schylanie się nad zatrutym dopuszczalne jest jedynie w masce gazowej. Jako najlepszy środek zaleca się wytworzenie w pokoju możliwie jak najwcześniej pary wodnej lub rozpylenie roztworu: Natrii subsulfurosi 2,0, Natrii carbonici 0,5, Aquae 100,0. Dożylnie należy zastosować zastrzyk glukozy. Przeciw uporczywemu kaszlowi stosuje się kodeinę. Można również podawać alkalia, aby zobojętnić wytworzone w ustroju kwasy.

Kwas solny oddziałuje na drogi oddechowe, prowadząc szybko do obrzęku płuc. Na skórę działa żrąco, wywołując oparzenia pod postacią białawo-szarawych strupów, powstających przez ścięcie się białka tkankowego. Oko jest bardzo wrażliwe na działanie kwasu solnego i reaguje szeroką skalą objawów — od conjunctivitis do panophtalmii. W razie oparzenia jamy ustnej, przełyku lub żołądka należy pamiętać, że bezwzględnie niedozwolone jest zgłębnikowanie i płukanie żołądka z powodu niebezpieczeństwa przebicia. Wypicie kwasu solnego należy raczej zaliczyć do wypadków, aniżeli do zatrucia zawodowych.

Zasady działają podobnie żrąco, jak kwasy, z tą jednak różnicą, że kwasy prowadzą do martwicy koagulacyjnej, a zasady — do rozplywnej. Z tego też powodu, ze względu na niebezpieczeństwo przebicia, nie należy w tych zatruciach przepłukiwać żołądka. Ług potasowy i sodowy mają głównie działanie szkodliwe na skórę i oczy. Głębokie owrzodzenia trudno się goją i pozostawiają głębokie blizny.

Przy wdychaniu kwasów mogą nastąpić oparzenia błon śluzowych jamy ustnej, przełyku, a

nawet żołądka, które prowadzą do przeżarcia większych naczyń krwionośnych ze śmiertelnymi krwotokami, do zwężenia przełyku, do zapalnych spraw okołożołądkowych lub zapalenia otrzewnej z przebicciem. Wystąpienie obrzęku głośni może spowodować także nagłą śmierć. W oskrzelach występują stany zapalne, które mogą prowadzić do zapalenia płuc. Duże zmiany we krwi w postaci zmniejszenia zapasu zasad i uszkodzenia w niej białek prowadzą do duszności, sinicy, skurczów i stanów śpiączkowych. Zmiany te spowodowane są przez kwasicę, czego dowodzi pomyślny skutek podawania dużych ilości sody. Możliwe są stany uszkodzenia nerek w postaci białkomoczu, krwimoczu, wałeczków, licznych krwinek białych i czerwonych.

W przewlekłych zatruciach spotykamy kwasową martwicę zębów, czasem nieżyłowo - zapalne sprawy jelit. Na skórze kwas siarkowy zostawia białawe później brunatniejące oparzenia z obrzękłą zaczerwienioną obwódką. Po rozległych oparzeniach pozostają kurczące się bliznowate zmiany skórne. Martwica skóry po oparzeniu kwasem azotowym ma barwę żółtą.

Ostre zatrucie kwasem chromowym wywołuje gwałtowne objawy zaburzeń przewodu pokarmowego podobne do cholery, rozpad krwinek z żółtaczką i wreszcie ciężkie zapalenie nerek. W przewlekłym zatruciu często występuje nieżyt oskrzeli, dychawica oskrzelowa, owrzodzenie przegrody nosowej. U robotników pracujących z chromem zatrucie to podobno odgrywa rolę w powstawaniu raka.

Fosfor — trujący jest tylko biały, podczas gdy czerwony uchodzi za nietrujący. W bardzo drobnym rozpyleniu jednak i ten może się okazać toksycznym. Niektórzy autorzy przypisują to działanie toksyczne domieszkom fosforu białego, które mogą występować w ilości do 1%. Również wytwory utlenienia fosforu są nietoksyczne. Zatrucie fosforem może nastąpić albo przez wdychanie par, albo przez wprowadzenie go do przewodu pokarmowego przez usta (per os). Zatrucie jest przewlekłe, ostre nie jest znane. Dotyczy ono głównie wątroby, kości, śród-błonek naczyń i komórek nerwowych. W ostrym zatruciu fosforem (w przemyśle do-

tychczas niespotykanym) na pierwsze miejsce wybijają się objawy ze strony wątroby pod postacią ostrego zaniku żółtego. W zatruciu przewlekłym stwierdzamy bladość z podżółtaczkowym odcieniem, niedokrwistość, nieżyt górnych odcinków dróg oddechowych, zaburzenia żołądkowe, białkomocz, cukromocz, znużenie, brak łaknienia itp.

Swoistym i głównym objawem jest działanie fosforu na kości. Powstają zrzeshotnienia ze zmięknieniem kości, dalej — kostniejące zapalenie okostnej i osteoskleroz. Obie sprawy chorobowe zmniejszają sprężystość kości długich i usposabiają je do złamań samoistnych po nieznacznych nawet urazach. Za jeden z pierwszych objawów radiologicznych, wymagających zmiany pracy chorego, uważa się wystąpienie blizn w nasadach kostnych w postaci poprzecznych prążków w kościach podudzi. Bardzo znamienna dla przewlekłego zatrucia fosforem jest martwica fosforowa kości żuchwy. Występuje ona po długoletnim zatrutowaniu drobnymi ilościami fosforu, zwłaszcza w postaci pary. Znałe są przypadki wystąpienia tej martwicy także po dłuższym czasie po opuszczeniu pracy z fosforem. W szczęce występuje kostniejące zapalenie okostnej oraz kości z zaburzeniami odżywczymi i zmiana budowy kości.

Istniejąca próchnica zębów nie jest tu koniecznym warunkiem, jest jednak momentem sprzyjającym. Szczególnie sprzyjają wystąpieniu schorzenia uszkodzenia dziąseł i zranienia po wyjęciu zębów. Choroba rozpoczyna się bólem zębów i ich chwieaniem się z następowym obrzękiem i ropnymi naciekami okolicznej tkanki. Dziąsło cofa się z kości, która ukazuje się na zewnątrz pozbawiona okostnej, szorstka i zabarwiona. W końcu dochodzi do martwicy i oddzielenia się większych lub mniejszych martwaków kostnych. Wokoło martwaków tworzą się nieraz nowotwory kostne. Przez przejście zakażenia na kość podniebienia, jarzmową, staw szczękowy i oczodół mogą się wywiązać najcięższe nawet śmiertelne sprawy septyczne. Na ogół częściej jest dotknięta szczęka dolna, podczas gdy na szczęce górnej ta sama sprawa przebiega zwykle ciężiej. Leczenie jest czysto chirurgiczne. W ostatnich czasach wprowadza-

nie do leczenia sulfamidów i antybiotyków poprawiło znacznie rokowania przez zwiększenie możliwości opanowania ciężkich zakażeń. Dużą rolę odgrywa tutaj zapobieganie. Przed zatrudnieniem w zagrożonym dziale należy dokładnie uporządkować uzębienie. Najdrobniejsze nawet uszkodzenia muszą być usunięte. W okresie pracy zęby robotników winny być stale kontrolowane przez stomatologa.

Dymy rozpylające się podczas palenia fosforu drażnią drogi oddechowe, są jednak prawie nieszkodliwe. Jeśli trzeba chwilę przebywać w pomieszczeniu wypełnionym tymi dymami wystarczy oddychać przez wilgotną chusteczkę.

Z połączeń fosforu silnie trującym jest fosforowódz PH_3 , ciężki gaz, spotykany podczas rozpadu karbidu na acetylen. Techniczny acetylen zawiera do 0,04% obj. PH_3 . Gaz ten jest silną trucizną układu nerwowego. W stężeniach ponad 0,01% wywołuje objawy chorobowe, a kilkugodzinne wdychanie mieszanek o stężeniu 0,007% fosforowodoru jest śmiertelne. Do objawów ostrego zatrucia należy uczucie zimna, bóle w okolicy przepony, zamroczenia, ból i zawrót głowy, osłabienie, uczucie lęku, szum w uszach, suchy kaszel, duszność, pragnienie, biegunka, skurcze mięśni wyprostnych. Śmierć następuje po kilku dniach. W przewlekłym zatruciu znajdujemy niedokrwistość, nieżyt oskrzeli, zaburzenia przewodzenia pokarmowego, martwicę zębów, zaburzenia wzroku, mowy i chodu.

Cynk — przy ostrym wchłonięciu występuje na pierwszy plan uszkodzenie nerek, przy wolniejszym wchłanianiu — stany nieżytowe śluzówek przewodzenia pokarmowego wywołane przez wydalanie przez żołądek cynku, który przypuszczalnie w soku żołądkowym zamienia się w żrący chlorek cynku.

Przy produkcji antrachinonu do krystalizacji i destylacji z parą używa się pirydyny oraz nitrobenzenu, których pary oddziałują silnie trująco.

Na zakończenie wspomnę jeszcze o zatruciach, jakie mogą się zdarzać w laboratoriach chemicznych. Zatrucia ostre będą tu rzadsze, chodzi głównie o zatrucia przewlekłe rtęcią i cy-

janowodorem. Zdarza się często, że rozlana rtęć spada na podłogę lub na stół i zatrzymuje się w szczelinach, a jej pary są wchłaniane przez pracowników i powodują u nich rzęcice. Dla zapobieżenia temu należy rozlaną rtęć niezwłocznie zebrać starannie przy pomocy paszków cynfolii, na których tworzy się amalgamat rtęci. Również rozlany kwas pruski trzeba zebrać mokrą szmatą, a ślady po nim starannie zmyć wodą i wytrzeć do sucha, aby resztki kwasu nie parowały.

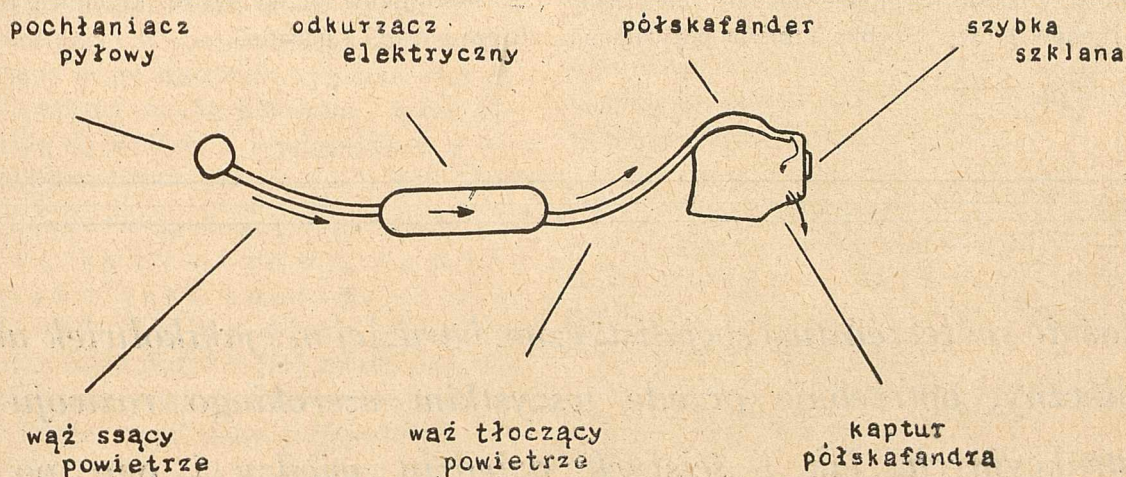
Aparatura produkcyjna często wymaga wyłożenia warstwą ochronną w ołowiu zabezpieczającą przed wpływem reakcji chemicznych. Prace ołowiarskie połączone są z niebezpieczeństwem dla robotników przy nich zatrudnionych.

Gdy jako lekarz przemysłowy zapoznałem się z pracą robotników, powziąłem myśl ulżenia im w ich trudzie i opracowania skutecznej ochrony przed skutkami ciągłego stykania się z substancjami trującymi, która by zapobiegała chorobom zawodowym.

wało dwóch robotników zajętych oblewaniem ołowiem wnętrza tego kotła.

Z wjazdu do kotła wydobywał się dym prawie tak gęsty jak z komina parowozu. Gdy zajrzałem przez wjazd do środka kotła, to w świetle płonącej tam lampki elektrycznej zobaczyłem ledwie widoczne, majaczące w parach ołowiu cienie obu robotników, którzy (acz z przerwami) pracowali tego dnia nawet bez pochłaniaczy. Gdy nazajutrz sprawdziłem ich pracę w pochłaniaczu, okazało się, że po godzinie na wacie pochłaniacza nagromadziło się tak wiele pyłu ołowiowego, że wata była prawie czarna. Praca więc w warsztacie ołowiarskim bez specjalnych urządzeń ochronnych jest wysoce niebezpieczna.

Postanowiłem zrobić przyrząd lekki, łatwy w użyciu i pewny w działaniu, który robotnik mógłby nakładać na głowę przy pracy w oparach lub gazach trujących i pracować w nim swobodnie bez zmęczenia i z pełnym zaufaniem. Maski gazowej robotnicy używają niechętnie gdyż powoduje utrudnienie oddychania i szybkie męczenie się przy pracy nasilonej.



Zapobieganie jest zawsze łatwiejsze i tańsze, niż leczenie, a przecież największą wartość dla państwa stanowi człowiek.

Szczególnie utkwiło mi w pamięci zdarzenie, którego świadkiem byłem podczas inspekcji pracy ołowiarskiej. W olbrzymim kotle o średnicy około 2, a długości około 5 metrów praco-

Polecilem zrobić w warsztacie blacharskim z najcieńszej blachy cynkowej szkielec pusty w środku w postaci półkola 6 cm szerokości i 1 cm grubości obejmującego szczyt głowy od czoła do potylicy. W części tylnej dolutowano rurkę dla dołączenia węża gumowego tłoczącego powietrze. Z przodu dolutowano pustą w środ-

ku część poziomą w postaci daszka (jak u czapki narciarskiej) długości 10 cm i szerokości 12 cm.

W warsztacie rymarskim obszyto ten blaszany szkielet płótnem gumowanym, poniżej daszka wstawiono ramkę blaszaną z szybką szklaną (do wymiany w razie stłuczenia) o wymiarach 12×12 cm i pod ramkę wszyto w płótno pudełko blaszane bez ścianek bocznych, które służy, jako rura wydechowa dla odpływu powietrza spod kaptura. W ten sposób po obszyciu szkieletu powstał kaptur, do którego dorobiono jeszcze falbankę dla ochrony i lepszego jego przylegania do szyi.

Kapturowi temu, przez analogię do ubioru nurka, nadałem nazwę: p ó ł s k a f a n d e r.

Po włożeniu półskafandra na głowę zapina się na karku trzy paski kaptura oraz falbanki i dołącza się wąż tłoczący powietrze.

Do prób użyłem odkurzacza elektrycznego, do którego dorobiono w warsztacie mechanicznym specjalne zakończenie dla dołączenia węży gumowych, jednego ssącego powietrze i drugiego tłoczącego je do półskafandra.

Półskafander jest lżejszy od hełmu strażackiego, trzyma się na głowie mocno i nie utrudnia ruchów głowy. Szybka szklana pozwala na

pełną i dobrą widoczność przy pracy. Pomiedzy szybką a twarzą pozostaje od daszka półskafandra aż do dolnego brzegu kaptura przestrzeń wolna, przez którą przepływa strumień powietrza z góry na dół i wypływa przez rurę wydechową. Stały prąd świeżego powietrza z góry na dół nie pozwala oparom i gazom przenikać do półskafandra.

Dla zapewnienia stałego dopływu świeżego powietrza do półskafandra należy wąż ssący odkurzacza zaopatrzyć w pochłaniacz pyłowy i wysunąć na zewnątrz budynku przez okno na czyste powietrze zewnętrzne. W celu otrzymania silniejszego przepływu powietrza można połączyć półskafander ze sprężarką powietrza.

Pomyślany i opisany przeze mnie półskafander może znaleźć zastosowanie nie tylko przy pracach ołowiarskich, ale na wszystkich oddziałach w wytwórni barwników, zwłaszcza na oddziale produkcyjnym najbardziej trującym, to jest na oddziale nitrozwiązków i aniliny, jak również na młynach. Półskafander może i powinien znaleźć szerokie zastosowanie w całej Rzeczypospolitej Polskiej przy wszelkich pracach w różnego rodzaju przemysłach dla ochrony robotników przed pylicą, krzemicią i zatruciami parami i gazami.

Właśnie społeczeństwo socjalistyczne, bardziej niż jakikolwiek układ społeczny, potrzebuje przede wszystkim szerokiego rozwoju tak abstrakcyjnych, jak i ścisłych dziedzin wiedzy i ono po raz pierwszy daje myśli i pracy naukowej warunki rzeczywistej wolności i owocnego kontaktu z najszerszymi masami.

(Kalinin)

Pierwsze z tych równań zwane równaniem Freundlicha nie stosuje się do bardzo niskich

i bardzo wysokich ciśnień, drugie — Langmuira jest słuszne dla wszystkich wielkości p dla licznych, lecz nie dla wszystkich układów gaz — adsorbent.

Pokrycie powierzchni przy niskich ciśnieniach jest monomolekularne z tym, że oczywiście powierzchnia może być także tylko częściowo pokryta. Począwszy od pewnego ciśnienia, rzędu $1/10$ prężności pary nasyconej gazu adsorbowanego w danej temperaturze, powstaje warstwa wielocząsteczkowa, przy dalszym wzroście ciśnienia następuje kondensacja par.^{6,7)}

Gdy adsorbent posiada pory w kształcie bardzo wąskich kapilar i gdy adsorbowane są pary cieczy zwilżającej adsorbent, może nastąpić inne zjawisko, mianowicie tzw. kondensacja kapilarna. Spowodowane ono jest tym, że ciecz w kapilarach ma znacznie mniejszą prężność pary i dlatego kondensacja może nastąpić przy niższym ciśnieniu gazu nad adsorbentem.⁸⁾

Brak miejsca nie pozwala na omówienie znaczenia adsorpcji fizycznej w katalizie. Wyniki prac niektórych uczonych wskazują na to, iż ten rodzaj adsorpcji odgrywa pewną rolę w katalizie, jakkolwiek niewątpliwie niewielką.⁹⁾

Adsorpcja aktywowana i chemisorpcja

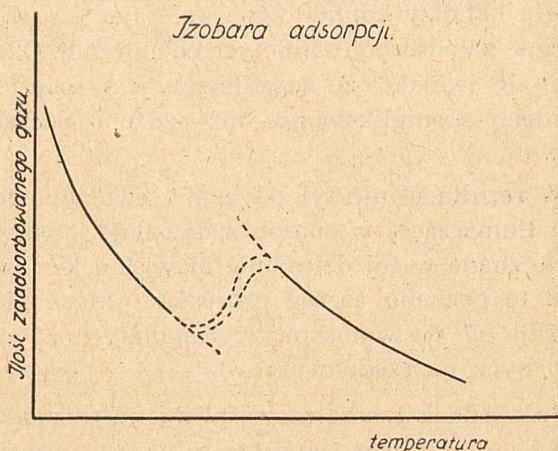
W przypadku adsorpcji aktywowanej i chemisorpcji siłami wiążącymi cząsteczki gazu na powierzchni adsorbenta są siły natury chemicznej, gdy w poprzednim wypadku mieliśmy do czynienia z siłami van der Waals'owskimi. Znacznie wyższa jest w tym przypadku energia aktywacji (10—20 Kcal/mol) i ciepło adsorpcji (20—100 Kcal/mol)^{10, 11)} Z powodu wysokiej wartości energii aktywacji proces jest powolny i zależnie od temperatury może trwać godzinami, a nawet dłużej.

Adsorpcja aktywowana i chemisorpcja są często łączone ze sobą¹²⁾, gdyż trudno ustalić gdzie kończy się jedna a zaczyna druga. Zwyczajnie takim kryterium podziału jest odwracalność adsorpcji aktywowanej i nieodwracalność chemisorpcji. Jednak nie jest to określenie jednoznaczne, gdyż proces może być odwracalny w jednych warunkach, a nieodwracalny w innych.

W dalszym ciągu obydwaj rodzaje adsorpcji będą omawiane łącznie, z podkreśleniem ewentualnych różnic.

Szybkość adsorpcji aktywowanej i chemisorpcji rośnie szybko z temperaturą, co jest oczywiście zrozumiałe, gdyż energia aktywacji w obu wypadkach jest duża.

W temperaturach niskich proces jest tak powolny, że praktycznie biorąc nie można dojść do stanu równowagi. Ilość gazu zaadsorbowanego przy danym jego ciśnieniu maleje ze wzrostem temperatury tak, jak i w przypadku adsorpcji fizycznej. Załączony wykres^{13, 14)} przedstawia taką izobarę, liniami ciągłymi oznaczone są krzywe równowagi, lewy odcinek odpowiada adsorpcji fizycznej, prawy — aktywowanej. Krzywe przerywane nie są krzywymi równowagi, zależnie od warunków pomiaru mają różny przebieg. W tym zakresie temperatur ilość zaadsorbowanego w danej temperaturze gazu jest tym większa, im dłuższy jest czas adsorpcji. Do stanu równowagi, jak zaznaczono wyżej, praktycznie biorąc dojść nie można.¹⁵⁾



III. MECHANIZM ADSORPCJI

Pomijając wpływ ukształtowania powierzchni na cząsteczki adsorbowanych gazów lub par (np. wpływ obecności kapilar na występowanie kondensacji kapilarnej) stwierdzono, iż w stosunku do adsorpcji Van der Waals'owskiej powierzchnie adsorbentów są jednorodne. W przypadku niecałkowitego nasycenia powierzchni, adsorbowane nowe cząsteczki zajmują wolne miejsca na powierzchni w sposób zupełnie przypadkowy określony prawami statystycznymi. Zupełnie inaczej przedstawia się sprawa w przypadku adsorpcji aktywowanej.

Stwierdzono z całą pewnością niejednorodność powierzchni, tzn. w różnych miejscach powierzchni cząsteczki gazu są w różny sposób adsorbowane.¹⁶⁾ Dowodem tego jest z jednej strony spadek ciepła adsorpcji, z drugiej — wzrost energii aktywacji adsorpcji w miarę zapełniania powierzchni cząsteczkami zaadsorbowanego gazu. W związku z tym powstało pojęcie tzw. miejsc aktywnych na powierzchni ciał stałych — są to miejsca zdolne adsorbować cząsteczki gazu w procesie adsorpcji aktywowanej. Jeden i ten sam adsorbent posiada całą gamę miejsc aktywnych różnej jakości. Każde takie miejsce scharakteryzowane jest m.inn. dwiema wielkościami: energią aktywacji i ciepłem adsorpcji. Oczywiście obydwie te wielkości są różne w stosunku do różnych gazów.

Pośród szeregu możliwych mechanizmów adsorpcji najbardziej przyjęty polega na tym, że cząsteczka gazu uderzywszy w miejsce aktywne adsorbenta może być na nim zatrzymana w odległości rzędu odległości atomowych, jeżeli posiada ona w chwili uderzenia energię większą lub równą energii aktywacji adsorpcji. W momencie adsorpcji wydzielili się ciepło adsorpcji i cząsteczka może w dalszym ciągu albo pozostawać na powierzchni, albo wziąć udział w jakiejś reakcji chemicznej, względnie może być zdesorbowana, jeżeli będzie posiadała energię większą lub równą energii aktywacji desorpcji.

Energia aktywacji adsorpcji E_A i desorpcji E_D związane są ze sobą w następujący sposób:

$$E_D = E_A + Q \quad (3)$$

gdzie Q jest ciepłem adsorpcji.

Z powyższego wzoru wynika, że na najbardziej aktywnych miejscach o bardzo dużym ciepłe adsorpcji energia aktywacji desorpcji jest bardzo duża, gaz z takich miejsc jest więc bardzo powoli desorbowany. Adsorpcja taka jest więc praktycznie nieodwracalna. Tym rodzajem adsorpcji jest właśnie chemisorpcja. Jak widać, nie można ustalić ostrej granicy między adsorpcją aktywowaną i chemisorpcją, a przejście następuje w sposób ciągły.

Jak zaznaczono wyżej miejsce aktywne różnie zachowuje się w stosunku do cząsteczek różnych gazów. W krańcowym przypadku na

danym miejscu może być adsorbowana cząsteczka jednego gazu, a cząsteczka innego gazu może w ogóle nie ulegać adsorpcji. Takich przypadków stwierdzono bardzo dużo¹⁷⁾.

Może też zajść inne zjawisko, a mianowicie na danym miejscu może jeden gaz być adsorbowany w procesie adsorpcji aktywowanej, a inny chemisorbowany. Oczywiście w stanie równowagi miejsca te pokryte będą tym drugim gazem.

W wielu przypadkach stwierdzono ciekawy fakt istnienia na jednej i tej samej powierzchni miejsc aktywnych zupełnie różnego typu. W szczególności np. jeden rodzaj miejsc może adsorbować z mieszaniny dwóch gazów wyłącznie cząsteczki jednego rodzaju, drugi — wyłącznie cząsteczki drugiego gazu¹⁸⁾. W tym przypadku adsorpcja jednego gazu jest zupełnie niezależna od adsorpcji drugiego. W ogólności, gdy punkty aktywne oddziałują na cząsteczki wszystkich gazów znajdujących się nad adsorbentem, a tylko w sposób słabszy lub mocniejszy, przy łącznej adsorpcji ustali się równowaga zależna od stosunku prężności gazów i jakości miejsc aktywnych powierzchni.

IV. ADSORPCJA NA ADSORBENTACH PROMOTOROWANYCH

Jeżeli do adsorbenta wprowadzić małe ilości ciała obcego (lub ciał obcych) to w wielu przypadkach stosunki adsorpcji ulegną znacznej zmianie. Zmienia się przy tym chemisorpcja i adsorpcja aktywowana, natomiast adsorpcja fizyczna pozostaje prawie bez zmiany¹⁹⁾. Taki adsorbent nazywamy promotorowanym, a wprowadzone ciała obce promotorami. Wpływ ilości promotorów na stałe adsorpcji tj. energię aktywacji, ciepło adsorpcji, ilość zaadsorbowanego gazu jest na ogół bardzo nieregularny. Często obserwuje się wzrost jednej z tych stałych wraz z ilością wprowadzonego promotora, a następnie jej spadek. Otrzymuje się więc pewne maksimum²⁰⁾.

Rzeczą bardzo istotną jest sposób wprowadzenia promotora do adsorbenta. Najczęściej promotoruje się adsorbenty w procesie ich przygotowania np. przez łączne strącanie adsorbenta i promotora. Warunki w jakich adsorbent był promotorowany tak jak i warunki

w jakich był on otrzymany mają nieraz ogromne znaczenie dla jego własności adsorpcyjnych.

Najdrobniejsze nieraz zmiany np. temperatury strącania, czasu trwania procesu, czy też pH przy strącaniu mogą wywrzeć duży wpływ na jego końcowe własności.

Często stosuje się adsorbenty mieszane, tj. składające się z paru lub kilku substancji. Nie można ich nazwać promotorowanymi w zwykłym tego słowa znaczeniu. Określenie promotor odnosi się do substancji użytych jako dodatki w małych ilościach. Nie ma kryterium podziału do jakiej ilości substancję dodaną nazywamy promotorem, lecz ilość ta zwykle nie przekracza kilku procent, a często jest znacznie mniejsza.

Jakiego rodzaju jest wpływ promotora na adsorbent? Może on być dwojaki: 1) może zmienić jakość miejsc aktywnych adsorbenta; 2) może spowodować powstanie nowych miejsc aktywnych, tj. wzrasta ilość miejsc aktywnych.

Oczywiście promotor może w szczególnym przypadku nie wywierać w ogóle żadnego wpływu na adsorbent. Na ogół jednak zmienia on jakość miejsc aktywnych adsorbenta i to w kierunku zmniejszenia energii aktywacji adsorpcji na tych miejscach. Zwiększenie ilości miejsc aktywnych obserwuje się często lecz nie zawsze.

Dla przykładu podam za Griffith'em dane dotyczące adsorpcji wodoru na katalizatorze z tlenku molibdenu promotorowanym krzemem.²¹⁾

Ilość atomów Si na 100 at. Mo.	cm ³ H ₂ adsorbowanego przez 100 g adsorbenta w temp. 450°	Energia aktywacji w Kcal. (temp. 400 ÷ 450°)
0,0	9,6	29,0
3,0	22,1	23,9
4,4	22,0	23,5
5,5	38,4	17,6
10,0	50,0	16,9

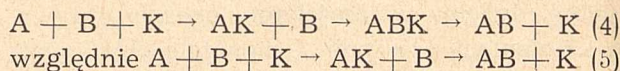
Dane te ilustrują fakt zmiany jakości i ilości miejsc aktywnych oraz wykazują, że zmiany te nie przebiegają regularnie ze wzrostem ilości promotora.

V. MECHANIZM KATALIZY KONTAKTOWEJ

Pojęcie katalizy wprowadził do chemii Berzelius w 1836 r. Nazwą tą określał on zjawis-

ka polegające na tym, iż obecność pewnych ciał wywierała wpływ na przebieg reakcji, chociaż ciała te same nie brały bezpośredniego w niej udziału. W pięćdziesiąt lat później Ostwald podał następującą definicję katalizatorów: katalizatory są to substancje, które samą swoją obecnością zmieniają tempo samorzutnych procesów chemicznych nie wchodząc w żadne trwałe połączenia ani z substratami, ani z produktami owych procesów.

W końcu XIX i na początku XX wieku przyjęła się ogólnie hipoteza, iż katalizator stwarza reakcję nową drogę, tzn., że reakcja $A + B \rightarrow AB$ przy użyciu katalizatora K przebiega w następujący sposób:



Wyjaśnienie zjawiska katalizy powstawaniem związków pośrednich ma swoje braki, np. trudno jest wytłumaczyć fakt zwalniania szybkości pewnych reakcji przez bardzo małe ilości katalizatora. Najogólniej jednak biorąc powyższą hipoteza stała się punktem wyjściowym dalszych prób stworzenia teorii katalizy, w szczególności jeżeli chodzi o katalizę jednorodną czyli jednofazową tj. taką, w której katalizator występuje w jednej fazie z substratami. O katalizie jednorodnej nie będę w dalszym ciągu pisał, gdyż nie pozostaje ona w żadnym związku z adsorpcją. Już z jej definicji wynika brak granicy rozdziału faz, a więc adsorpcja nie może mieć miejsca. Ograniczę się do katalizy kontaktowej, która jest bardziej skomplikowana w swojej naturze od katalizy jednorodnej (kataliza kontaktowa inaczej niejednorodna jest to taka, w której katalizator wnosi do procesu nową fazę).

Hipotez dotyczących katalizy kontaktowej powstało w ostatnich paru dziesiątkach lat kilka (Langumir,²²⁾ Taylor,²³⁾ Bałandin,²⁴⁾ Kobozew,²⁵⁾ Rogoziński²⁶⁾). Zatrzymam się na teorii multypletów Bałandina, która jest jedną z najbardziej rozbudowanych i dość dobrze tłumaczy część znanych dziś zjawisk.

Według tej teorii reakcja zachodzi na zespołach aktywnych miejsc powierzchni kontaktów tzw. multypletach. Multyplet składa się z kilku, najmniej dwóch miejsc aktywnych, atomów lub jonów, których wzajemne położenie i odległości względem siebie są charakterystyczne dla multypletu. Zależnie od tych sto-

sunków przestrzennych multiplet może przyciągać i zatrzymywać na sobie cząsteczki pewnego rodzaju. Wchodzą tu w grę te same siły co przy adsorpcji aktywowanej.

Na marginesie należy zaznaczyć, iż koncepcja istnienia miejsc aktywnych na powierzchni kontaktów podana została po raz pierwszy przez Taylor'a. Bałandin rozwinął koncepcję Taylor'a i pojęcie miejsc aktywnych rozszerzył na pojęcie zespołów miejsc aktywnych. Dzisiaj nie ulega już wątpliwości, iż założenie Taylor'a było słuszne, obecnie nikt nie zaprzecza, iż powierzchnie kontaktów są niejednorodne. Natomiast teorie powstałe przed Taylor'em (np. Langmuira) zakładały jednorodność powierzchni kontaktów.

Wyniki prac Bałandina i jego współpracowników wydają się wskazywać na to, że multiplet można identyfikować z zarodkiem kryształu. Tak więc w wielu przypadkach stwierdzono, że kontakt jest tym aktywniejszy, w im dalszych od równowagi warunkach został otrzymany. Otrzymywanie kryształów w warunkach dalekich od stanu równowagi prowadzi jak wiadomo do powstania wielkiej ilości drobnych kryształów. Liczni autorowie jednak fakt wzrastania aktywności kontaktu w zależności od sposobu ich otrzymywania przypisują tzw. nienasyconemu charakterowi powierzchni. Owa nienasyconość powierzchni jest to różnica między energią jaką kryształ posiada, a jaką posiadałby, gdyby został otrzymany w warunkach równowagi. (Np. różnica między energiami kryształów wykrystalizowanych z roztworów przez powolne i szybkie oziębianie). Wielu badaczy wykonało szereg pomiarów nienasyconości powierzchni przez pomiar różnic ciepła np. rozpuszczenia kryształów w wodzie, kwasach itp.²⁷⁾ lub drogą pomiaru prężności rozkładowych i otrzymali wyniki analogiczne do wyników Bałandina i Rogińskiego.²⁸⁾ Różnica poglądów ich i Bałandina jest raczej natury formalnej. Przyczyna zasadnicza (otrzymanie kryształów w warunkach dalekich od równowagi) i skutek końcowy (wzrost aktywności kontaktu) są te same. Różna jest tylko interpretacja, tj. wyjaśnienie dlaczego aktywność wzrosła, czy w związku ze wzrostem ilości kryształów czy też skutkiem powstania powierzchni nienasyconych.

Przed opisaniem mechanizmu reakcji cząsteczek substratów na multiplecie należy parę słów poświęcić stronie energetycznej reakcji chemicznych.

Warunkiem niezbędnym do tego, aby cząsteczki (lub cząsteczka) substratu przereagowały ze sobą dając cząsteczki (lub cząsteczkę) produktu jest, aby te cząsteczki substratu posiadały pewne minimum energii, tzw. energię aktywacji reakcji. W danych warunkach tylko część cząsteczek substratów posiada energię równą lub większą od energii aktywacji reakcji. Rozkład energii pomiędzy poszczególne cząsteczki określony jest przez prawa statystyczne. Szybkość reakcji chemicznej zależy od stężenia substratów oraz od tego jaki procent cząsteczek substratów posiada energię większą lub równą energii aktywacji reakcji. Zjawisko katalizy kontaktowej polega na tym, że w obecności kontaktu reakcja przebiega z mniejszą energią aktywacji, tj. mniejsze jest minimum energii, które posiadać muszą cząsteczki substratów, aby mogły przereagować. To znaczy, że w danych warunkach w obecności kontaktu większy procent cząsteczek substratów posiada energię większą lub równą energii aktywacji reakcji niż w nieobecności kontaktu. Jak zaznaczono wyżej fakt ten wpływa na zwiększenie szybkości reakcji. Teoria multipletów w następujący sposób tłumaczy powyższe zjawisko:

W cząsteczce, która zostanie zatrzymana na multiplecie, skutek działania sił powierzchniowych kontaktu wiązania zostaną osłabione — energia wiązania zmniejszy się o część wartości ciepła adsorpcji. Energia drugiej z reagujących cząsteczek może być więc znacznie mniejsza niż w przypadku reakcji z cząsteczką niepobudzoną. Oznacza to, że energia aktywacji obniża się, a więc wzrasta stała szybkości reakcji. Następujące przykłady ilustrują to zjawisko:

- 1) Reakcja jednocząsteczkowa typu $AB \rightarrow A + B$. Dla reakcji tej istnieje pewne minimum energii, które cząsteczka AB musi posiadać, aby mogła ulec rozerwaniu na atomy. Jeżeli jednak AB zostanie zaadsorbowana na multiplecie, składającym się z dwóch miejsc aktywnych (dublecie), w którym odległości tych miejsc są nieco tylko większe niż odległości atomów w

cząsteczce, to cząsteczka będzie „rozciągnięta” przez te miejsca. Wiązanie między A i B zostanie osłabione i minimum energii potrzebne do rozpadu AB na A i B będzie mniejsze, niż w przypadku reakcji niekontaktowej.

2) Reakcja dwucząsteczkowa typu $A + B \longrightarrow AB$.

W tym przypadku przyspieszająco na reakcję będzie działał dublet, w którym miejsca aktywne znajdują się w odległości nie większej niż atomy w cząsteczce AB. Ponadto jedno z miejsc tego dubletu musi adsorbować atomy typu A, drugie typu B. W zaadsorbowanych atomach A i B następuje pewna deformacja powłoki elektronowej, w wyniku czego proces połączenia się ich w cząsteczkę AB wymaga mniejszej energii. Poza tym atomy A i B mogą być w dublecie „przyciskane” do siebie, co pociąga za sobą dalsze obniżenie energii aktywacji.

3) Reakcja dwucząsteczkowa typu $AB + CD \longrightarrow AC + BD$.

Adsorpcja na multipletach niekoniecznie zachodzić musi w ten sposób, że każdemu atomowi odpowiada jedno miejsce aktywne. Są takie miejsca aktywne, które mogą przyciągać dwa różne atomy. Reakcja omawiana może zachodzić na dublecie składającym się z takich właśnie miejsc. Jedno przyciąga atomy A i C, drugie B i D. Proces jest sumą dwóch poprzednich tzn. zachodzi rozerwanie wiązań A—B i C—D wskutek rozciągania cząsteczek i łączenia się atomów, A z C na jednym miejscu dubletu i B z D — na drugim.

Możliwy jest także inny mechnizm powyższej reakcji.

Z powyższych przykładów wynika, że każda reakcja wymaga multipletów innego typu, w czym przejawia się specyficzność kontaktów. Jeżeli więc na powierzchni kontaktu znajdują się multiplety różnych rodzajów, to reakcja może na ogół zachodzić tylko na niektórych z

nich. Aktywność katalizatora w stosunku do danej reakcji zależy od ilości i jakości tych właśnie multipletów na jednostkę masy katalizatora.

Wśród chemików istnieje przekonanie, że katalizator jest tym lepszy, im bardziej rozwiniętą posiada powierzchnię. Jest to przekonanie błędne, gdyż kryterium aktywności nie jest wielkość powierzchni, lecz jakość i ilość miejsc aktywnych w stosunku do danej reakcji. Często wielkość powierzchni i ilość miejsc aktywnych idzie w parze, lecz nie jest to regułą. Znamy wiele katalizatorów, które są bardzo aktywne, chociaż mają powierzchnie źle rozwiniętą. Przydatność pewnego typu multipletów dla danej reakcji zależy w bardzo dużym stopniu od odległości miejsc aktywnych w multiplecie. Rozmieszczenie miejsc aktywnych na powierzchni kontaktu związane jest z typem i stałą siatki krystalograficznej substancji, z których składa się kontakt. Dodatek do substancji zasadniczej małych ilości ciał obcych może spowodować zmianę stałej siatki. Obserwuje się wówczas duży wpływ promotorów dodanych nawet w bardzo małych ilościach.

Według teorii Bałandina miejsca aktywne znajdują się na ścianach, według Taylora — na krawędziach kryształów.

Dla katalizatorów mieszanych np. Ni na Al_2O_3 , $ZnO + Al_2O_3$ wyniki badań A. Bałandina i W. Wasserberga potwierdzają pogląd Schwaba, że aktywne miejsca znajdują się niekiedy na granicy rozdziału dwóch faz stałych.²⁹⁾

Na podstawie teorii multipletów Bałandina można wytłumaczyć szereg znanych z doświadczenia zjawisk. Na przykład: zatrucie kontaktu polega na tym, że na multipletach aktywnych w stosunku do danej reakcji zostanie zaadsorbowany obcy gaz w sposób nieodwracalny w warunkach reakcji. Wystarczy aby cząsteczki tego gazu były adsorbowane tylko na jednym miejscu z każdego multipletu, a kontakt zostanie zatruty. Taki kontakt może być jednak aktywny w stosunku do innej reakcji, takiej, która wymaga multipletów o mniejszej ilości miejsc aktywnych. Rzeczywiście stwierdzono w wielu wypadkach zjawisko selektywnego zatrucia kontaktu, tj. zatrucia w stosunku do jednej tylko reakcji, podczas gdy inna reakcja

może nadal zachodzić na tychże częściowo zatrutych multypletach.

Teoria multypletów Bałandina, jak zaznaczono wyżej, tłumaczy wiele znanych z doświadczenia faktów, nie tłumaczy jednak wszystkich. Na przykład stwierdzono, że w pewnych przypadkach energia aktywacji adsorpcji jest większa niż energia aktywacji reakcji właściwej między substratami. Zachodzi pytanie, dlaczego i w tych wypadkach katalizator przyspiesza reakcję, dlaczego reakcja przebiega przez stadium, które wymaga wyższej energii aktywacji. W związku z tym powstała hipoteza tzw. presorpcji.³⁰⁾

Hipoteza ta mówi, że cząsteczki substratów zaadsorbowane w sposób aktywowany nie mogą wziąć udziału w reakcji. Zdolne do reakcji są one podczas samego aktu adsorpcji. Wówczas wiązania ich są rozluźnione wskutek działania elektrostatycznego powierzchni kontaktu. Gdy w tym momencie (który określają na 10^{-5} sek.) cząsteczka zderzy się z inną, może nastąpić reakcja. Konsekwencja tej hipotezy jest, że chociaż energia cząsteczki substratu konieczna do umożliwienia reakcji czyli energia aktywacji reakcji może być mniejsza od energii aktywacji adsorpcji, to jednak reakcja będzie zachodziła w tym przypadku tylko wówczas, gdy będzie występowało zjawisko adsorpcji.

VI. ADSORPCJA A KATALIZA

Rozważając teorię Bałandina wyraźnie widzimy jak bliski jest związek między adsorpcją a katalizą kontaktową. Proces przyciągania cząsteczek gazów przez multyplety jest to proces adsorpcji aktywowanej. Desorpcja produktów reakcji jest to zwykła desorpcja aktywowana. Zatrucie kontaktu polega na procesie adsorpcji nieodwracalnej czyli chemisorpcji na miejscach aktywnych przyspieszających daną reakcję.

Kinetyka adsorpcji została już dość dobrze poznana. Powstaje pytanie, czy nie można by ująć ilościowo procesów katalizy kontaktowej opierając się o liczbowe dane uzyskane przy badaniu procesów adsorpcji; czy parametry, od których zależy adsorpcja są te same co parametry, od których zależy kinetyka reakcji kontaktowych.

Ostatnio czynione były próby liczbowego ujęcia kinetyki procesów katalitycznych przy pomocy równań zawierających stałe, które otrzymywano z pomiarów adsorpcji.^{31, 32, 33)}

Okazało się, że równania są skomplikowane i mają małe zastosowanie praktyczne. Słabą ich stroną jest konieczność stosowania różnych równań zależnie od typu reakcji. Reakcja może bowiem przebiegać w najróżnorodniejszy sposób. Podane w poprzednim rozdziale przykłady nie wyczerpują bynajmniej wszystkich możliwości. Na przykład istnieją trzy zasadnicze typy reakcji $A + B \longrightarrow AB$ na dublecie, a mianowicie:

- 1) Atomy A i B adsorbowane są przez sąsiednie punkty aktywne na dublecie i dopiero wtedy zdolne są do reakcji,
- 2) Atom A jest adsorbowany przez pojedynczy punkt aktywny i jest zdolny do reakcji z atomem B, który nie jest w ogóle adsorbowany, lecz reaguje z fazy gazowej.
- 3) Na odwrót, atom B jest adsorbowany a reakcja nastąpi, gdy atom A z fazy gazowej uderzy w zaadsorbowany atom B.

Nie można więc kinetyki reakcji $A+B=AB$ ująć jednym równaniem. Zależnie od mechanizmu reakcji trzeba stosować różne wzory, a określenie mechanizmu reakcji jest niekiedy bardzo trudne, nawet w przypadku reakcji II rzędu. Oczywiście wszystko komplikuje się jeszcze bardziej jeżeli chodzi o reakcję wyższych rzędów albo wówczas, gdy reakcja może zachodzić w różnych kierunkach np $A+B=AB$; $2A+B=A_2B$ itp.

Zależność zdolności adsorpcyjnej i aktywności katalitycznej kontaktu komplikuje również ta okoliczność, że tylko część miejsc aktywnych, na których zachodzi adsorpcja, bierze udział w reakcji kontaktowej. Jak wspomniano poprzednio miejsca danego typu na powierzchni kontaktu, na których adsorbowane są substraty, a więc na których zachodzić może reakcja chemiczna, uszeregować można według właściwego im ciepła adsorpcji lub energii aktywacji adsorpcji. Powstaje pytanie, które z tych miejsc mają własności katalityczne? Tutaj zdania są rozbieżne, jedni³⁴⁾ twierdzą, że punkty najbardziej aktywne tj. punkty o największym cieple adsorpcji i najmniejszej energii

aktywacji adsorpcji mają decydujący wpływ na bieg procesów katalitycznych, inni wszakże uważają, że największe znaczenie mają punkty o średnim cieple adsorpcji i średniej energii aktywacji.³⁵⁾ Zdanie tych ostatnich nie jest pozabawione racji. Punkty najbardziej aktywne będą bowiem „zatrwały” się substratami, gdyż wskutek dużego ciepła adsorpcji energia aktywacji desorpcji jest też duża i może zająć nieodwracalny proces chemisorpcji. Istotnie, doświadczenia potwierdziły słuszność tego rodzaju rozumowania.

Przez jednoczesne pomiary adsorpcji i aktywności katalitycznej można ustalić, jakie cechy adsorpcyjne muszą posiadać miejsca aktywne, aby katalizator był dobry.

Prac na ten temat wykonano wiele ^{36,37,38,39,40)}

Tego rodzaju badania mogą rzucić dużo światła na teoretyczną stronę katalizy nie mówiąc już o tym, że mogą one mieć dużą wartość praktyczną. Można bowiem zbadać wpływ np. promotorów, warunków otrzymywania katalizatora, osadzania na nośniku itd. na poszczególne parametry miejsc aktywnych, podczas gdy pomiary aktywności katalitycznej dają odpowiedź sumaryczną.

Badania tego rodzaju prowadzi się także w zakładach przemysłowych, szczególnie jeżeli chodzi o pomiar powierzchni adsorbentów. Aparaty do tych oznaczeń wg metody Brunauera Emmetta i Tellera⁴¹⁾ są obecnie produkowane masowo i stanowią dużą pomoc dla laboratoriów fabrycznych przy badaniu katalizatorów. Gdy na przykład w pewnym procesie określi się, że katalizator powinien posiadać pewną określoną powierzchnię rozwinięcia i chce się skontrolować nowootrzymany kontakt, zamiast kłopotliwych pomiarów aktywności niejednokrotnie wystarczy stosunkowo prosty i krótki pomiar wielkości powierzchni tego kontaktu. Oczywiście odnosi się to tylko do tych przypadków, w których uprzednio stwierdzono, że tego rodzaju uproszczona kontrola daje wyniki pozytywne. W ogólności bowiem aktywność kontaktu nie jest wprost proporcjonalna do wielkości jego powierzchni. Szczególnie szerokie zastosowanie znalazła taka kontrola w dziedzinie niezwiązanej z katalizą, mianowicie przy produkcji sadzy dla przemysłu gumowego.

Pomiary ilości zaadsorbowanego gazu, ciepła adsorpcji oraz energii aktywacji adsorpcji mają na razie mniejsze znaczenie jeżeli chodzi o stronę praktyczną. W dużym stopniu przyczyną tego jest fakt, iż pomiary te są bardzo trudne. Natomiast znaczenie teoretyczne ich jest ogromne.

VII. ZAKOŃCZENIE

W artykule tym starałem się wykazać, jak ściśle związane są z sobą procesy adsorpcji i katalizy kontaktowej. Godnym podkreślenia jest fakt, że o ile substancja adsorbująca substraty reakcji nie zawsze działa katalitycznie na daną reakcję, o tyle kontakt pewnej reakcji zawsze musi adsorbować przynajmniej jeden z substratów.

Miedzy własnościami adsorpcyjnymi a aktywnością katalityczną kontaktu istnieje pewna zależność, określenie jednak funkcji będącej obrazem tej zależności jest rzeczą bardzo trudną. Nie znamy dziś jeszcze takich funkcji, które by tę zależność w sposób zadawalający określały. Wydaje się, że same pomiary adsorpcji i aktywności katalitycznej nie wystarczą do tego celu.

Niezależnie od tego ogół uczonych jest zdania, że badanie własności adsorpcyjnych kontaktów, a szczególnie w temperaturach reakcji jest celowe zarówno ze względów natury praktycznej jak i teoretycznej. Wprawdzie nie pozwoli to prawdopodobnie na ujęcie całokształtu katalizy, niewątpliwie jednak przyczyni się do częściowego poznania jej istoty.

Literatura

- 1) Griffith R. H., Hill S. G., Proc. Roy. Soc., 148A, 194, (1935)
- 2) Taylor H. S., Trans. Farad. Soc., **30**, 1778, (1934)
- 3) Bałandin A., Acta Phys. URSS **22**, 81, (1947)
- 4) Uyehara O. A., Watson K. M., Ind. Eng. Chem. **35**, 541 (1943)
- 5) Griffith R. H. „The Mechanism of Contact Catalysis“ 34, Oxford, (1946)
- 6) „Problemy kinetyki i kataliza“ t. V. „Metody izuczenia katalizatorow pod. red. S. Z. Rogińskiego, 216, M. L. (1948).
- 7) Brunauer S., Deming L.S., Deming W. E., Teller E., J. Am. Chem. Soc., **62**, 1723. (1940)
- 8) Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., Teller E. l. c.
- 9) Bach A. N., Engelhardt W. A., „Fermenty“, 33, M. L. (1940)

- 10) Taylor H. S., Sickman D. V., J. Am. Chem. Soc., **54**, 602 (1932)
- 11) Russell W. Bacon O. J. Am. Chem. Soc. **54**, 54 (1932)
- 12) Griffith R. H., „The Mechanism of Contact Catalysis“ 34, Oxford (1946)
- 13) Griffith R. H. l.c. str. 43
- 14) Schwab G. M., „Handbuch der Katalyse“ t. IV, „Heterogene Katalyse I“ 406, Wien, (1943)
- 15) Schwab G. M. l. c.
- 16) Taylor H. S. J. Am., Chem. Soc. **53** 578 (1931)
- 17) Griffin C. W., J. Am. Chem. Soc. **59**, 2431 (1937)
- 18) Schwab G. M., „Handbuch der Katalyse“ t. IV „Heterogene Katalyse I“ 442, Wien (1943)
- 19) Russel, W. Bacon O. J. Am. Chem. Soc. **54**, 54 (1932)
- 20) Griffith R. H., Hill S. G., Proc. Roy Soc., **148 A**, 194, (1935)
- 21) Griffith R. H., Hill S. G. l.c.
- 22) Dołgow B. N. „Kataliz w organiczeskiej chemii“, 79 M. L. (1949)
- 23) Taylor, H. S., J. Phys. Chem. **30**, 145 (1926)
- 24) Balandin A. — Zeitschr. Phys. Chem. **2B**, 289, (1929)
- 25) Kobozew N. J., Žurn. Fiz. Chim. **13**, 1 (1939)
- 26) Roginskij S. Z. Acta Phys. URSS **4**, 729, (1936)
- 27) Zawadzki J., Bretsznajder S., Zeitschr. Phys. Chem., **40**, 158, (1938)
- 28) „Problemy kinetiki i kataliza“ t. V. „Metody izuczenia katalizatorow“ pod red. S. Z. Rogińskiego, 175, M. L. (1948)
- 29) Wasserberg W. l.c. str. 306
- 30) A. Brodskij „Fizyczeskaja Chimia“ 936, M. L. (1948)
- 31) Benton A. F. Ind. Eng. Chem. **19**, 494 (1927)
- 32) Houghen O. A., Watson, K. N., Ind. Eng. Chem. **35**, 529, (1943)
- 33) Balandin A. Acta Phys. URSS **22**, 81, (1946)
- 34) Wasserberg W. „Metody izuczenia katalizatorow“ str. 306.
- 35) Wasserberg W. l.c.
- 36) Hoover, Rideal, J. Am. Chem. Soc., **19** 116 (1927)
- 37) Fryling J. Phys. Chem., **30**, 818, (1926)
- 38) Garner, Kingman, Trans. Farad. Soc., **27**, 322 (1931)
- 39) Taylor H. S., Kistiakowsky J. Am. Chem. Soc. **49**, 2468 (1927)
- 40) Taylor H. S., Dew J. Phys. Chem. **31**, 277 (1927)
- 41) Emmett P. H. Copyrighted Proceedings of the American Society for Testing Materials. **41**, 95, (1941)

OD REDAKCJI

Ogłaszamy **KONKURS** na korespondencje z terenu zakładów przemysłowych do umieszczenia w naszym czasopiśmie.

Przedmiotem korespondencji mogą być wszelkie zagadnienia dotyczące przemysłu chemicznego, jak wykorzystanie odpadków, sprawa nowych surowców, szybkościowych metod analitycznych, wszelkich usprawnień i pomysłów racjonalizatorskich, warunków i bezpieczeństwa pracy w przemyśle i wogóle zagadnień dotyczących postępu technicznego.

Nadsyłane korespondencje winny być zwarte i treściwe, w formie, która nadaje się do druku. Maszynopisy prosimy nadsyłać w 2 egzemplarzach. Za najlepsze korespondencje, również i takie, które z tych czy innych względów nie będą mogły być wydrukowane, przyznane będą nagrody w formie książek technicznych i kompletów technicznych czasopism zagranicznych. O przyznaniu nagród decydować będzie Jury złożone z przedstawicieli nauki i przemysłu.

Sądzymy, że żywsza wymiana myśli osiągnięta dzięki korespondencjom przyczyni się w pewnej mierze do szybkiego zrealizowania postulatów i zagadnień, jakie stawia przed chemią i chemikami Plan 6-letni.

Bituminy węgla brunatnego *)

W. Kuczyński

(Zakład Technologii Chemicznej Uniwersytetu Poznańskiego)

Przedstawiono działanie różnych rozpuszczalników na węgiel brunatny. Specjalnie omówiono zagadnienie bitumin, uwzględniając ich rolę w procesie termicznej przeróbki węgla brunatnego oraz jako surowca do otrzymywania wosku montanowego. Rozpatrzono rafinację wosku ekstrahowanego i otrzymanie wosków syntetycznych, podkreślając ich znaczenie techniczne. Przedstawiono krótko niektóre wyniki własnych prac nad otrzymywaniem wosku montanowego z krajowych węgla brunatnych na drodze ekstrakcji mieszaniną benzenu i etanolu.

Показано действие разных растворителей на бурый уголь. Специально рассмотрены битумы и их роль в термической переработке бурого угля и как сырья для получения горного воска. Описано рафинирование экстрагированного воска и получение синтетических восков, причем подчеркнуто их техническое значение. Кратко представлены некоторые результаты собственных исследовательских работ автора получения горного воска из местного бурого угля путем экстракции смесью бензола с этанолом.

The efficiency of various solvents of brown coal was discussed. Special attention was paid to the part played by bitumens in the process of the thermic recast of brown coal and their use as material for obtaining montan wax. The refinement of extracted wax was examined and also the production of synthetic waxes with reference to their technical uses. Some results of author's work in montan wax preparation from Polish brown coal by means of extraction with benzene and ethanol mixture have been briefly presented.

W węglu brunatnym jako surowcu o niższym stopniu uwęglenia są zawarte związki organiczne, których już nie odnajdujemy w węglu kamiennym, ani tym bardziej w antracytach. Jeśli udaje się znaleźć w węglach kamiennych małe ilości kwasów huminowych to dotyczy to utworów młodszych, przejściowych. Najwyższy znaleziony ciężar cząsteczkowy dla związków występujących w węglu brunatnym wynosi 1400, w węglach starszych natomiast stwierdzono obecność węglowodorów o ciężarze cząsteczkowym powyżej 3000. Twierdzenie niektórych autorów, że ciężar cząsteczkowy związków wchodzących w skład węgla kopalnego jest rzędu 20.000 należy narazie uznać raczej za przedwczesne i mało uzasadnione. Fakt obecności w węglu kamiennym związków o zmniejszonej zawartości tlenu i o stosunkowo dużej cząsteczce jest — należy sądzić — przyczyną małej rozpuszczalności tegoż węgla w niskowrzących rozpuszczalnikach organicznych w porównaniu z rozpuszczalnością węgla brunatnego względnie torfu. Oczywiście mowa tu o działaniu rozpuszczalników w warunkach łagodnych, a więc bez ciśnienia i bez stosowa-

nia wyższych temperatur. Przez ekstrakcję wrzącym benzenem pod ciśnieniem normalnym w aparacie Soxhleta udaje się rozpuścić przeciętnie od 8 do 22,5% torfu oraz do 15% węgla brunatnego. W podobnych warunkach rozpuszczalność węgla kamiennego wynosi tylko 0,5—1%. Choć rozpuszczalność paliw zależy od natury rozpuszczalnika i stosując np. do ekstrakcji węgla kamiennego mieszaninę benzenu z etanolem, możemy zwiększyć wydajność ekstraktu do ok. 3%, to jednak rozpuszczalność ta pozostaje stale znacznie niższa od rozpuszczalności węgla brunatnego. Stosując mieszaninę benzen-etanol można wyizolować do 20% substancji węgla brunatnego, jeśli chodzi o surowce przeciętnie występujące w zagłębiach europejskich.

Natura poszczególnych węgli humusowych, wynikająca ze stopnia ich uwęglenia i stopnia polimeryzacji związków wchodzących w ich skład wywiera swój wpływ również na podatność tych węgli do uwodornienia pod ciśnieniem, szczególnie w pierwszej fazie hydrogenizacji zwanej błotną, gdzie zachodzi właśnie proces „rozpuszczania“ węgla. Proces uwodornienia starszych węgli kamiennych w tej fazie przebiega wolno w ciśnieniach rzędu 200—300

*) Referowano w P.T.Chem. w 1948 r. oraz na Zjeździe Naukowym Górników i Hutników w Krakowie 3.VI.1950 r.

atm., dopiero po zastosowaniu ciśnienia ok. 700 atm. odbywa się już z szybkością w warunkach technicznych dostateczną. Należy przypuścić, że uwodornienie węgla kamiennych

chudych wymagałoby użycia ciśnień przekraczających 1000 atm. Stopień uwęglenia poszczególnych węgli kopalnych wynika z danych analizy elementarnej, które podajemy poniżej.

Przeciętny skład elementarny paliw.

Nazwa paliwa	Zawartość w procentach				H na 100C	O na 100C
	C	H	O	N		
Torf	58	5,5	34,5	2,0	9,5	59,5
Węgiel brunatny	70	5,0	24	do 0,8	7,1	34,3
Węgiel kamienny	82	5,0	12	do 0,8	6,1	14,6
Antracyt	95	2,5	2,5	ślady	2,6	2,6

Zawartość pierwiastków w badanych próbach poszczególnych rodzajów paliw nie ulega zmianie tak raptownej jak na przytoczonej tabeli, w której uwzględniono tylko średnie wartości liczbowe. W warunkach rzeczywistych zawartości procentowe zmieniają się oczywiście w sposób ciągły poczynając od paliw młodszych aż do najstarszych antracytów. Zależności między zawartością C, H i O w badanych paliwach układane są zazwyczaj w formie wykresów, które obejmują większą liczbę prób paliw wszystkich rodzajów, przy czym w tych warunkach otrzymuje się dla rozpatrywanego szeregu paliw nieprzerwane „pasmo” węgli. Na podstawie tych danych statystycznych można przyjąć, że zawartość C dla węgla brunatnych leży w granicach od 60 do 75%, zawartość wodoru od 5—6%, tlenu — od 15 do 30%. Jeden ze zbędnych w tut. Zakładzie węgla brunatnych polskich w formie brykietu ¹⁾ wykazał następujący skład elementarny:

C — 65,88%
H — 5,65%
O — 26,71%
N — 0,57%
S — 1,19%

Wydobyty w stanie surowym węgiel brunatny odznacza się dużą zawartością wody sięgającą 60%. W węglach polskich najwyższa stwierdzona przez nas zawartość wody całkowitej wynosi 54,9%. Zawartość wilgoci hygroskopijnej waha się od 10 do 25%, w naszych

węglach od 10 do 20%, tymczasem w węglu kamiennym jest ona rzędu 5—7%.

Sucha substancja węgla brunatnego składa się z bitumin, kwasów huminowych, składników organicznych nierozpuszczalnych w zwykłych rozpuszczalnikach (węgiel resztowy) oraz związków nieorganicznych. Bituminy są charakteryzowane rozmaicie przez różnych autorów. Wydaje się, że najwłaściwiej jest definiować bituminy jako mieszaninę związków organicznych węgla kopalnego, rozpuszczalnych we wrzącym benzenie i innych obojętnych rozpuszczalnikach organicznych. Jakość i ilość bitumin otrzymywanych z węgla brunatnego zależna jest przede wszystkim od rodzaju węgla, natury rozpuszczalnika oraz warunków ekstrakcji. Wydzielone z węgla bituminy, znane pod nazwą surowego wosku montanowego, stanowią po oczyszczeniu dosyć poważny produkt handlowy. Produkcja wosku na dużą skalę ma miejsce w Niemczech, inne kraje w tej liczbie ZSRR i Stany Zjednoczone A. P. również rozwijają tę produkcję w oparciu o miejscowy surowiec, przy czym brane są pod uwagę obok węgla brunatnego torf i węgle tzw. subbitumiczne. Ostatnio w Ameryce poddano badaniu węgle brunatne pochodzące ze stanów Arkansas, California, Montana, North Dakota, Texas i Washington oraz tzw. węgle subbitumiczne ze stanów Wyoming, Colorado, Montana i Oregon.²⁾ Najwyższą wydajność bitumin uzyskano z węgli pochodzących z różnych obszarów położonych w Arkansas i California. Przy ek-

strakcji mieszaniną benzen-etanol w stosunku 8:2 otrzymano z węgla Arkansas wydajność bitumin do 16%, natomiast z węgla California do 21%, licząc na substancję powietrznie suchą.

Należy wspomnieć, że bituminy odgrywają poważną rolę w procesie termicznej przeróbki węgla kopalnych. Bituminy są głównym surowcem, z którego powstaje smoła wytłевна w procesie półkoksowania prowadzonym w temperaturze poniżej 600°C. Wydajność smoły wynosi 70—85% licząc na bituminy zawarte w węglu. Proces stosunkowo łagodnej destrukcji substancji organicznej węgla, jakim jest wytłewanie, działa zachowawczo na powstające pierwotne składniki smoły. W wyniku wytłewania otrzymuje się głównie związki alifatyczne w przeciwieństwie do wysoko-temperaturowego procesu koksowania, który daje w przewodzie połączenia aromatyczne.

Według panującego w nauce poglądu proces tworzenia się koksu kawałkowego w trakcie koksowania, dokładnie w okresie plastyczności węgla, też związany jest z obecnością w węglu bitumin. Występowanie stanu plastyczności rozciąga się na trzy kolejno następujące po sobie okresy. W każdym z tych okresów zachodzą pewne specyficzne przemiany substancji węglowej. W okresie początkowym zachodzi topienie się składnika topliwego, składnik ten rozlewa się i rozprasza nietopliwą resztę substancji węglowej. W drugim okresie następuje wydymanie się węgla, podczas którego zachodzi rozkład bitumin połączony z wydzieleniem gazów. W końcowej fazie ciasto plastyczne ulega zestaleniu tworząc koks. Z tej hipotezy, która od dłuższego czasu jest miarodajna w chemii węgla, można by wyciągnąć wniosek, że zdolność do koksowania występować może tylko u węgla posiadających pewną ilość składnika topliwego — bitumin. Temu jednak przeczą dane doświadczalne. Wystarczy wskazać na to, że węgle brunatne mimo zawartości bitumin są na ogół węglami niekoksującymi lub słabo koksującymi. Ponad to wiadomo, że niektóre węgle koksujące, po utracie wyekstrahowanych bitumin nie pozbywają się zdolności koksowania. Okoliczności te zmuszają do rewizji dotychczasowych poglądów na istotę procesu koksowania. Chemia węgla obecnie zajmuje się tym zagadnieniem. Na podstawie badań wykonanych w ostatnich latach oraz koncepcji nie-

których badaczy, można wysnuć przypuszczenie, że tworzenie się koksu jest wynikiem deformacji elementów mikrostruktury węgla pod wpływem ogrzewania. Deformacja ta dotyczy przede wszystkim zablokowanych por występujących w węglu koksującym i jest bezpośrednią przyczyną zjawiska wydymania. W świetle tej teorii rola bitumin w procesie koksowania przynajmniej tych, które udaje się normalnie wyekstrahować z węgla, staje się raczej drugorzędną. Chociaż udział bitumin w tworzeniu koksu kawałkowego nie może być wykluczony, jednak obecność ich w węglu nie wydaje się być warunkiem zasadniczym dla utworzenia koksu, co wynika zresztą z danych doświadczalnych.

Bituminy wydzielone z węgla brunatnego są mieszaniną związków chemicznych o bardzo urozmaiconym składzie. Z grubsza w substancji bitumicznej rozróżniamy następujące części składowe: woski, żywice i asfalty. Woski składają się ze związków alifatycznych, tymczasem w żywicach występują głównie połączenia cykliczne zarówno naftenowe jak i aromatyczne. Zasadniczą część składową wosku stanowią estry kwasów tłuszczowych i alkoholi o dosyć dużej cząsteczce, a więc np. ester kwasu montanowego i alkoholu mirycylowego, alkoholu cerylowego i innych. Oprócz estrów znaleziono w wosku wolne kwasy: montanowy obok kwasu karbocerynowego oraz małe ilości oksykwasów. W miarę uwęglania paliwa związki tlenowe zawarte w wosku tracą tlen i przechodzą w węglowodory, na skutek czego w węglu kamiennym szczególnie starym nie stwierdza się na ogół obecności wosku. Żywice są mieszaniną związków aromatycznych, terpenów i naftenów, stwierdzono w nich obecność guajakolu, pochodnych retenu, kwas pinoabietynowy itp. Bituminy zawierają ponadto połączenia typu steryn. Występujące w bituminach asfalty definiuje się jako frakcję bitumin nierozpuszczalną w gorącym eterze naftowym wolnym od związków aromatycznych. Wzajemny stosunek ilościowy dwóch głównych składników bitumin: wosków i żywicy jest zmienny w poszczególnych rodzajach bitumin. Stosunek ten jest zależny od rodzaju paliwa wyjściowego i od warunków ekstrakcji. Stwierdzone to zostało przez autorów niemieckich oraz w naszych pracach prowadzonych od roku

1947 nad polskimi węglami brunatnymi. W tablicy I podano wydajność bitumin i czystego wosku dla węgla brunatnych różnego pochodzenia. Pomiary dotyczą próbek pobranych w 1949 r.⁴⁾

Tablica I.

Wydajność bitumin i czystego wosku z próbek węgla brunatnego różnego pochodzenia. Ekstrakcję bitumin ich rozdział przeprowadzono mieszaniną benzen – etanol w stosunku 7 : 3.

Próbka węgla z kopalni N	Wydajność bitumin w %% na subst. bezwodną węgla	Wydajność wosku w %% w przeliczeniu na:	
		subst. bitum.	węgiel bezwodny
1	9,25	38,80	3,59
2	6,73	31,67	2,13
3	13,16	30,04	3,95
4	11,83	15,96	1,89
5	8,91	17,90	1,59
6	8,26	21,38	1,76

Wydajności wymienionych produktów z tego samego węgla zmieniają się w zależności od natury rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji, co uwidacznia tablica II³⁾.

Tablica II.

Wydajność bitumin i wosku z węgla brunatnego (1947 r.) w zależności od natury rozpuszczalnika. Podane w tabeli mieszaniny rozpuszczalników użyto na gorąco do ekstrakcji bitumin, na zimno zaś do wydzielania wosku z bitumin.

Próba węgla	Rozpuszczalnik	Bituminy		Zawar- tość wos- ku w % na sub- stancję bitumicz- ną
		nr	wydajność % na węgiel pow. suchy	
B	100% etanol	2	3,14	57,46
	50% et. + 50% benzen	3	7,67	41,37
	40% et. + 60% benzen	4	8,18	40,64
	30% et. + 70% benzen	5	8,73	39,75
	20% et. + 80% benzen	6	8,49	43,01
	10% et. + 90% benzen	7	8,11	42,74
	100% benzen	8	7,60	39,41

Przemysłowo ekstrakcję bitumin z węgla przeprowadza się przeważnie mieszaniną benzenu i etanolu. Mieszanina ta stosowana jest w Niemczech, przy czym skład jej wynosi 80% benzenu i 20% etanolu. Proces jest prowadzony w aparaturze typu Soxhlet'a. Po rozpuszczeniu bitumin, trwającym od trzech do sześciu godzin, ekstrakt odparowuje się do suchości, odpędzony rozpuszczalnik wraca do produkcji. Otrzymana masa jest tzw. surowym

woskiem montanowym. Jej skład wg raportów alianckich przedstawia się w przybliżeniu następująco:

- 1) 70% wosku zbliżonego do wosku Car-nauba o liczbie kwasowej 35—40.
- 2) 15% żywic podobnych do kalafonii o liczbie kwasowej — 150. Żywice te są łatwo rozpuszczalne na zimno w mieszaninie 80% benzenu 20% etanolu.

oraz

- 3) 15% asfaltu.

Celem wydzielania żywic z surowego wosku proszkuje się go i wytrawia na zimno tym samym rozpuszczalnikiem, który był użyty do ekstrakcji surowego wosku. Żywice narazie nie znalazły zastosowania, były czynione próby ich uwodornienia, lecz otrzymane produkty nie przedstawiały wartości handlowej. Wosk handlowy, otrzymany po usunięciu żywic (tzw. wosk montanowy ekstrahowany) ma punkt topnienia 83—85°C i zawiera jeszcze ok. 5% żywic.

Wg badań S c h n e i d e r a czysty wosk posiada punkt topnienia 80°C, liczbę kwasową 23, liczbę zmydlania 95, ciepło spalania 9.896 kcal. Analiza elementarna: C — 79,6%, H — 12,7%, O — 6,9%, S — 0,8%, popiół — 0,6%.

Badania dotyczące działania na węgiel brunatny rozpuszczalników innych niż benzol albo mieszanina benzol-alkohol, były przeprowadzone prawdopodobnie tylko na skalę laboratoryjną wzgl. półtechniczną. Stwierdzono, że działanie rozpuszczalników jest dosyć różne. Między innymi zbadano działanie: toluolu, oleju antracenowego, eteru, acetonu, fenolu, siarczku węgla, dwutlenku siarki, chloroformu, czterochloru węgla, aniliny, pirydyny, chinoliny, tetraliny i inn. Ekstrakcje niskowrzącymi rozpuszczalnikami jak chloroform, aceton powodują wydzielanie tylko części tych substancji, które są wyekstrahowywane mieszaniną benzenu i etanolu. Z roztworów pirydyny nie udało się ciał rozpuszczonych odzyskać w formie pierwotnej. Doświadczenia przeprowadzone nad zachowaniem się węgla wobec różnych rozpuszczalników doprowadziły do ustalenia pewnej reguły, mianowicie, że ilość substancji wyekstrahowanej z danego węgla rośnie wraz ze wzrostem temperatury wrzenia danego rozpuszczalnika. J o s t e s i S i e b e r t⁵⁾ przeprowadzili gruntowne studia do-

tyczące wpływu czasu ekstrakcji, temperatury oraz rodzaju rozpuszczalnika na wydajność ekstraktu i naturę chemiczną produktów ekstrahowanych. Autorzy ci dzielą proces ekstrakcji na cztery okresy:

- 1) Penetracja rozpuszczalnika w głąb substancji węglowej.
- 2) Rozluźnienie wiązań molekularnych substancji węgla.
- 3) Depolimeryzacja ciężkich agregatów cząsteczkowych.
- 4) Dyfuzja ciał ekstrahowanych do rozpuszczalnika.

Jak wynika z przeprowadzonych badań obok fizycznego zjawiska rozpuszczania zachodzić może szczególnie w temperaturze podwyższonej reakcja chemiczna a ponadto i rozkład termiczny. Na przykład takie rozpuszczalniki jak pirydyna, anilina, chinolina reagować mogą z kwasami huminowymi. Rozpuszczaniu mogą podlegać zarówno pierwotne związki zawarte w węglu, jak i produkty reakcji chemicznej oraz dekompozycji termicznej. Całość procesu prowadzonego w podwyższonej temperaturze daje w rezultacie zwiększoną wydajność ciał wyekstrahowanych, na które składają się nie tylko bituminy, ale i inne składniki węgla, przede wszystkim kwasy huminowe.

Fischer i współpracownicy ekstrahując węgiel brunatny w temperaturze podwyższonej pod ciśnieniem otrzymali znaczne zwiększenie ekstraktu. Otrzymane w ten sposób bituminy Fischer nazwał bituminami **B** w odróżnieniu od bitumin **A** otrzymywanych przez normalną ekstrakcję benzolową.

Steier uzyskał z węgla brunatnego Riebeck przez ekstrakcję bezciśnieniową benzenem 14,2% bitumin, natomiast pod ciśnieniem w temp. 250—260°C już ok. 25% bitumin.

W procesie ciśnieniowej ekstrakcji z pewnością przechodzą do roztworu obok bitumin substancje wchodzące w skład części humusowej węgla. Pewnego rodzaju zwrotnym punktem w dziedzinie ekstrakcji węgla był fakt stwierdzony przez Berl'a i Schmid't'a, Novak'a i Hubaczka oraz innych autorów, że produkty uwodornienia naftalenu — tetralina i dekalina są specjalnie dobrymi rozpuszczalnikami substancji węglowej. Novak i Hubaczek używając tetraliny uzyskali wydajność ekstraktu 24 — 26% licząc na sub-

stancję bezwodną i bezpopiołową. Czas ekstrakcji wynosił 8 godz., temp. 300°C. Działanie tetraliny sprowadza się głównie do tego, że jest ona dobrym przenośnikiem wodoru. Współdziałanie węgla z tetraliną powoduje dehydrogenizację tej ostatniej do naftalenu i uwodornienie substancji węgla. Prace z tetraliną miały duże znaczenie dla rozwoju technologii materiałów pędnych. Z tych prac zrodziły się metody Pot't'a i Broch'a oraz inne. Wg informacji z literatury metody te pozwalają przeprowadzić ok. 90% substancji organicznej węgla do roztworu; po odpędzeniu rozpuszczalnika otrzymuje się produkt, który w łatwy sposób przez łagodne uwodornienie można przeprowadzić w oleje i benzynę. Substancja węglowa wyekstrahowana tetraliną wzgl. mieszaniną tetraliny z fenolem odznacza się niską zawartością popiołu i na skutek tego może służyć jako surowiec do wyrobu elektrod węglowych.

Ciekawe dane są zawarte w wynikach prac rosyjskich i amerykańskich nad rozpuszczaniem zarówno węgla brunatnego jak i kamiennego. Według twierdzenia Rapoporta⁶⁾ można przeprowadzić do roztworu znaczną część substancji organicznej węgla pod warunkiem, że się dobiera odpowiedni rozpuszczalnik, który ma własności chemiczne zbliżone do własności substancji węglowej, przy czym ekstrakcja winna przebiegać w temperaturze niższej od temperatury rozkładu reszty węglowej. Węgłe brunatne rozpuszczają się łatwiej i z większą wydajnością niż kamienne, które zawierają trudno rozpuszczalne ciała makrocząsteczkowe. Na podstawie badań Kuzniecowa, Nesterenko, Rapoporta i Sudziłowskiej oraz Diakowej można stwierdzić, że: 1) zarodniki, żywice i asfalt rozpuszczają się prawie całkowicie w tetralinie, bo 97 — 99%, 2) dla różnych paliw w zależności od ciał wyjściowych, które brały udział w utworzeniu tych paliw, warunków powstawania i stopnia uwęglenia paliw, temperatura optymalna rozpuszczania waha się ok. 400°C. 3) Mieszanina tetraliny, fenolu i naftalenu w stosunku 1 : 1 : 1 odznacza się najlepszą zdolnością rozpuszczającą. 4) W miarę przejścia od spropeli poprzez mieszane utwory aż do węgla humusowych rozpuszczalność ulega zmniejszeniu. Rozpuszczalność w tetralinie węgla gazowego (II klasa wg Grünera) wynosi

69,9%, węgla chudego tylko 12%, a prawie czystego grafitu 0,6%.

W oleju antracenowym węgle Zagłębia Donieckiego rozpuszczały się bardzo dobrze: gazowy — 89,8%, nawet węgle chude dawały wydajność 22,7%. D i a k o w a oznaczyła rozpuszczalność poszczególnych składników petrograficznych w tetralinie w temp. 400°C. Najlepszą rozpuszczalnością odznacza się witryt, potem klaryt — 41,5%, następnie duryt — 25,8%, fuzyt rozpuszcza się słabo. Wg danych amerykańskich (Bureau of Mines) bardzo dobrymi rozpuszczalnikami są: 1, 2, 3, 4 — tetra — hydro — 5-hydroksynaftalen i o-cykloheksylofenol. Rozpuszczalniki te mają być wydajniejsze od tetraliny.

Przechodząc do wosku montanowego należy stwierdzić, że ekstrahowany wosk może być dalej rafinowany i może służyć jako surowiec do otrzymania wosków specjalnych i innych produktów. Sprawą ważną jest usunięcie substancji barwnych surowego wosku. Substancjami barwnymi są tu oksykwasy, zawierające siarkę, żywice oraz mechanicznie domieszany pył węglowy. W swoim czasie bielono wosk montanowy przez destylację z parą wodną przegrzaną do 250°C. Na tej drodze otrzymuje się produkty stosunkowo jasne, lecz już znacznie rozłożone. Na skutek termicznego rozkładu wysokocząsteczkowych kwasów powstaje pokaźna ilość parafin i olefin, wolny kwas montanowy, ketony (montanon) oraz alkohole jako produkt zmydlenia estrów. Z powodu tych przemian otrzymuje się małą wydajność produktu końcowego, który w dodatku posiada

ujemne cechy np. niski punkt topnienia (mięknienia), co wpływa na zmniejszenie jego wartości handlowej. Nie brakło w przeszłości i innych propozycji i prób rafinacji: działanie ozonu (F i s c h e r i T r o p s c h), roztworu chlorku cynku (F i n s t e r l e), kwasu azotowego, odbarwianie adsorbentami stałymi, selektywna ekstrakcja itd. W praktyce przyjęła się metoda, opatentowana przez I. G. Farbenindustrie, w której działa się na wosk ekstrahowany stężonym roztworem kwasu chromowego w obecności kwasu octowego względnie kwasu siarkowego. Kwas chromowy redukuje się do $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, po czym związki chromu regenerują się elektrolitycznie. Otrzymany z rafinacji wosk jest koloru słabo żółtego o punkcie t. ok. 83°C, l. jodowa O, l. kwasowa 145 — 150. Wosk ten składa się z mieszaniny kwasów tłuszczowych od C_{26} do C_{30} . W G e r s t h o f f e n proces prowadzony był z kwasem chromowym w mieszaninie z H_2SO_4 , (1 cz. CrO_3 + 3 — 4 cz. H_2SO_4). Otrzymywano tam miesięcznie 250 ton, w Oppau 40—60 ton produktu, który wg raportu alianckiego nazywano I. G. Wosk S. Fabryka w Oppau nie regenerowała zredukowanych związków chromu, lecz przerabiała je na alun chromowy.

I. G. Wosk S używany był do fabrykacji świec, sole sodowe służyły do wyrobu smarów, ponadto wosk ten jest ważnym produktem wyjściowym do wyrobu dalszych wosków specjalnych, których I. G. wypuszczała na rynek aż 17 wg stanu z roku 1942. Niektóre z nich podano w poniższym zestawieniu.

Własności niektórych wosków I. G. specjalnych.

Wosk I. G.	O	OP	E	S	BJ niebielony	BJ bielony	N	CR
p. t. °C	105-108	105-108	80-83	80-84	75-77	75-77	66-77	80-83
L. kw.	10-15	10-15	15-20	142-152	10-20	50-60	75-80	30-83
L. zmydl.	123-138	123-138	155-175	170-185	150-170	175-195	150-160	115-130
L. estr.	110-125	110-125	140-155	25-35	130-150	125-135	75-85	85-100
Niezmydl. %	7-10	7-10	7-10	8-10	ca. 22	ca. 22	15-17	12-15
C. wł.	1,03-1,04	1,03-1,04	1,01-1,02	1,01-1,02	0,98	0,98	0,96-0,97	1,0-1,01

Przechodząc do spraw związanych z krajowym węglem brunatnym i badaniami w tej dziedzinie Zakładu Technologii Chemicznej U.P. należy zaznaczyć, że w badaniach tych posługiwaliśmy się próbkami węgla nadesłanymi przez poszczególne kopalnie, w nielicznych tylko przypadkach użyto próbek pobranych na miejscu przez pracowników naukowych naszego Zakładu. Poza tym materiał pochodzący z wierceń próbnych na nowych terenach był nam całkowicie niedostępny. Przeto wyniki badań naszych mają charakter orientacyjny jeśli chodzi o penetrację całości naszych złóż krajowych. Przeprowadzone badania dowiodły w każdym razie, że o ile węgiel brunatny krajowy jako surowiec energetyczny wydaje się być naogół dosyć jednolitym, o tyle pod względem zawartości bitumin i przydatności do przerobu na drodze chemicznej mamy typy węgla bardzo różnorakie. Jest to zrozumiałe, jeśli uwzględnić, że zawartość bitumin w węglu jest wynikiem określonych własności surowca roślinnego, z którego węgiel powstał oraz innych czynników natury geologicznej. Zawartość bitumin zmieniać się może i to w dosyć szerokich granicach dla węgla pochodzącego nawet z tej samej kopalni (tabl. IV).

Tablica IV.

Zawartość bitumin w krajowych węglach brunatnych z różnych kopalń.

Ekstrakcja mieszaniną: 70% benzenu i 30% etanolu.

Kopalnia	Zawartość bitumin w % na subst. bezwodną w poszczeg. próbkach:			
	I	II	III	IV
Nr 1	9,25	9,41	—	—
„ 2	6,73	7,09	—	—
„ 3	7,55	13,15	—	—
„ 4	6,82	6,91	8,00	11,8
„ 5	4,74	8,26	8,91	—

Dane tablicy IV wykazując wahania zawartości bitumin, mówią jednocześnie o stosunkowo niezbyt wysokiej zawartości bitumin w zbadanych przez nas próbkach. Nie jest wykluczone, a raczej prawdopodobne, że w pokładach na naszych ziemiach znajdują się warstwy zawierające więcej bitumin, co wypływa chociażby z faktu, że daleko idącą niejednorodność pokładów pod względem zawartości bitumin

można uznać za pewnego rodzaju regułę. Nie wykluczone, że wahania in plus mogą być nawet znaczne 7)

Dla oceny węgla brunatnego pod względem przydatności do otrzymania wosków należy wziąć pod uwagę przede wszystkim zawartość czystego wosku w bituminach oraz własności tegoż wosku (tabl. V).

Tablica V.

Wyniki badania bitumin otrzymanych z krajowych węgli brunatnych. (Zestawiono minimalne i maksymalne wartości liczbowe pochodzące z badania różnych prób).

Próbka węgla Kopalnia	Skład bitumin		Temp. topn. °C
	wosk %	żywice %	
Nr 1	38,8 — 39,7	59,6 — 61,3	75 — 80
„ 2	13,1 — 31,0	67,2 — 87,0	79 — 83
„ 3	12,7 — 30,1	69,1 — 87,3	80 — 85
„ 4	12,5 — 16,0	83,1 — 87	78 — 91
„ 5	17,9 — 24,2	75,8 — 80,8	78 — 80

Na podstawie wyników zawartych w tablicy V można stwierdzić, że skład surowego wosku w zbadanych próbkach najkorzystniej przedstawia się dla węgla z kopalni nr 1, gdzie zawartość czystego wosku, tj. części nierozpuszczalnej na zimno w mieszaninie benzenu i alkoholu, dochodzi do 40%. W innych próbkach zawartość czystego wosku jest mniejsza, a często nawet znacznie mniejsza. Co prawda jeśli uwzględnić obok tego wydajność samych bitumin, to zawartość wosku w przeliczeniu na surowiec węglowy będzie się przedstawiała dla niektórych węgli do pewnego stopnia korzystniej, jednak nie zmieni to zbyt ogólnego obrazu. Ten przegląd nie oznacza bynajmniej, iż nasze instytucje badawcze nie mają zajmować się dalej sprawą otrzymania wosków z węgla brunatnego. Mam wrażenie, że poza wyzyskaniem innych możliwości, prowadzone prace będą kontynuowane głównie w kierunku znalezienia poważniejszych złóż o maksymalnej zawartości bitumin, a przede wszystkim możliwie największej zawartości czystego wosku, który jak dotychczas jest produktem nie dającym się ściśle i całkowicie naśladować przez syntezę — przynajmniej w pewnych dziedzinach stosowania.

Literatura

1. W. Kuczyński i St. Bączyk. Prace Komisji Mat. — Przyr. Poznańskiego Towarzystwa Przyjaciół Nauki t. VI. zes. 6 (1950)
2. W. H. Ode i W. A. Selvig. Ind. Eng. Chem. 42, 131 (1950).
3. W. Kuczyński i J. Gilewicz. Przegląd Chemiczny VI, 7 (1948)
4. W. Kuczyński i A. Dembowski, wyniki nieopublikowane, 1950
5. H. H. Lowry, editor: „Chemistry of Coal Utilization“, New York
6. I. B. Rapoport. Iskutwiennoje i židkoje topliwo, cz. I. Moskwa - Leningrad 1949
7. J. Zwierzycki. Węgiel brunatny w Zachodniej Polsce. Geologia złóż węgla brunatnego. Katowice 1949.

Woski syntetyczne

J. Oblój

Klasyfikacja i charakterystyka wosków syntetycznych z podaniem ich własności i zestawieniem porównawczym własności wosków naturalnych i sztucznych. Obszerniej omówiono syntetyczne woski produkowane w kraju z podaniem sugestii możliwości rozszerzenia asortymentu tej produkcji i podkreśleniem znaczenia krajowej wytwórczości wosków syntetycznych w celu uniezależnienia się od importu.

Рассмотрена классификация и характеристика синтетических восков и описаны сравнительные свойства естественных и искусственных восков. Более подробно изложена польская продукция синтетических восков и намечены возможности расширения их ассортимента. Подчеркнуто значение этой продукции для избежания импорта.

The classification and characteristics of synthetic waxes, their properties and the comparison of natural and synthetic waxes are discussed. More attention is given to the synthetic waxes produced in Poland. The possibility of an increase of assortment of home wax industry and the economic importance of this industry are underlined.

Dziedzina wosków jest jedną z tych, w których do niedawna byliśmy skazani niemal wyłącznie na import. Woski, produkty stosowane w całym szeregu przemysłów, spróbowaliśmy w różnorodnym asortymencie z zagranicy, a w okresie przed 1939 r. importowaliśmy między innymi szlachetne ich gatunki (np. cerezyny) wytwarzane zagranicą z eksportowanych przez nas gatunków surowych (nierafinowanego ozokerytu). W okresie powojennym przemysł nasz rozwijający się z ogromną dynamiką zmienił już znacznie sytuację na tym odcinku.

Syntetyczne woski produkowane w kraju wypierają stopniowo woski importowane z przemysłu past, materiałów biurowych, papierniczego, kablowego, włókienniczego i innych, a krajowy „woskol“ zyskał sobie już obywatelstwo w przemyśle elektrotechnicznym i czynione są próby zastosowania go w innych gałęziach przemysłu.

Dalsze prace badawcze prowadzone obecnie w dziedzinie wosków syntetycznych pozwolą na całkowite uniezależnienie się od importu.

Handlowa wartość produktów woskowych uzależniona jest w głównej mierze od ich fizycz-

nych własności takich jak: temperatura topnienia, twardość, połysk, struktura, barwa, wiązanie rozpuszczalnika itp., skutkiem czego pojęcie wosku zostało w praktyce rozszerzone na produkty podobne pod względem własności fizycznych do wosków naturalnych i mogące zastąpić je w odpowiedniej gałęzi przemysłu. Obok typowych wosków takich jak pszczelny, czy kar-nauba mianem tym określamy także ozokeryt nie zawierający wogóle estrów, I. G. wosk „Z“ o charakterze węglowodorowym i liczbie zmydlenia równej O, wosk Lanetta będący mieszaniną alkoholu cetylowego i stearylowego, I. G. wosk „Y“ stanowiący polimer oktadecylowego eteru alkoholu winylowego i inne produkty zbliżone pod względem własności i zastosowania do wosków naturalnych, ale niekoniecznie o podobnym składzie chemicznym. Klasyfikując woski użytkowane dzisiaj w różnych przemysłach wg ich pochodzenia możemy podzielić je na dwie grupy:

- I. woski naturalne
- II. woski syntetyczne

Te ostatnie są otrzymywane przez bezpośrednią syntezę z prostszych elementów, lub na drodze daleko idącej przeróbki wosków natu-

ralnych, w wyniku której zostaje zmieniony skład i własności produktu wyjściowego.

W przemysłowej praktyce, szczególnie w fabrykach past, dzieli się woski wg ich własności, a nie pochodzenia, na a) woski twarde, których przedstawicielem jest karnauba i woski miękkie, których przedstawicielem jest wosk pszczeli. Własności obu tych typów stanowią wzór dla wosków otrzymywanych na drodze syntetycznej.

I. WOSKI NATURALNE

W grupie naturalnych wosków można wyodrębnić:

A. woski ziemne — ozokeryt, cerezyna, montanowy, utah i inne.

B. woski roślinne — karnauba, kandelilla, esparto, japoński, jajoba i inne.

C. woski insektowe — pszczelny, chiński, ghedda, szelak.

D. woski pochodzenia zwierzęcego — lanolina, spermaceti i inne.

W kraju z wosków naturalnych posiadamy wosk pszczelny oraz lanolinę.

Wosk pszczelny — jest obok cerezyn i karnauby najpowszechniej znanym i stosowanym woskiem naturalnym. Jest wytwarzany przez pszczoły z gatunku *Apis Mellifica*. Składa się w ca 72% z estrów, przeważnie estru alkoholu mirycylowego (C_{30}) i sitosterolu z kwasem palmitynowym, w ca 13% z wolnych kwasów tłuszczowych C_{25} – C_{31} , zawiera do 13% węglowodorów (C_{19} — C_{21}) i nieco laktonów. Stanowi typ wosku miękkiego, jest plastyczny i daje się ciągnąć już w temperaturze 35°C . Obraz mikroskopowy wykazuje coraz mniejsze kryształy w szeregu: parafina łuskowa — wosk pszczelny — parafina mikrokryształiczna — wosk karnauba.

Żółty wosk pszczelny wyrabiany jest przez działanie promieni słonecznych, względnie przy zastosowaniu środków chemicznych, jak nadtlarki alkaliów, woda utleniona oraz związki powierzchniowo czynne: ziemie odbarwiające, węgiel aktywny i inne. Rafinacja wosku surowego może być prowadzona kilkustopniowo, np: w pierwszym rzędzie pozbawia się wosk zanieczyszczeń przez stopienie we wrzącej wodzie zakwaszonej kwasem siarkowym, następnie traktuje się go tlenkiem cynku (0,5% wag) i wodą utlenioną (2,5% wag) mieszając w tempera-

turze ca 85°C przez kilka godzin. Wreszcie podaje się wosk działaniu wodnego roztworu nadtlarki sodu (ok. 5% wag.) w temperaturze 85°C ., ochładza mieszaninę, zobojętnia kwasem siarkowym, dekantuje i przemywa zakwaszoną wodą. Otrzymany produkt jest biały i posiada nieco niższą liczbę kwasową od wyjściowego. Wosk pszczelny jest szeroko stosowany przy wyrobie kosmetyków, maści, w przemyśle papierniczym — np. do impregnacji papierów służących do opakowania artykułów spożywczych, do wyrobu kredek i farb, past, świec, w modelarstwie i innych gałęziach przemysłu. Lanolinę otrzymuje się z wełny owczej przez mycie przy pomocy roztworów mydła, lub ekstrakcję benzyną. Składa się ona głównie z estrów (73%) kwasów mirycynowego i palmitynowego i oksykwasów z alkoholami tłuszczowymi C_{16} – C_{22} i cholesterolem oraz z wolnych alkoholi tłuszczowych (C_{26} – C_{30}) i cholesterolu. Z uwagi na miękką konsystencję i obojętny charakter jest stosowana przede wszystkim w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym.

Wobec braku wystarczających ilości i odpowiednich gatunków wosków naturalnych zagadnienie syntezy wosków jest w naszych warunkach zagadnieniem dużej wagi. Dla uwolnienia się od importu wosków koniecznych dla naszego przemysłu musimy szeroko rozpracować możliwości ich syntezy na bazie surowców krajowych i dać różnorodne produkty, które zastąpią twarde i miękkie gatunki importowane.

Z drugiej strony gałęzie przemysłu użytkujące woski powinny dążyć do oparcia produkcji na krajowych woskach syntetycznych, a nawet przedstawiać swoje receptury z importowanych wosków na krajowe.

II. WOSKI SYNTETYCZNE

Syntetyczne woski stanowią produkty pełnosyntetyczne lub otrzymywane są na drodze daleko posuniętej przeróbki wosków naturalnych względnie tłuszczów. Niektóre gatunki różnią się zupełnie składem chemicznym od wosków naturalnych a tylko zbliżone są do nich pod względem własności fizycznych. Są także bardziej zróżnicowane i można tu wyodrębnić szereg gatunków o specjalnie charakterystycznych własnościach, np. o wysokiej twardości i połysku, dużej zdolności emulgowania, wysokiej stałej dielektrycznej itp. Synteza wo-

sków, które mają skład chemiczny podobny do naturalnych opiera się na estryfikacji wysoko-drobinowych kwasów tłuszczowych przy pomocy alkoholi o długiej drobinie, wzgl. alkoholi wielowartościowych, albo na odpowiednio kierowanym utlenianiu parafiny o wysokiej temperaturze topnienia.

Biorąc za podstawę budowę chemiczną można podzielić woski syntetyczne na dwie grupy:

A. Syntetyczne woski estrowe

B. Syntetyczne woski nieestrowe.

Do wosków estrowych należy zaliczyć produkty podobne do wosków naturalnych pod względem własności fizycznych i w dużym stopniu chemicznych. Zawierają one estry kwasów tłuszczowych o wysokim ciężarze drobinowym i alkoholi tłuszczowych, względnie alkoholi wielowartościowych. Woski nieestrowe

to przeważnie produkty nie zmydlające się; różnią się one znacznie składem chemicznym od wosków naturalnych, ale podobne są do nich pod względem własności fizycznych i przemysłowego zastosowania.

A. SYNTETYCZNE WOSKI ESTROWE

Wśród przedstawicieli tej grupy znane są ogólnie woski produkcji I. G. Farbenindustrie pochodne wosku montanowego, otrzymywane z niego przez utlenianie mieszaniny chromowej i dalszą estryfikację, wytwarzane w gatunkach twardych i miękkich o wysokich wartościach przemysłowych. Należą tu: woski marki: S, L, E, EG, O, OP, Spezial, KP, KPS, CR, BJ, N, których ważniejsze własności zestawiono w tabeli I.

T A B E L A I.

I. G-Woski	S	L	E	EG	O	OP	Spezial	CR	BJ bielony	BJ niebielony	N
Własności											
temp. topn. °C	80-83	80-83	79-82		t. kropl. 102-106	Ubbel. 102-106	90-93	80-83	70-73	71-74	72-74
cięż. wł./20 °C	1,01-1,02	0,99-1,00	1,01-1,02	1,01-1,02	1,03-1,04	1,03-1,04	1,00	1,00-1,01	0,96	0,95	0,97
l. kwasowa	142-157	127-139	17-25	18-26	10-15	10-15	13-18	31-37	66-86	13-23	78-88
l. zmydlenia	160-175	155-170	158-178	158-173	111-133	110-132	95-110	115-130	163-183	140-160	152-164
l. estrowa	10-30	22-37	140-156	135-153	103-120	103-120	80-90	84-98	86-106	120-140	68-92
zawartość subst. niezmydl. %	7-10	7-10	5-8	5-8	5-8	5-8	20-22	13-16	21-24	12-25	16-19

Wymienione woski stanowią bardzo cenne gatunki syntetycznych wosków estrowych. Są wśród nich produkty nadające się specjalnie do dalszej przeróbki (wosk „S“, „L“), produkty których wysoka twardość, połysk i chłonność rozpuszczalnika posiadają specjalne znaczenie przy wyrobie past („OP“, „Spezial“ i inne), produkty zastępujące w przemyśle z powodzeniem wosk pszczelny (wosk „BI“) oraz inne posiadające duże znaczenie przy wytwarzaniu emulsji użytkowanych w całym szeregu przemysłów („N“, „PS“). Ta różnorodność gatunków przy równoczesnych wysokich wartościach użytkowych sprzyja skutecznej rywalizacji wosków syntetycznych z najlepszymi gatunkami wosków naturalnych.

Dotychczas zbadane polskie węgle brunatne z kaliskiego i kopalń Dolnego Śląska zawierają 5,6—9% bituminów, licząc na węgiel powierz-

chniowo suchy. Z najlepszych pod tym względem węgla uzyskać można, jak wynika z opublikowanych danych, wosk surowy o temperaturze topnienia 74—81°C, o wysokiej liczbie kwasowej (ca 90) i zawartości około 43% żywicy i innych substancji nierozpuszczalnych w mieszaninie 80 cz. benzenu + 20 cz. etanolu. Z drugiej strony rozbudowująca się synteza Fischer-Tropscha zapewnia dostawę wysoko-topliwej parafiny. Jest zrozumiałe, że w tych warunkach produkcję i dalsze prace nad otrzymaniem wosków syntetycznych oparto przede wszystkim o syntetyczną parafinę o wysokim punkcie topnienia. Najlepiej nadaje się do tych celów parafina twarda o temperaturze topnienia ca 100°C; jeśli używa się makroparafiny o punkcie topnienia 90—95°C, to wymagana jest jak najniższa zawartość frakcji wrzącej poniżej 450°C/760 mm Hg, a pozostałość po desty-

lacji powyżej 480°C (przy przeliczeniu na ciśnienie 760 mm Hg) winna wynosić nie mniej niż 70%. Własności tych wosków produkowanych na bazie makroparafiny w kraju i znanych na rynku jako w o s k i s y n t e t y c z n e „L“, „LC“, „T“, „WC“ zestawiono w tabeli II.

Wosk „LC“ ma podobne własności do wosku „L“ lecz nieco niższą liczbę kwasową, a kolor wosku pszczelnego. W o s k i s y n t e t y c z n e „L“ i „T“ posiadają udowę amorfna, wybitnie przeciwdziałają krystalizacji parafiny łuskowej w mieszkankach, odznaczają się własnościami adhezywnymi, dobrze wiążą rozpuszczalniki i ułatwiają mieszanie się wosków o różnym składzie chemicznym. Stosowane są do wyrobu past do butów i podłóg razem z parafiną i woskami twardymi, w przemyśle papierniczym przy wyrobie kalki i papierów powlekanych do materiałów biurowych, w przemyśle kablowym i innych. Wosk „L“ jako typ miękkiego wosku emulgującego winien znaleźć główne zastosowanie do wytwarzania emulsji w przemyśle włókienniczym do ożywania jedwabiu, do apretury tkanin jedwabnych i bawełnianych, do otrzymywania emulsji czyszczących (do metali) itp. Wosk „T“ jest nieco twardszy, posiada wyższą temperaturę mięknięcia i zawiera większą ilość substancji niezmylejących się, głównie wysokodrobinowych węglowodorów.

W o s k „WC“ cechuje znacznie wyższą twardość (choć nie dorównuje on jeszcze pod tym względem najlepszym woskom naturalnym i syntetycznym), lepszy połysk i przełom muszlowy. Zawartość metalicznych mydeł czyni go przydatnym do wyrobu past, szczególnie do past podłogowych, uodparnia bowiem film pastowy na mycie i usuwa zbyt ni poślizg. Dobre efekty daje zastosowanie wosku „WC“ do wyrobu past razem z surowym woskiem montanowym, który aczkolwiek daje dobry połysk, słabo wiąże rozpuszczalnik, a użyty do pasty w większych ilościach przy równoczesnym zbyt szybkim chłodzeniu powoduje matową powierzchnię pasty ze zmarszczkami i charakterystycznymi pasami, względnie ziarnistość i szybkie wysychanie. Dodatek wosku „WC“ pozwala uniknąć tych wad nawet przy znaczniejszej zawartości montany w paście.

Woski syntetyczne „L“, „T“ i „WC“, mimo że produkcja ich jest nowa w Polsce, zdobywają sobie łatwo należne im miejsce na rynku krajowym i zastępują już z powodzeniem w wielu gałęziach przemysłów importowane woski miękkie, emulgujące oraz inne naturalne i syntetyczne.

T A B E L A II.

Własności Nazwa wosku	barwa	c. wł./20° C	t. ktopl. °C Ubbelohde	penetracja	zawartość popiołu %	liczba kwas.	liczba zmydl.	zawartość subst. niezmydl.
Wosk syntetyczny „L”	jasno-żółta	0,920-0,930	85-88	78	< 0,01	34-38	56-65	70-75
„ „ „T”	„ „	0,900-0,910	90-93	64	< 0,01	19-21	36-40	
„ „ „WC”	żółto-brunatna	0,935-0,945	80-85	33	ok. 2	6-10	28-32	

Poza woskiem montanowym i wysokotopliwą parafiną surowcami dla produkcji syntetycznych wosków estrowych są także wolne k w a s y t ł u s z c z o w e w y s o k o d r o b i n o w e i oleje roślinne.

Monokarbonowe kwasy tłuszczowe (o ilości atomów węgla w drobinie powyżej C₁₆) estryfikowane alkoholami tłuszczowymi o wysokiej temperaturze topnienia lub wielowartościowymi alkoholami (glikolem etylenowym i butylenowym, d-sorbitolem, pentaerytrytolem) dają szereg gatunków wosków zmydlających się,

miękkich i twardych, stosowanych w przemyśle zamiast niektórych wosków naturalnych. Reakcję estryfikacji prowadzi się zwykle katalityczne wobec kwaśnego siarczanu potasu, glicerofosforanu sodu i in. w temperaturze 120 — 250°C, przy czym przepuszczanie przez reagującą masę CO₂ chroni reagenty przed utlenianiem powierzchniowym. E s t r y g l i k o l i i s o r b i t o l u z kwasami C₁₆—C₂₀ przedstawiają woski miękkie, łatwo się zmydlające i emulgujące, stosowane jako emulgatory w przemyśle papierniczym, włókienniczym,

Właściwości ważniejszych wosków naturalnych i syntetycznych

Nazwa wosku	Właściwości	c. własc. 15° C	temperatura		pene- tracja	liczba kwas.	liczba zmydl.	liczba estr.	liczba jod.	zawar- tość sub- stancji niezmydl.
			topn. °C	miękn. °C kr. sarn.						
Ozokeryt twardy (żółty)		ok. 0,950	ok. 75	ok. 65	13-32	0	0			100
Montanowy surowy		ok. 1,0	76-87	—	ok. 1	22-40	57-78	20-45	13-17	ok. 37
Montanowy bielony		—	70-85	—	9-10	64-93	67-95	ok. 8	—	
Karnauba		0,995-1,002	83-86	82	1	4-8	79-95	72-95	7-14	ok. 55
Kandelilla		0,982-0,997	ok. 70	67	1 1/2	9-20	46-67	37-47	13-23	65-74
Chiński		0,950-0,970	—	—	—	0,2-1,5	78-93	77-91,5	ok. 1,4	
Japoński		0,993-0,994	50,5-52	—	62	—	206-237	—	4,5-12,8	
Pszczelny (żółty)		0,959-0,964	63	62	65	18,7-24,3	88-96	72-78	2-11	48-56
Ghedda		0,9603	60,4-66,4	—	—	3,5-10,5	86-130	69-123	4,8-11,4	
Ourikuri		1,056	84,3	68	1	ok. 23	ok. 85,3	ok. 61,5	7,1	
Esparto		0,994- —	78	—	1 1/2	24	70	46	—	
Lanolina		0,904-0,919	36-42	—	—	0,5	82-107	81-106	15-47	48-52
Spermaceti		0,905-0,944	45-50	—	16	0-2	120-134,6	118-134	0-9,3	51-54
I. G. wosk „S”		1,01-1,02/20° C	80-83	—	1/2-1	142-157	160-175	10-30	—	7-10
„ „ „OP”		1,03-1,04/29° C	t. kropl. 102-106	—	1 1/4	10-15	110-132	103-120	5-8	5-8
„ „ „V”		0,93-0,99/20	50-52	—	—	0	0	0	—	100
„ „ „PS”		—	ok. 80	—	—	40-45	68-80	—	—	
„ „ „Z”		0,942	100-102	—	1	0	0	0	—	100
Wosk syntetyczny „L”		0,920-0,930	75-80	60-63	78	34-38	56-65	25-31	4,5	70-75
„ „ „T”		0,900-0,915	78-81	64-66	64	19-21	36-40	14-18		
Opalwax		0,992-0,994	80-87	—	2	2	175-185	ok. 180	2,5-8,5	
Wosk syntetyczny „WC”		0,935-0,940		66-69	32	6-10	28-32	ok. 23		
Dwustearynian glikolu		0,940/20° C	60-62			4	200-203		5	
Lanetta		—	ok. 50	—	—	0	0	0	—	
Woskol		1,56/20° C	ok. 84		ok. 7	0			—	
Nibren D-88		1,58/20	ok. 94			0				stała dielektryczna 4,9-5,0

n a t u r a l n e

s y n t e t y c z n e

w kosmetyce i farmaceutyce oraz jako zmięczacze. Typowymi emulgatorami są także woski składające się z wolnych kwasów tłuszczowych i alkoholi np. wosk „K a r a“ (produkcji czeskiej), woski stanowiące mieszaninę wolnych alkoholi tłuszczowych, np. „L a n e t t a“ i „mydła aminowe“ tłuszczowych kwasów.

E s t r y p e n t a e r y t r y t o l u, tzw. woski „p e n t a“ są stosowane jako namiastki wosku pszczelnego, a niektóre ich twarde gatunki zastępują karnaubę. Woski penta znajdują także zastosowanie w charakterze plastifikatów żywic mocznikowych.

Synteza kwasów tłuszczowych i alkoholi tłuszczowych stwarza dla nas możliwości oparcia syntezy wosków także o te związki, daje podstawę surowcową dla dalszego zróżnicowania i rozszerzenia asortymentu gatunków obecnie produkowanych.

Niektóre oleje roślinne dają po uwodornieniu, względnie przy estryfikacji otrzymanych z nich oksykwasów alkoholami tłuszczowymi, produkty woskowe o cennych własnościach. Produktem katalicznego uwodornienia oleju rycynowego jest twardy wosk, znany pod nazwą „O p a l w a x“, stosowany jako dodatek utwardzający do innych wosków, do świec, do politur i impregnacji papieru.

B. SYNTETYCZNE WOSKI NIEESTROWE

Produkty te nie są woskami z chemicznego punktu widzenia, nie zawierają bowiem estrów wysokodrobinowych kwasów i alkoholi tłuszczowych, lecz ich własności fizyczne i zastosowanie przemysłowe stawiają je w rzędzie wosków.

Można tu wyodrębnić następujące charakterystyczne rodzaje:

1. woski węglowodorowe,
2. woski chlorowcowe,
3. woski zawierające niezmydlające się związki tlenowe,
4. woski zawierające związki azotowe.

1. Woski węglowodorowe

Syntetyczne woski węglowodorowe są to produkty niezmydlające się, złożone z prostych łańcuchowych, rozgałęzionych lub cyklicznych

węglowodorów o wysokiej temperaturze topnienia. W praktyce otrzymuje się je przeważnie na drodze katonizacji kwasów tłuszczowych i następnego uwodornienia ketonów, względnie przez bezpośrednią syntezę w procesie Fischer-Topscha.

Należą tu powszechnie znane woski produkcji I. G. Farbenindustrie, jak wosk „Z“ chemicznie obojętny, bezbarwny, bez zapachu, o budowie mikrokryształicznej i wysokiej twardości (temperatura topnienia powyżej 100°C); wosk „OZK“ typ obojętnego miękkiego wosku o wyglądzie, strukturze i własnościach ozokerytu. Jako wosk stosowany jest także głównie w przemyśle elektrotechnicznym — niskopolimeryzowany p o l i e t y l e n (Lupolen „N“ — IG wosk „A“).

Wosk znany pod nazwą „S a n t o w a x“ składa się z węglowodorów o budowie terpenowej. Wytwarzane są gatunki miękkie (Santowax „O“) i twarde (marka „P“), które znajdują zastosowanie przy wyrobie politur, kosmetyków i do impregnacji papieru.

Do syntetycznych produktów woskowych o charakterze węglowodorowym należy również wysokotopliwa parafina otrzymywana w syntezie Fischer-Tropscha przy ekstrakcji kontaktu, nazywana „makroparafina“ z uwagi na wysoki ciężar drobinowy. W procesie destylacji próżniowej można z niej otrzymać twardy produkt o temperaturze topnienia ca 100°C, a przy zastosowaniu frakcyjnej ekstrakcji przy pomocy rozpuszczalników węglowodorowych i chlorowęglowodorowych — parafinę o temperaturze topnienia 112—116°C i ciężarze drobinowym od 1750 do powyżej 2000. Produkt o punkcie topnienia około 98°C posiada ciężar molekularny ca 850, rozpuszcza się w benzynie, benzenie, trójchloroetylenie, alkoholu amylovym, nie jest zaś rozpuszczalny w alkoholach niższych i acetonie. Wysokotopliwa parafina syntetyczna może być stosowana w przemyśle papierniczym do impregnacji papieru, jako dodatek utwardniający przy wyrobie świec, do izolacji elektrycznych, dla otrzymania produktu o konsystencji wazeliny na drodze połączonego z uwodornieniem rozszczepienia drobiny oraz do wytwarzania szeregu cennych gatunków syntetycznych wosków o charakterze estrowym.

Syntetyczne woski węglowodorowe będą w kraju reprezentowane głównie przez wysokotopliwą parafinę pochodzącą z syntezy Fischer-Tropscha. Posiadamy także surowcowe możliwości wytwarzania wosków polietylenowych, podobnych do I. G.-wosku „A“, którego własności regulowane są warunkami polimeryzacji etylenu.

2. Woski chlorowcowe

Z pośród chlorowcowych produktów woskowych znane są powszechnie gatunki o charakterystycznie wysokiej stałej dielektrycznej użytkowane w przemyśle elektrotechnicznym, a znane na rynku pod nazwami „Nibren“, „Woskol“, „Halowax“, „Seekay“ i in. Prawie wszystkie te gatunki są chloro-pochodnymi naftalenu, lub dwufenylu. Niektóre z nich ze względu na ich toksyczne własności stosowane są przy wytwarzaniu środków ochrony roślin. Firma I. G. Farbenindustrie produkowała wosk „Nibren D 88“ i „Nibren D 130“ (oraz ich mieszanki z kalafonią) przez katalityczne chlorowanie naftalenu wobec chlorku antymonu lub chlorku żelaza, po czym wolny chlor neutralizowano ługiem sodowym, a produkt surowy poddawano próżniowej destylacji. Woski marki „Nibren“ posiadają następujące własności:

D 88 (zawiera głównie czterochloronaftalen)	D 130 (zawiera głównie pięćchloronaftalen)
ciężar wł./20° C	1,58
zawartość chloru	49-51
„ „ wolnego brak	brak
temp. topnienia w °C	ca 94° C
stała dielektryczna	4,9-5,0
współczynnik mocy	0,0025
(przy 1000 kilocykli)	

Chloronaftaleny są produktami o mikrokryształicznej strukturze, nie działają na metale i łatwo do nich przylegają szczególnie z dodatkiem kalafonii, nie hydrolizują wobec wilgoci, są niepalne, i trwałe do temperatur około 300°C. Wysokim ich toksycznym własnościom, wywołującym schorzenia skóry, wątroby i gruczołów łojowych zapobiega się przez stosowanie odpowiedniego pudru lub kremu. Używane są dla celów izolacyjnych, głównie do pokrywania

kondensatorów w sprzęcie radiowym i telefonicznym.

„C l o p h e n“ jest chlorodwufenylem, o podobnych do chloronaftalenów cechach dielektrycznych, stosowanym w formie ciekłej np. „Clophen A 50“ — w prostownikach, transformatrach narażonych na niebezpieczeństwo pożaru i w niektórych typach kondensatorów używanych w lotnictwie, gdzie płynność jest pożądana dla przewyciężenia wibracji.

„Woskol“ produkowany w Polsce jest chloronaftalenen o własnościach podobnych do Nibrenów i jest z powodzeniem stosowany w przemyśle elektrotechnicznym zamiast odpowiednich gatunków importowanych.

Chlorowane węglowodory parafinowe mogą znaleźć zastosowanie do impregnacji tekstylii, do celów izolacyjnych przemysłu elektrotechnicznego nie nadają się z powodu małej trwałości.

3. Woski nieestrowe zawierające związki tlenowe

Należą tu woski złożone z alkoholi tłuszczowych, ketonów, oraz polieterów. Używany w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym, wosk „Lanetta“ stanowi mieszaninę alkoholi tłuszczowych C₁₆ — C₁₈. Posiada własności łatwego emulgowania, jest chemicznie obojętny i łatwo rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. Wosk „Rilan“ o podobnych własnościach znajduje główne zastosowanie do wytwarzania emulsji w przemyśle skórzanym. Woski będące polimerami tlenu etylenu, np. „Carbowax“, należą do typu wosków miękkich, posiadają temperaturę topnienia 30—60°C w zależności od ciężaru drobinowego, są rozpuszczalne w wodzie i stosowane do wyrobu kosmetyków oraz jako plastyfikatory kazeiny. Ketonowe produkty woskowe, składające się z ketonów symetrycznych otrzymywanych w procesie katalitycznego dekarboksylowania wyższych kwasów tłuszczowych (np. palmitowy) lub z ketonów niesymetrycznych, nie posiadają szerokiego zastosowania przemysłowego. Jako produkty obojętne użytkowane są dla celów izolacyjnych (zwłaszcza chlorowane), przy sporządzaniu ładunków bezpiecznych materiałów wybuchowych i do wyrobu kalki w przemyśle pa-

pierniczym. Przykładem tu jest воск „V” marki IG.

4. Woski zawierające związki azotu

Jako woski znajdują zastosowanie wysoko-temperaturowe alifatyczne aminy, amidy, imidy i ftalamidy, występujące na rynkach pod różnymi nazwami, np. „AD-amidy”, „Armowax”, „Acrawax” i inne. Większe znaczenie przemysłowe mają amidy wysokodrobinowych kwasów tłuszczowych, produkty o temperaturze topnienia 90—105°C, łatwo rozpuszczalne w alkoholach, octanach i ketonach. Zastępują one воск karnauba i montanowy przy wyrobie politur i impregnacji wodoodpornych tkanin. Użyte do preparatów emulgujących dają dobre neutralne, niejonowe zwiłzacze dla przemysłu włókienniczego. Cennymi emulgatorami są również amonowe sole kwasów tłuszczowych i „mydła aminowe” powstałe w reakcji kwasów tłuszczowych z trójetanoloaminą. Te ostatnie — np. stearynian trójetanoloaminy „TES” — rozpowszechnione są w kosmetyce.

Produkcja syntetycznych kwasów tłuszczowych dostarczy krajowego surowca także dla cennych pochodnych azotowych produktów woskowych.

Mieszanki woskowe

Obok czystych gatunków wosków naturalnych i syntetycznych spotyka się w handlu także mieszanki woskowe. Na ogół w przemyśle nie są stosowane woski czyste lecz ich mieszaniny o takim składzie i własnościach, jakie najlepiej odpowiadają danej wytwórczości. Spotykamy następujące rodzaje mieszanek:

- mieszanki poszczególnych wosków naturalnych oraz wosków naturalnych z parafiną naftową.
- mieszanki poszczególnych wosków naturalnych z syntetycznymi.
- mieszanki poszczególnych wosków z żywicami.
- mieszanki poszczególnych wosków z żywicami i kauczukiem.
- mieszanki poszczególnych wosków z eterami celulozy.

a) Główną grupę w mieszankach wosków naturalnych stanowią tzw. „woski cerezynowe”.

Podstawą ich jest parafina, zaś воск karnauba i kandelilla stosowane są dla utwardzenia produktu, a воск pszczelny, ozokeryt i inne dla nadania mieszanke odpowiedniej struktury (np. 82 cz. parafiny i 15 cz. ozokerytu + 3 cz. wosku karnauba). Wybitny utwardniający wpływ wosku karnauba widać w zamieszczonej poniżej tabelki:

karnauba t. topn. 85° C % dodatku	cerezyna t. topn. °C	parafina t. topn. °C
0	72,7	60,1
5	79,1	73,9
10	80,5	79,2
15	81,6	81,1
25	32,9	81,1

Woski cerezynowe znajdują się w handlu w kolorze czarnym, żółtym i białym.

b) Woski syntetyczne są dodawane do naturalnych zwykle dla podniesienia ich temperatury topnienia, dla uzyskania produktów twardszych. Charakterystyczne jest, że efekt dodatku jest proporcjonalnie największy przy małych ilościach wosku twardego. Jeśli syntetyczne woski nie mieszają się z naturalnymi, wtedy jako dodatek wpływający korzystnie na zmieszanie mają zastosowanie wyższe kwasy tłuszczowe.

c) Sporządzanie mieszanek woskowo-żywicznych natrafia na trudności przy łączeniu żywicy z woskami o charakterze węglowodorowym. W użyciu są mieszanki wosków oraz wolnych kwasów tłuszczowych z kalafonią, żywicą kumarnowo-indenową, mieszanki ze spolimeryzowanymi żywicami częściowo estryfikowanymi gliceryną itp. Produkty te mają większą przyczepność i wyższą temperaturę topnienia niż woski użyte do mieszanek i znajdują przeważnie zastosowanie w przemyśle elektrotechnicznym. Żywice syntetyczne — akrylaty, żywice fenolowe i mocznikowe łatwiej mieszają się z kwasami tłuszczowymi niż z węglowodorowymi woskami.

d) Mieszanki woskowo-kauczukowe i woskowo-kauczukowo-żywiczne są stosowane głównie do izolacji w przemyśle elektrotechnicznym i gumowym, ze względu na własności adhezyjne.

e) Korzystny wpływ na twardość wosków ma dodatek eterów i innych pochodnych celulozy,

które łatwo mieszają się z woskami esterowymi, lecz trudno z węglowodorowymi. Dodatki te podnoszą wybitnie temperaturę topnienia wosków, ich twardość i połysk i są stosowane zwykle w ilości kilku procent.

temp. topn. wosku w °C	temp. topn. wosku z do- datkiem 10% etylo-celulo- zy	temp. topn. wosku z do- datkiem 25% etylo-celulo- zy
wosk pszczelny bielony	62,5 103,5	144
„ montanowy „	69,5 86,5	115
„ karnauba	82,0 100,5	122
kw. stearynowy techn.	55 56	71

Praktyczne znaczenie posiada również dodawanie mydeł metalicznych wyższych kwasów tłuszczowych. Mydła te mogą być wytwarzane w wosku przez zmydlenie wolnych kwasów tłuszczowych tlenkami glinu, wapnia, cynku, magnezu lub też preparowane oddzielnie i następnie mieszane z woskami. Już obecność 1% mydeł podnosi znacznie temperaturę topnienia i połysk wosku. Z woskami o charakterze węglowodorowym mieszają się łatwo tylko przy dodatku kwasów tłuszczowych. Metaliczne mydła wyższych kwasów tłuszczowych, głównie stearyniany — są często używane w mieszaninach woskowych znajdujących zastosowanie przy wyrobie past, politur, ołówków, papierów wodoodpornych i w kosmetyce.

Krótki przegląd ważniejszych gatunków wosków syntetycznych obrazuje wyraźnie, że asortyment ich jest bogatszy od asortymentu wosków naturalnych, są więc zróżnicowane pod względem własności i zastosowania i z powodzeniem zastępują na rynkach woski naturalne. W naszych warunkach gospodarczych należy położyć cały nacisk na syntezę wosków. Wydaje się, że z uwagi na krajowe surowce w ramach Planu 6-letniego najbardziej celowe byłyby następujące główne drogi tej syntezy:

- Otrzymanie możliwie dużej ilości gatunków wosków o poważnym znaczeniu przemysłowym z makroparafiny.
- Otrzymanie wosków w oparciu o wysokodrobinowe syntetyczne kwasy tłuszczowe.

- Opracowanie możliwości wyzyskania krajowych lignitów dla otrzymania wosku montanowego i dalszej jego przeróbki na jasne woski twarde według patentu polskiego Nr 33690 albo podjęcia ich produkcji na wosku montanowym z importu (ZSRR, CSR, NRD).

Woski te mogłyby stanowić także cenny dodatek do wosków produkowanych z makroparafiny.

Rozwój syntezy wosków wymaga współpracy ze strony przedstawicieli zainteresowanych przemysłów z producentami wosków. Rozwój ten zmierza do powiększenia asortymentów gatunków obecnie produkowanych o woski twarde, szczególnie przydatne do wyrobu past, miękkie i obojętne — dla celów kosmetycznych i farmaceutycznych — i o szereg innych rodzajów specjalnie nadających się dla poszczególnych gałęzi przemysłu.

Z drugiej strony należy przezwyciężyć pewien konserwatyzm w stosowaniu znanych już od dawna importowanych wosków naturalnych i syntetycznych, przeprowadzić szerokie próby zastąpienia ich przez syntetyczne woski krajowe i ewentualnie w pewnym stopniu dostosować do tych ostatnich receptury technologiczne. Jest bowiem zrozumiałe, że w okresie Planu 6-letniego będziemy dążyć do uniezależnienia się od importu również na tym odcinku produkcji.

Literatura

- W. Kuczyński i J. Gilewicz Przegląd Chemiczny VI,7 (1948).
- W. Kuczyński, S. Przybora i W. Kotteras: Przegląd Chemiczny VI, 254 (1948).
- S.N. Obriadczikow — Technologie niefti — Moskwa 1947.
- A. Hornung: — I. G. — Wachse und ihre Verwendung zur Herstellung von Putz — und Glanzmitteln — I. G. Farbenindustrie Akt. Ges. Frankfurt am Main 1937.
- Albin H. Warth: „Chemistry and Technology of Waxes“ N. J. 1947.
- H. Bennet: „Commercial waxes — natural and synthetic“ Chem. Publ. Co. Inc. Brooklyn N. J. 1944.
- B.I.O.S. Final Report No 1736 Item Nr 22
Final Report No 13 Item No 22
B.I.O.S. Final Report No 732 Item No 30

Nowe środki gryzoniobójcze

A. Bojanowska

(Dział Inżynierii Sanitarnej Państwowego Zakładu Higieny)

Zasadnicze problemy zwalczania szkodliwych gryzoniów za pomocą trucizn pokarmowych. Przegląd nowych organicznych środków gryzoniobójczych pod względem wymaganych właściwości. Szczegółowa charakterystyka 3- α -fenylo- β -acetylo-etylo-4-hydroksykumaryny jako środka pokarmowego przeciwgryzoniowego.

Рассмотрены основные проблемы борьбы с вредными грызунами при помощи кормовых отравителей. Дан обзор новых органических родентицидов и предъявляемые им свойства. Приведена подробная характеристика 3- α -фенил - β -ацетил - этил - 4-гидрокси-кумарина как кормового родентицида.

Principal problems of combating rodents by means of alimentary poisons. A critical survey of new organic rodenticides. A detailed characteristics of 3- α -phenyl- β -acethyl-ethyl-4-hydroxycoumarin as an alimentary rodenticide agent is given.

Zwalczanie szkodliwych gryzoni: szczurów i myszy jest problemem o ogromnej doniosłości zarówno pod względem sanitarnym jak i ekonomicznym. Najradykałniejszym sposobem walki jest tępienie gryzoni za pomocą środków chemicznych pokarmowych polegające na wykładaniu w miejscach przez nie nawiedzanych trucizn przygotowanych na odpowiednio dobranym podłożu żywnościowym tzw. przynęcie.

W ostatnim dziesięcioleciu coraz bardziej wchodzi w użycie, jako środki przeciw gryzoniom, trucizny organiczne w przeciwieństwie do poprzednio stosowanych nieorganicznych jak siarczany talawy, arsenik względnie arsenin sodu, fosforek cynku czy też węglan baru. Najlepiej opracowane, a niektóre już stosowane na szeroką skalę są 4 preparaty organiczne: Antu, związek „1080“, Warfarin (amerykańskie) oraz Castrix (niemiecki).

Idealny pokarmowy środek gryzoniobójczy winien posiadać następujące cechy: 1) Musi być bezwonny, pozbawiony przykrego smaku oraz niewyczuwalny, nie wywołujący podejrzliwości i chętnie przyjmowany przez gryzonie. 2) Musi zabijać skutecznie w małych dawkach; pożądane jest aby działanie jego polegało na wywoływaniu pragnienia lub duszności tak, aby przymuszał zatrutego gryzonia do wychodzenia z nor i kryjówek na zewnątrz. Nie powinien również wywoływać odporności ani przyzwyczajenia (w wypadkach przeżycia) u gryzoni, które pobrały dawkę niższą od śmiertelnej. 3) Musi być trwały pod względem chemicznym czyli nie zmieniać właściwości podłoża oraz nie ulegać rozkładowi w warunkach przechowywania i w warunkach terenowych po wyłożeniu.

4) Cena jego musi być przystępna, a przygotowanie w większych ilościach nie powinno nastręczać specjalnych trudności. 5) Musi być selektywny, to znaczy być silnie toksyczny dla małych gryzoni, a mało lub nietoksyczny dla człowieka, zwierząt dużych i ptactwa czyli musi nie być niebezpieczny dla otoczenia przy masowym stosowaniu w terenie. 6) Winien posiadać opracowaną odtrutkę na wypadek przypadkowego zatrucia.

Przy uwzględnieniu powyższych wymagań stawianych środkom deratyzacyjnym będą rozpatrzone wymienione na wstępie, będące w użyciu preparaty oraz kilka innych, które dotychczas nie znalazły szerszego praktycznego zastosowania.

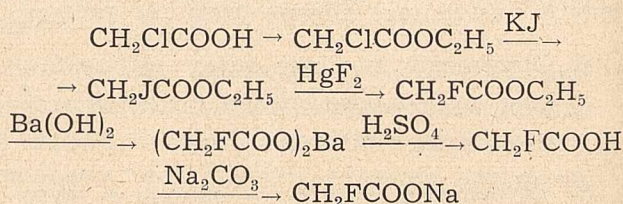
Antu.

Antu α — naftylotiomocznik został już szczegółowo omówiony w polskim piśmiennictwie w artykule D. Imielskiej i J. Kuleszy ¹⁾.

Związek „1080“.

Związek „1080“ — fluoroctan sodu jest to bezbarwna drobnokrystaliczna substancja nie posiadająca smaku i zapachu.

Otrzymuje się go w sposób stosunkowo prosty wychodząc z kwasu chlorooctowego poprzez szereg kolejnych przemian:



przeprowadzanych w aparaturze odpornej na działanie fluoru i jego związków. Przy produk-

cji na szerszą skalę fluoroocetan sodu jest środkiem niezbyt drogim.

Mechanizm działania na organizm związku „1080“ polega na wywołaniu objawów migotania przedsionków serca, prowadzących do nieuchronnego i prawie natychmiastowego zejścia. Padłe gryzonie znajdowano tuż w pobliżu miejsc wyłożenia trutki; może wpływać to ostrzegawczo i odstraszać na pozostałe osobniki, gdyż jedną z dominujących cech psychiki szczura jest silnie rozwinięta ostrożność i podejrzliwość.

Laboratoryjne badania na szczurach białych, norweskich i czarnych wykazały, że fluoroocetan sodu podawany w dawkach niższych od śmiertelnych, wywołuje słabą odporność zanikającą po upływie 7 do 14 dni, co mogłoby mieć wpływ na skuteczność akcji deratyzacyjnej, gdyby kolejne trucia przeprowadzać w zbyt krótkich odstępach czasu.

Minimalna dawka śmiertelna, zabijająca co najmniej 50% zwierząt doświadczalnych, wynosi w mg/kg wagi ciała): 2,3)

pies	0,1 — 0,2
królik	0,3
świnia	0,3
kot	0,3
świnka morska	0,3 — 0,4
koza	0,7
szczur brunatny	3 — 4
„ norweski	5
„ czarny	1
małpa	5 — 7,5
kurczak	6 — 7
koń	1

Dawkę śmiertelną dla człowieka określa się na 5 — 10 mg/kg.

Znaczna rozpuszczalność w wodzie w połączeniu z wysoką toksycznością pozwala używać ten preparat w bardzo niskich stężeniach, przy czym nie zachodzi obawa, aby w tych warunkach gryzonie mogły wyczuć jego obecność i nabrać nieufności do zatrutych przynęt.

Zastosowanie: 4 g/litr wody w specjalnie ustawionych poidłach względnie 2‰ w żywności.

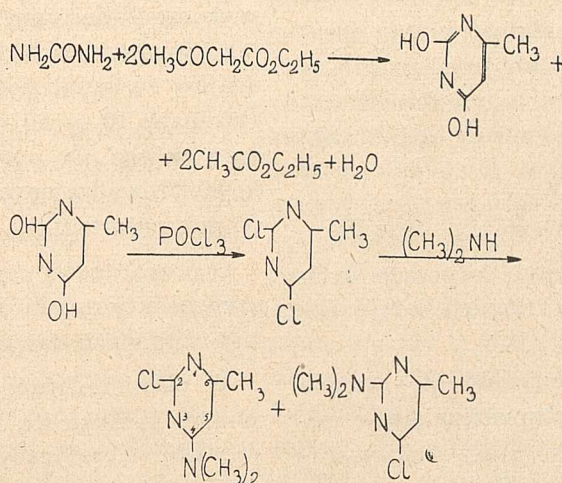
Oblicza się, że środek ten powoduje w 99% śmiertelność szczurów. Odnosi się to do deratyzacji okrętów podczas przestojów w portach przeprowadzanych głównie przy zastosowaniu fluoroocetanu sodu, gdyż nie istnieje wówczas możliwość niebezpieczeństwa dla otoczenia.

Ze względu na silne własności trujące nie tylko dla gryzoni, lecz także dla zwierząt domowych, pożytecznych dzikich oraz ludzi, w Stanach Zjednoczonych A. P. sprzedaż fluoroocetanu sodu jest kontrolowana, a jako środek deratyzacyjny może on być stosowany wyłącznie przez pracowników służby zdrowia prowadzących walkę ze szczurami.

Castrix

Castrix⁴⁾ jest to bezwonny i bezsmakowy związek rozpuszczalny w wodzie i posiadający wybitne własności trujące.

Otrzymuje się go z mocznika i estru acetylooctowego:



w wyniku ostatniej reakcji otrzymuje się z 20% wydajnością nieczynny izomer oraz z 60% — czynny izomer Castrix — 2-chloro-4-dwumetyloamino-6-metylo-piryminy.

Dawki śmiertelne wynoszą (w mg/kg wagi):

szczur biały i brunatny	1 — 1,25
mysz	0,42 ($\pm 0,05$)
świnka morska	2,66 ($\pm 0,10$)
królik	5
pies	0,5 — 1
człowiek	6

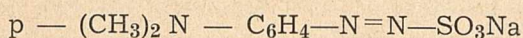
Podobnie do Antu dawki śmiertelne w zimie muszą być znacznie wyższe i np. dochodzą dla szczura białego do 2,6 mg/kg wagi. Dla ptactwa domowego Castrix jest stosunkowo mało toksyczny.

Mechanizm działania jego polega na porażeniu centralnego systemu nerwowego. Charakterystyczne konwulsje następują już w 15 do 45 minut niezależnie od sposobu i drogi podania trucizny, a śmierć zachodzi dopiero w kilka godzin po pobraniu.

Odtrutką jest Nembutal (sól sodowa kwasu 1-metylo-butylo-etylobarbiturowego), która jest skuteczna przy dziesięcio i dwudziestokrotnej dawce śmiertelnej i działa nawet już po wystąpieniu konwulsji, wówczas jednak należy ją podawać wielokrotnie w ciągu kilku godzin u szczura i w ciągu kilkunastu u psa.

Castrix stosuje się w stężeniu 0,5 do 1% w przynętach, najlepiej w ziarnie impregnowanym wodnym roztworem, które to przynęty są chętnie zjadane przez szczury i myszy.

W Niemczech w okresie ostatniej wojny opracowano jako środki gryzoniobójcze obok Castrixu „Muritan“ (p-chloro-fenilo-dwuazotio-mocznik) oraz związek bez nazwy handlowej o wzorze



Po wojnie licencje i patenty dotyczące tych preparatów przypadały w ramach odszkodowań wojennych Anglii.

Wspomniany związek dwuazowy nie posiada smaku i zapachu i dobrze rozpuszcza się w wodzie. Otrzymuje się go łatwo przez traktowanie produktu dwuazowania p-dwumetyloamino-aniliny kwaśnym siarczynem sodowym. Toksycz-

ność jego jest znacznie niższa od toksyczności Castrixu, dawka śmiertelna dla szczura, myszy i kota wynosi około 60 mg/kg wagi, zabija jednak szybciej i w sposób bardziej humanitarny niż Castrix. Wypróbowano go w stężeniach 2% i wyższych w żywności, głównie używając jako przynęty ziarna zbożowego, które było chętnie spożywane przez gryzonie.

Trzy te preparaty, a szczególnie Castrix, są silnie toksyczne dla ludzi i wszelkiego rodzaju zwierząt. Są więc niebezpieczne w użyciu. Nie zostały jeszcze dostatecznie zbadane biologicznie tak, że dopiero w wyniku dokładniejszych doświadczeń można będzie wywnioskować czy będą się nadawały do masowego zwalczania gryzoni.

Należy wspomnieć o fluoroacetofenylhydrzydzie tzw. „Fanyline“,⁵⁾ dość trudno rozpuszczalnej w wodzie substancji, chętnie przyjmowanej przez gryzonie laboratoryjne i nie zbadanej jeszcze na szczurach dzikich. Dawki śmiertelne Fanyline wynoszą (w mg/kg wagi ciała):

szczur biały	9,1 ($\pm 2,7$)
mysz	45
gołąb	7,2 ($\pm 0,6$)
królik	1,3
świnka morska	0,65 — 1,3
kot	0,25 — 0,5
pies	0,1 — 0,25

Przeprowadzano również doświadczenia z tiosemikarbazydem⁶⁾ posiadającym tak jak Antu i Muritan grupę tiomocznikową. Jest to związek łatwo rozpuszczalny w wodzie bez smaku i zapachu. Chętnie jest pobierany przez gryzonie laboratoryjne zarówno w roztworze jak i w przynętach. Dawka śmiertelna dla 6 rodzajów zwierząt doświadczalnych waha się w granicach 10 — 60 mg/kg wagi ciała. Działanie jego polega na wywołaniu płucnych wysięków sprowadzających śmierć w 1 do 3 godzin po pobraniu trutki.

O przydatności tych 2 ostatnich związków jako praktycznych środków gryzoniobójczych brak bliższych danych.

W piśmiennictwie poświęconym tej gałęzi wiedzy spotyka się wzmianki o stosowaniu jako środków deratyzacyjnych 2,4-dwunitro-o-krezolu i 2,4-dwunitro-*a*-naftolu, tzw. żółcieni Victoria i żółcieni Martiusa⁷⁾, związków bez sma-

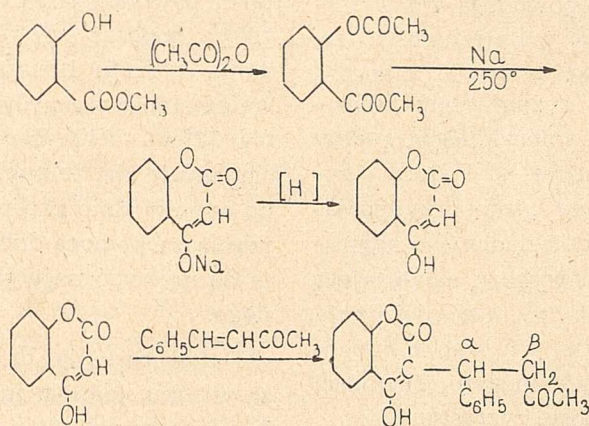
ku i zapachu, których mechanizm działania przypisywany jest wywoływaniu zaburzeń utleniania tkankowego. Ich dawki śmiertelne wynoszą 50 do 100 mg/kg wagi szczura, jednakże są one raczej używane w postaci soli sodowych, rozpuszczalnych w wodzie, jako środki dezynfekcyjne do tępienia szkodników w rolnictwie.

Warfarin

Pozostaje jeszcze do omówienia tzw. „związek 42” inaczej Warfarin, jest to 3-*a*-fenylo- β -

acetylo-etylo-4-hydroksykumaryna ⁸⁾. Otrzymuje się go z salicylanu metylu przez zacetylowanie grupy wodorotlenowej, wewnątrzcząsteczkową kondensację na 4 hydroksykumarynę oraz dalszą kondensację tej ostatniej z benzaloacetone.

Warfarin różni się sposobem zastosowania i mechanizmem działania od wszystkich dotychczas znanych i używanych środków deratyzacyjnych i zapewnia zupełnie nowe podejście do zagadnienia zwalczania gryzoni za pomocą trucizn pokarmowych.



Wszystkie poprzednio stosowane trucizny posiadały pewne ogólne cechy charakterystyczne, których Warfarin jest pozbawiony, a mianowicie: zabijały po podaniu jednorazowej dawki śmiertelnej, której wielkość zależna była od toksyczności środka oraz powodowały w mniejszym lub większym stopniu nabycie wstrętu czy też podejrzliwości w wypadkach pobrania dawki niższej od śmiertelnej. Na skutek ostatniej właściwości trudno jest szczury wypłenić całkowicie, gdyż zawsze pewien odsetek opiera się działaniu trucizn nawet przy wielokrotnym serijnym powtarzaniu trucia za pomocą rozmaitych środków i rozmaitych przynęt.

Uśiłowania walki ze szczurami i myszami szły zatem w kierunkach: 1) wykrywania coraz silniej toksycznych preparatów o łagodnym i dobrym smaku tak, aby w pierwszym zetknięciu się gryzonia z zatrutą przynętą pobrał on wystarczającą do spowodowania śmierci dawkę; w tym samym też celu praktyczną zawartość procentową trucizn w przynętach daje się 10 i więcej razy wyższą od obliczonej na podstawie dawki śmiertelnej, zawartej w jednorazowej porcji konsumowanej przez gryzonia; 2) wykrywania substancji o przyciągającym smaku,

które by maskowały obecność trucizny i czyniły przynętę bardziej godną zaufania; 3) ulepszania techniki przygotowywania przynęt, przy czym dla zwabienia gryzonia rodzaj i jakość przynęt bywają często zmieniane i urozmaicane.

Warfarin pozwala uniknąć wielu powyższych trudności i niedogodności. Nie jest on w pełnym znaczeniu tego słowa trucizną, gdyż nie zabija szczura przy jednorazowym podaniu nawet w ilości 50 mg/kg wagi ciała. Natomiast podawany kilkakrotnie w łącznej dawce ca 5 mg/kg wagi szczura (jak wykazały doświadczenia, zarówno laboratoryjne jak i terenowe) powoduje wystąpienie śmiertelnej choroby na skutek wstrzymania w organizmie wytwarzania protrombiny, a więc obniżenia stopnia krzepliwości krwi i wywołania krwawień wewnętrznych. Zaliczany on jest do grupy związków antagonistycznych do witaminy K. Warfarin czy to podawany sondą do żołądka w zawiesinie w oleju jadalnym, czy też w żywności nie powoduje odporności ani przyzwyczajenia w najmniejszym nawet stopniu. Przeciwnie działanie jego jest powolne i kumulacyjne. Jest on nieco bardziej efektywny gdy jest podawany codziennie, niż co drugi dzień i wymaga 4 do 5 kolejnych po-

brań przynęty zawierającej 0,1 mg, a nawet tylko 0,05 mg na g żywności, najlepiej mąki, ze względu na równomierność wymieszania. Przy innych stężeniach np. 6,25 $\mu\text{g/g}$ przynęty okres podawania przedłuża się, w tych razach jednak całkowita dawka wystarczająca do spowodowania śmierci wynosi przeciętnie 2,87 mg/kg wagi szczura. Zwierzęta padają od 5 do 8 dnia licząc od pierwszego podania preparatu, a przy dawkach dziennych bardzo niskich okres ten może przeciągnąć się do 2 tygodni.

Przynęty zatrute Warfarinem są chętnie zjadane przez gryzonie i nie powodują ani wstępu, ani nawet najmniejszej podejrzliwości; po częściowym spożyciu szczur wraca do napoczętej uprzednio przynęty i z zaufaniem konsumuje ją nadal. Autorzy amerykańscy, którzy badali przydatność Warfarinu jako środka deratyzacyjnego, nazwali go „samoprzynęcającym”, ponieważ gryzonie doświadczalne laboratoryjne i dzikie mając do wyboru zawierającą ten związek przynętę oraz żywność niezatrutą zjadały równolegle obydwie, a nawet w końcowych fazach badań stosunek spożytej żywności zatrutej do niezatrutej często wzrastał.

Przy stosowaniu Warfarinu w terenie mogą zdarzać się (jak to zachodzi i przy innych środkach gryzoniobójczych) pośrednie zatrucia kotów i psów, które przez okres kilku dni zjadały zatrute nim szczury czy myszy, jednak przypisać je należy raczej zawartości tego związku w przewodzie pokarmowym niż w tkankach zatrutych gryzoni.

Niewątpliwie Warfarin jest szkodliwy dla wszystkich organizmów wyższych, gdy jest pobierany w powtarzających się dawkach. Niebezpieczeństwo jednak zależy głównie od dozowania oraz metody rozdziału i wykładania trutek. Należałoby opracować dokładne instrukcje dotyczące techniki stosowania Warfarinu w pracach terenowych. Przy proponowanych do praktycznego stosowania stężeniach 0,005%, a najwyżej o 0,01% w przynętach, człowiek o wadze 70 kg musiałby zjeść jednorazowo 35 do 70 kg mąki zatrutej Warfarinem, aby pobrać dawkę 50 mg/kg swej wagi, która to dawka podana jednorazowo szczurowi nie powoduje jeszcze śmierci. Względnie człowiek musiałby spożywać przez czas 4 — 5 dni codziennie przynajmniej po $\frac{1}{2}$ do 1 kg przynęty zatrutej, aby przyjąć łącznie 200 mg czyli około 3 mg/kg swej wagi,

co mogłoby być przyczyną wystąpienia śmiertelnej choroby. Jak widać z powyższego współczynnik bezpieczeństwa dla ustroju ludzkiego jest zasadniczo wysoki, a możliwość przypadkowych zatruć mało prawdopodobna. W celu uniknięcia niepożądanych zatruć zwierząt domowych, badacze Warfarinu zalecają stosowanie tuneli skonstruowanych z desek umieszczonych pod kątem 45° między ścianą budynku a ziemią względnie podłogą tak, aby wyłożone trutki nie były im dostępne.

Doświadczenia terenowe wykazały, że Warfarin powodował śmierć szczurów w 85% do 100%, podczas gdy równolegle prowadzone badania z Antu i siarczanem talu sprowadzały śmiertelność szczurów w 50% — 80% dla Antu i w 72% — 94% dla trutki talowej. Zasadniczo przyjmuje się, że pogłowię, które się uratowało po odpowiednio przeprowadzonej akcji odszczurzenia za pomocą dobrego środka pokarmowego może wynosić najwyżej 10% stanu pierwotnego.

Dalsze badania biologiczne nad Warfarinem są w toku, jednak już z dotychczasowych nielicznych bo zaledwie 4 prac, z których 3 dostępne są jedynie w streszczeniach, można rokować mu dużą przyszłość jako efektywnemu i radykalnemu środkowi deratyzacyjnemu, a ponieważ stosowany jest w bardzo niskich stężeniach, koszty związane z użyciem nie powinny być zbyt wygórowane. Przyczyni się on z pewnością do zmniejszenia możliwości zakażenia chorobami przenoszonymi przez gryzonie i ich insekty oraz pozwoli na zmniejszenie strat gospodarczych przez nie powodowanych.

W Dziale Inżynierii Sanitarnej Państwowego Zakładu Higieny zsyntetyzowano tę pochodną 4-hydroksykumaryny i przystąpiono do badań biologicznych na szczurach białych i dzikich, po ukończeniu których będą przeprowadzone doświadczenia terenowe.

Literatura

- 1) Imielska i Kulesza, *Przem Chem.* 29, 523 (1950)
- 2) Girard, *Ann. d'Hyg.* 27, 195 (1949)
- 3) Kalmbach, *Science* 102, 232 (1945)
Ward i Spencer J. *Am. Pharm. Assoc. (Sci. ed.)* 36 59 (1947)
Ward *Am. J. Public Health* 36, 1427 (1946)
Mc Dougall J. *Agr. Sci* 6 54 (1949)
- 4) Du Bois J. *Am. Pharm. Assoc. (Sci. ed.)* 37, 307 (1948)
Du Bois, Cochran i Thompson *Proc. Soc. Exper Biol. Med.* 67, 169 (1948)

- 5) Kard J. Pharmacol. Exptl. Therap. **93**, 287 (1948)
Dicke Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. **70** 688 (1949)
- 7) Pastac, Chimi et Industrie **53**, 94 (1945)
- 8) Overman, Stahmann, Huebner, Sullivan, Spero,
Doherty, Ikawa, Graf, Roseman i Link, J. Biol.
Chem. **153**, 5 (1944)
Stahmann, Woff i Link J. Chem. Soc. **65**, 2285
(1943)

- Ikawa, Stahmann i Link J. Am. Chem. Soc. **66**, 902
(1944)
- O'Connor, Research (London) **1**, 334 (1948)
Schein Pub. Health Rep. **65**, 368 (1950)
Crabtree, Soap. Sanit. Chem. **26**, 131 (1950)
Hayes i Gaines Pub. Health Rep. **65**, 1537 (1950)
Krieger Pests **17**, 24 (1949)

Badania współczesne nad ekstrakcją paliw stałych

J. Gilewicz

Badanie budowy węgla kamiennego, brunatnego i torfu na drodze ekstrakcji przy pomocy rozpuszczalników jest zagadnieniem skomplikowanym, gdyż paliw stałych nie można przeprowadzić do roztworu bez rozkładu, a więc bez zmiany ich własności. Poszczególni badacze stosują często odmienne metody pracy, to też publikowane przez nich wyniki są trudne do interpretacji i porównania. Jakkolwiek dotychczasowe osiągnięcia w tej dziedzinie należy określić jako skromne, wyniki badań lat ostatnich pozwalają przypuszczać, że stosowanie nowoczesnych metod fizyko-chemicznych doprowadzi do poważniejszych osiągnięć w tej dziedzinie chemii węgla.

Исследование структуры каменного и бурого угля и торфа методом экстракции является очень сложной задачей, так как разные виды твердого топлива растворяясь разлагаются и их свойства изменяются. Интерпретация и сравнение полученных различными исследователями результатов является делом нелегким, так как методы исследований отличались друг от друга. Достижения в этой области до настоящего времени незначительны, однако можно предполагать на основании исследований последних лет, что применение новых физико-химических методов позволит достигнуть значительных результатов в этой отрасли химии угля.

The difficulty of the investigation of coal composition by extraction with solvent is produced by the impossibility of bringing solid fuels into solution without any change in chemical composition. Different investigators often apply various methods of work and the interpretation and comparison of their results is very difficult. Although the achievements in this branch are modest so far, the conclusion of last years investigations gives a prospect, that the application of modern physico-chemical methods may lead to important achievements in that chapter of chemistry of coal.

Wstęp

Paliwa stałe należą do tych surowców, bez których rozwój nowoczesnego przemysłu byłby nie do pomyślenia. Ostatnie dziesiątki lat przyniosły cały szereg nowych możliwości zastosowania przemysłowego paliw stałych. Mimo tych niewątpliwych osiągnięć w praktycznym wykorzystaniu paliw, ich struktura pozostaje właściwie niewyjaśniona, a osiągnięte w tej dziedzinie wyniki nie pozwalają jeszcze na wyciągnięcie bardziej ogólnych i wiążących wniosków. Można więc powiedzieć, że zagadnienie struktury paliw stałych jest nadal dla nauki zagadnieniem otwartym. Należy przypuszczać, że badania nad budową chemiczną pa-

liw, obok znaczenia teoretycznego, będą miały poważne konsekwencje praktyczne.

Metodyka badań

Jeżeli chodzi o metodykę badań paliw stałych, jest ona bardzo różnorodna i obejmuje metody czysto fizyczne, metody czysto chemiczne i fizyko-chemiczne. Metody chemiczne polegają na rozfrakcjonowaniu paliwa na składniki i poddaniu poszczególnych składników działaniu takich odczynników, które wykazują reakcje charakterystyczne dla istniejących w danej cząsteczce grup charakterystycznych. Metody frakcjonowania fizycznego w znacznej mierze jednak zawodzą, gdyż paliwa stałe są

napewno układami bardziej skomplikowanymi niż zwykle mieszaniny fizyczne oraz poszczególne substancje składowe paliw są na ogół odporne na działanie odczynników chemicznych. Z tych i innych względów na tej drodze udało się oznaczyć stosunkowo niewiele z substancji, wchodzących w skład paliw. Stosowane są również metody chemiczne o innych założeniach, niż wyżej wymienione. Metody te polegają na badaniu przemian chemicznych, którym uległy substancje wyjściowe paliw w czasie całego procesu ich tworzenia się. Metody te wymagają jednak następujących założeń: 1) Węgiel kamienny i pozostałe paliwa stałe są pochodzenia roślinnego. 2) Substancje wchodzące w skład roślin, które dały początek paliwom stałym, są identyczne z substancjami roślin współczesnych. 3) Lignity i węgle brunatne stanowią fazy przejściowe w przemianie roślin na węgiel kamienny. Metody czysto chemiczne nie dają jednak zadawalających wyników w wyjaśnianiu struktury paliw stałych. Jak wynika z nowszych badań, zagadnienie struktury paliw stałych wkracza w dziedzinę chemii koloidów. Już stosunkowo dawno stwierdzono na drodze czysto empirycznej zależność między własnościami koloidowymi węgla, a takimi jego własnościami, jak zdolność do koksovania, hydrogenizacji i brykietowania. Niektórzy badacze (1) są skłonni przypuszczać, że właśnie chemii koloidów jest dane rozwiązać zagadnienie budowy węgla.

Ekstrakcja paliw stałych

Pośród rozmaitych metod używanych do badań substancji węglowej, ekstrakcja węgla rozpuszczalnikami organicznymi daje stosunkowo dobre wyniki. Wyjaśnienie zagadnienia warunków rozpuszczania węgla wiąże się w znacznym stopniu z możliwością jego zastosowania do procesów uwodorniania, dla których węgiel powinien być wprawdzie przeprowadzony do roztworu. Badania wpływu rozmaitych rozpuszczalników na paliwa stałe wykazały, że wydajność ekstrakcji z danego paliwa zależy od następujących czynników: 1) Składu chemicznego paliwa. 2) Jego własności fizycznych i chemicznych. 3) Stopnia jego uwęglenia. 4) Od warunków ekstrakcji i rodzaju rozpuszczalnika. Paliwo stałe daje się częściowo ekstrahować rozpuszczalnikami organicznymi, przy

czym ilość ekstraktu wzrasta ze wzrostem temperatury, oraz osiąga maksimum w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Istnieje bardzo wielki wybór rozpuszczalników, a wszystkie dotychczas zbadane można podzielić na następujące zasadnicze grupy:

- 1) Obojętne rozpuszczalniki (węglowodory, eter, alkohole, chloroform, czterochlorek węgla, dwusiarczek węgla).
- 2) Rozpuszczalniki mieszane (np. olej antracenowy).
- 3) Rozpuszczalniki o charakterze zasadowym (np. pirydyna, anilina, chinolina).
- 4) Fenole.
- 5) Rozpuszczalniki łączące w sobie właściwości struktury chemicznej kilku związków (np. o-cykloheksylofenol, 1, 2, 3, 4-tetrahydro-5-hydroksynaftalen).
- 6) Inne rozpuszczalniki (np. etylenodwuamina).

Z wymienionych wyżej grup rozpuszczalników najmniejszą zdolnością ekstrakcji pod zwykłym ciśnieniem odznaczają się rozpuszczalniki pierwszej grupy, za wyjątkiem węglowodorów aromatycznych. Najlepiej zbadane są benzen, pirydyna, naftalen, fenol i olej antracenowy. Wydajność ekstraktów wzrasta dla tego samego rozpuszczalnika w miarę podwyższania temperatury wrzenia rozpuszczalnika oraz ciśnienia. W tych warunkach można uzyskać rozpuszczenie 70 do 90% substancji organicznej paliwa. Rozróżniamy dwa zasadnicze sposoby ekstrakcji: pod zwykłym i pod zwiększonym ciśnieniem.

Ekstrakcja pod normalnym ciśnieniem

Ekstrakcja pod normalnym ciśnieniem obojętnymi rozpuszczalnikami daje stosunkowo małą wydajność substancji rozpuszczonych. Np. ekstrakcja benzenem dla rozmaitych paliw daje następujące wyniki: torf — 4 — 6% (jednak znane są w literaturze torfy dające przy ekstrakcji 8 — 22,5% bitumin), węgle brunatne dają do 15% bitumin (węgle brunatne krajowe 6 — 9%) (2), węgle kamienne 0,1 — 1% bitumin. Są to dane przeciętne, istnieją węgle wykazujące krańcowe odchylenia od tych wydajności.

Zbadane produkty ekstrakcji gazowych tłustych węgli radzieckich wykazują zawartość

cyklicznych nasyconych i nienasyconych węglowodorów. Z nasyconych — węglowodory od C_9H_{18} do $C_{30}H_{60}$. Wykazano również zawartość w bituminach substancji o ogólnych wzorach: $C_n H_{2n-1} OH$, $C_n H_{2n-5} OH$, $C_n H_{2n-7} OH$ i amin aromatycznych o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 7 — 12. Nieco lepszym rozpuszczalnikiem okazała się mieszanina benzenu i alkoholu, która daje stosunkowo większą ilość ekstraktu niż benzen, co stwierdzono również dla krajowych węgli brunatnych (3). Bardzo dobrym rozpuszczalnikiem okazała się tetralina. Ponieważ ilość ekstraktu wzrasta ze wzrostem temperatury wrzenia rozpuszczalnika, można by przypuścić, że organiczną substancję paliwa stałego można całkowicie rozpuścić przez dobranie rozpuszczalnika o odpowiednich własnościach chemicznych i odpowiednio wysokiej temperaturze wrzenia. Pewnym potwierdzeniem tego przypuszczenia jest użycie w charakterze rozpuszczalnika oleju antracenowego. Jednemu z badaczy (4) udało się prawie całkowicie przeprowadzić do roztworu węgiel tłusty o uziarnieniu 2 mm, ogrzewając go w ciągu 15 min. w temperaturze 410° w oleju antracenowym. Badacz ten (Gillet) przypuszcza, że przy ekstrakcji w oleju antracenowym zachodzi proces analogiczny do depolimeryzacji.

Ekstrakcja aniliną daje rozmaite wydajności, np. dla jednego z ukraińskich węgli brunatnych tylko 4%, podczas gdy kamienne węgle Zagłębia Donieckiego dają 19,5 do 23,8% ekstraktu anilinowego. Ciekawe jest również zagadnienie ekstrakcji paliw w pirydynie. Np. dla węgla gazowego (wg Kuźniecowa) przy użyciu pirydyny i jej homologów, wydajność ekstraktu spada w miarę wprowadzenia do pierścienia pirydynowego dwóch lub trzech grup metylowych. Interesujący jest fakt, że fenol i pirydyna wyciągają z węgla substancje o tym samym składzie. Jak wykazały badania Illingworth'e (5) i Chorążego (6) (7) ogrzanie węgla przed ekstrakcją zwiększa znacznie ilość ekstraktu. Zjawisko to zdaniem wymienionych badaczy należy tłumaczyć procesem depolimeryzacji bituminów pod wpływem ogrzewania.

Ekstrakcja pod ciśnieniem

Ekstrakcja ciśnieniowa daje lepsze wyniki. Ekstrakcja benzenem rozmaitych węgli Zagłębia Donieckiego daje wydajność w granicach

8,7 do 12,8%. Wysoką wydajność tej ekstrakcji tłumaczy się procesami depolimeryzacji zachodzącymi przy ogrzewaniu paliwa z benzenem pod ciśnieniem. Przy tym nie wyklucza się możliwości, że dla niektórych paliw stałych rozpuszczaniu ulegać będą substancje wchodzące w skład ich części humusowej. Zdaniem niektórych autorów podczas ekstrakcji pod ciśnieniem torfów i węgla brunatnych przy pomocy benzenu obserwuje się rozkład substancji humusowej. Wyniki ekstrakcji węgla wysoko wrzącymi rozpuszczalnikami, np. olejem antracenowym, a również ekstrakcja pod ciśnieniem fenolem lub mieszaniną fenolu, naftalenu i tetraliny, potwierdzają przypuszczenie, że przy rozpuszczaniu węgla zachodzi proces depolimeryzacji substancji węglowej. Wyniki ekstrakcji pod ciśnieniem można by streścić następująco: Znaczną część substancji organicznej węgla można przeprowadzić do roztworu dobierając odpowiedni rozpuszczalnik zbliżony pod względem własności chemicznych do substancji węglowej pod warunkiem, że ekstrakcja powinna przebiegać w temperaturze niższej od temperatury rozkładu węgla. Zestawienie wyników ekstrakcji dla węgli kamiennych i brunatnych wykazuje, że węgle brunatne dają więcej ekstraktu niż węgle kamienne. Niezupełność rozpuszczania się węgla kamiennych tłumaczy się tym, że pozostałość po ekstrakcji przedstawia substancję wysoko spolimeryzowaną, której w danych warunkach nie można przeprowadzić do roztworu. Prace nad ekstrakcją węgla zostały już wykorzystane dla celów przemysłowych. Np. w jednym z zakładów uwodornienia węgla w Zagłębiu Radzieckim, węgiel poddaje się ekstrakcji pod ciśnieniem gazów zawierających wodór i po odpędzeniu rozpuszczalnika poddaje się uwodornieniu. Tą metodą przerabia się około 30 tys. ton węgla rocznie (8).

Dalsze prace w dziedzinie ekstrakcji paliw prowadzono w celu: 1) poznania warunków maksymalnego rozpuszczenia substancji organicznej paliwa, 2) dobrania najtańszych i łatwo dostępnych rozpuszczalników, 3) zbadania mechanizmu ekstrakcji organicznej substancji węgla, 4) opracowania nowych technologicznych procesów przeróbki paliw stałych z uprzednim ich rozpuszczeniem. Opublikowane z tej dziedziny prace prowadzą do następujących wniosków: 1) wydajność ekstrakcji paliw stałych

rozmaitych typów zwiększa się z podwyższeniem temperatury ekstrakcji, osiągając maksimum w temperaturze ok. 400°C , 2) temperatura ekstrakcji powinna być niższa od temperatury krytycznej danego rozpuszczalnika, 3) ilość ekstraktu z tego samego paliwa w różnych rozpuszczalnikach jest różna, 4) wzrost stopnia uwęglenia paliwa obniża wydajność ekstrakcji w tym samym rozpuszczalniku (np. w tetralinie jeden z węgli donieckich marki G 69,9%, inny węgiel tego zagłębia, marki T — 12%, antracyt 6%, a prawie czysty grafit 0,6%), 5) do najlepszych rozpuszczalników należy mieszanina tetraliny, naftalenu i fenolu w stosunku 1:1:1 [w temperaturze 400°C 92,2% rozpuszczalności wg M. C. Sudiłowskiej (9)]. Bardzo wysoka jest rozpuszczalność węgla w oleju antracenowym (np. wspomniany wyżej węgiel marki G 89,8%, a nawet marki T 22,7%). Wysoką rozpuszczalność dają również aminy [np. dwumetyloanilina 92,3% ekstraktu węglowego wg Diakowej (10)]. O-cykloheksylofenol daje 81 do 82% ekstraktu, a 1, 2, 3, 4-tetrahydro-5-hydroksynaftalen — 85%, podczas gdy ten sam węgiel dawał w tetralinie około 49% ekstraktu (8). Jeżeli chodzi o ekstrakcję niektórych odmian petrograficznych to, jak wykazały badania Diakowej, najwięcej ekstraktu daje wityt, następnie klaryt, duryt i fuzyt. W. I. Zabawin (11) uzyskał dla witytu 99% ekstraktu.

Ciekawą jest rzeczą, że otrzymane roztwory nawet dla tego samego rozpuszczalnika różnią się swym charakterem, składem i własnościami. Badania jednego z węgli radzieckich wykazały, że roztwór tego węgla w tetralinie jest jednorodny, nie daje tzw. zjawiska Tyndalla, podczas gdy roztwór tego samego węgla w anilinie przejawia zjawisko rozpraszania światła. Pozwala to na przypuszczenie, że roztwór tego węgla w tetralinie jest rzeczywistym roztworem, a w anilinie roztworem koloidowym. Roztwór w tetralinie z czasem ulega zmianom, zachodzi częściowe skupianie się cząstek węgla i zaczynają się one zbliżać do koloidowego stopnia dyspersji. Po upływie 10 do 12 dni obserwuje się już opadanie osadu, co tłumaczy się powstaniem skupień cząstek węglowych tak wielkich rozmiarów, że sedymentują one pod działaniem siły ciężkości. Stwierdzono, że im wyższa jest rozpuszczalność danego węgla w

danym rozpuszczalniku, tym łatwiej tworzy on rzeczywiste roztwory. W związku z powyższymi badaniami nasuwa się pytanie jaki jest mechanizm rozpuszczania węgla w wysokiej temperaturze. Istnieje przypuszczenie, że węgiel początkowo wchłania rozpuszczalnik i pęcznieje. W napęczniałym węglu rozpuszczalnik działa na składniki bitumiczne, a te ostatnie rozpuszczają pozostałe składniki węgla. Ponieważ proces prowadzi się w wysokiej temperaturze, zachodzi depolimeryzacja substancji węglowej, co ułatwia proces rozpuszczania. Związek między pęcznieniem a rozpuszczalnością węgla nie zawsze może być zaobserwowany. Np. tetralina wywołuje słabe pęcznienie węgla kamiennych, a ma większą zdolność rozpuszczania niż pirydyna i anilina. Gillet przypuszcza, że w procesie rozpuszczania zachodzi depolimeryzacja substancji węgla, którą poprzedza wydzielanie się CO_2 (w temperaturze ok. 315°), a nawet niewielkich ilości metanu (w temperaturze ok. 345°). W rezultacie swych badań autor ten dochodzi do wniosku, że roztwory węgla kamiennych w olejach ciężkich są mimo wszystko roztworami koloidowymi i mało stabilnymi. Istnieje również pogląd, że rozpuszczalnik działa w dwojaki sposób, a mianowicie część bituminów rozpuszcza, a ochronne huminy dysperguje. Zgodnie z tym produkt otrzymany przy ekstrakcji węgla kamiennych jest organozolem [hipoteza Kreulen'a (12)], który składa się z dwóch faz: a) olejowej stanowiącej ośrodek dyspersyjny i b) fazy rozproszonej (micelarnej). Micele dzielą się na liofilowe (substancje ochronne) i liofobowe (jądra micelarne). Olejowy ośrodek składa się z bitumin podobnie jak substancje ochronne. Jądro micelarne składa się z humin. Między jądrami micelarnymi a ochronnymi bituminami jest ścisły związek, stąd sądzono, że nie można ich ilościowo rozdzielić, jakkolwiek robiono próby ich rozdzielenia za pomocą rozpuszczalników o różnym napięciu powierzchniowym. Na drodze doświadczalnej stwierdzono, że frakcje otrzymane za pomocą rozpuszczalników o niskim napięciu powierzchniowym (eter naftowy, pentan) badane pod ultramikroskopem były optycznie czyste, podczas gdy frakcje otrzymane za pomocą rozpuszczalników o wyższym napięciu powierzchniowym nie były jednorodne. Substancje otrzymane za pomocą rozpuszczal-

ników o niskim napięciu powierzchniowym różniły się od miceli tym, że nie mogły być przemienione w kwasy huminowe przez utlenienie. Własności ochronne bituminów silnie maskują własności jąder micelarnych. Stopień karbonizacji humin także wpływa na micelarne jądra, przy czym te ostatnie, zarówno jeżeli chodzi o stopień karbonizacji, jak i wymiary nie są jednakowe. Trwałość tych organozoli zarówno bez rozpuszczalnika, jak i w obecności rozpuszczalnika określa się przede wszystkim napięciem powierzchniowym na granicy micela-ośrodek. Aktywność dyspergującego rozpuszczalnika przy wszystkich pozostałych jednakowych warunkach określa się przede wszystkim jego napięciem powierzchniowym. Niektórzy autorzy są zdania, że pęcznienie albo rozpuszczanie polimerów o wysokim ciężarze cząsteczkowym jest funkcją $\frac{\mu}{\epsilon}$ (μ = moment dipolowy, ϵ = stała dielektryczna) rozpuszczalnika. Agde i Hubertus (13) podają, że stopień pęcznienia i rozpuszczania węgla w rozpuszczalniku zależy od tej funkcji, a największe pęcznienie i rozpuszczalność stwierdzono przy użyciu rozpuszczalników mających momenty dipolowe ok. 2,5 i stałe dielektryczne 13 — 20.

Na podstawie wyżej przytoczonych wywodów można wyciągnąć ogólny wniosek, że substancje paliw nawet czysto humusowych ulegają w wysokiej temperaturze dyspersji w rozpuszczalniku z powstawaniem roztworów koloidowych. Efekt ekstrakcji zależy od temperatury procesu i napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika, które może służyć jako kryterium jego działania. Jednak niektóre węgle dają również znaczną ilość ekstraktu w niepopularnych rozpuszczalnikach (np. tetralenie) z powstawaniem rzeczywistych roztworów. W procesie ekstrakcji paliw w tetralenie zachodzi powstawanie naftalenu na koszt odwodornienia tetralenu i wydzielenie wodoru in statu nascendi. Ten wodór wykazuje dodatni wpływ na głębokość ekstrakcji i stabilizację roztworu węglowego. Zachodzi przypuszczenie, że ekstrakcja będzie efektywna w rozpuszczalnikach zdolnych do wydzielenia wodoru in statu nascendi.

Ciekawe są wyniki ekstrakcji fenolem pod ciśnieniem wodoru 80 atm. Ciężary cząsteczko-

we tych ekstraktów wahają się od 295 do 376. Ekstrakty z węgla kamiennych mają znacznie większe wartości ciężarów cząsteczkowych niż ekstrakty z węgla brunatnych.

Wpływ wielkości ziarna na wydajność ekstrakcji.

Stwierdzono, że wielkość ziarna nie ma znacniejszego wpływu na wydajność ekstrakcji, dopiero przy rozdrobnieniu poniżej 1μ obserwuje się gwałtowny i znaczny wzrost ekstraktu. Opierając się na tym, niektórzy autorzy stworzyli teorię komórkowej struktury węgla, zbliżonej do struktury komórkowej roślin pierwotnych, z których powstał węgiel. Przez mienie następuje rozerwanie ścianek komórek i uwolnienie się rozpuszczalnych substancji. Analogicznie zachowują się podczas mechanicznej obróbki niektóre substancje żywiczne pochodzenia roślinnego. Można również nagły wzrost ekstraktu wyjaśnić nie zakładając struktury komórkowej. Stwierdzono bowiem, że gazy zawarte w węglu da się usunąć dopiero przez jego zmielenie do rozdrobnienia poniżej 1μ . W ten sposób w krótkim i niekompletnym zarysie przedstawiałaby się sprawa badań struktury paliw na drodze ekstrakcji.

Badania potwierdzające micelarną strukturę węgla

Badania za pomocą mikroskopu elektronowego potwierdzają teorię micelarnej struktury węgla. Przeprowadzone doświadczenia z ekstraktem pirydynowym wykazują istnienie w nim cząstek o wielkości ziarna $100 - 1 \text{ m}\mu$ ($1.000 - 10 \text{ \AA}$). Również stwierdzono, że otrzymane z węgla kwasy huminowe wykazują strukturę cząstek o średnicy $100 \text{ \AA}$. Ciekawe wyniki dają również pomiary ciepła zwilżania wykonane dla szeregu węgli brytyjskich (14). Jak wiadomo ciepło zwilżania ciała stałego przez ciecz jest wprost proporcjonalne do powierzchni substancji zwilżanej. Pomiary ciepła zwilżania metanolem dały różne rezultaty od 20 cal do 2 cal na 1 g. Powierzchnia dostępna dla alkoholu metylowego wynosi $200 \text{ m}^2/\text{g}$ węgla. Obliczona stąd micela węglowa miałaby średnicę $230 \text{ \AA}$. Z tego wynika, że węgiel nie jest zdyspergowany molekularnie w metanolu i metanol jedynie powierzchniowo kontaktuje z micelą, której nie może przenikać. Stwier-

dzono, że przedłużanie mielenia nie zmniejsza wielkości ziarna poniżej komórki micelarnej. Substancje o budowie micelarnej, a więc i węgiel, mają tę właściwość, że posiadają małą powierzchnię zewnętrzną a dużą wewnętrzną. Duże cząsteczki rozpuszczalnika nie są zdolne przenikać do wnętrza struktury. Średnica miceli wynosi wg autorów tych prac (15) ok. 180 Å. Mając obliczoną przeciętną wielkość miceli przystąpiono do opracowania jej budowy. Najprostsza i może najłatwiejsza do przyjęcia jest hipoteza nadająca micelom kształt kulisty i równą objętość. Wielkość powierzchni międzymicelarnej jest uwarunkowana deformacją miceli, w ten sam sposób w jaki uległyby deformacji piłki plastelinowe, jeśli by szeregi podobnie uformowanych piłek był poddawany ciśnieniu. Chociaż model ten jest bezwątpienia zbyt uproszczony, daje on zdaniem

autorów podstawę do wytłumaczenia szeregu znanych właściwości węgla.

Literatura

1. M. I. Kuzniecowa i W. W. Dybski, *Žurn. Prikl. Chim.* **20**, 976 (1947).
2. W. Kuczyński, S. Przybora i F. W. Kotteras, *Przegl. Chem.* **6**, 254 (1948).
3. W. Kuczyński i J. Gilewicz, *Przegl. Chem.* **6**, 7 (1948).
4. Gillet, *B. Chem.* **24**, 421 (1936).
5. Illingworth R. *Fuel* **1**, 213 (1922).
6. Choraży M. *Przemysł Chem.* **15**, 233—52, 257—70 (1931).
7. Choraży M. *Chemia i technika* **VIII**, 45, (1950).
8. I. B. Rapaport. *Iskustwiennoje židkoje toplivo*, (1949).
9. I. B. Rapaport, M. S. Sudziłowska. *Ch. T. T.* **8**, 736 (1935).
10. M. K. Diakowa i N. A. Dawtian, *Žurn. Prikl. Chim.* **21**, 119 (1948).
11. W. I. Zabawin, *Izw. AN.SSSR-O.T.N.* **4**, 27 (1941).
12. D. J. W. Kreulen, *Fuel* **25**, 99 — 103 (1946).
13. Agde i Hubertus, *Braunkohlenarchiv* **36**, 3 (1936).
14. E. M. Dresel i M. Griffith, *Fuel* **28**, 193 (1949).
15. D. H. Bangham i współpr., *Fuel* **28**, 231 (1949).

Wykorzystanie rafineryjnych odpadków naftowych jako środków powierzchniowo-czynnych

A. Wachal

Rafineria Jasło

Powstające pod wpływem kwasu siarkowego przy rafinacji destylatów naftowych sulfokwasy podobnie, jak kwasy naftenowe usuwane przy alkalicznym myciu destylatu są związkami powierzchniowo czynnymi. Sulfokwasy można również otrzymać przez sulfonację kwasu odpadkowego. Sulfokwasy naftowe mają budowę zbliżoną do wielu cennych otrzymywanych syntetycznie związków powierzchniowo czynnych i wraz z kwasami naftenowymi mogą mieć zastosowanie w wielu dziedzinach. W celu zwrócenia uwagi na naftowe odpadki rafinacyjne jako źródło tanich związków powierzchniowo czynnych, omówiono zastosowania ich do rozmaitych celów.

Получаемые при рафинации нефтяных дестиллятов действием серной кислоты сульфо-кислоты и нафтеновые кислоты, удаляемые щелочным промыванием дестиллята являются соединениями поверхностно-активными. Сульфо-кислоты можно также получить сульфонированием кислоты-отброса. Структура нефтяных сульфо-кислот схожа со структурой многих ценных синтетических поверхностно-активных соединений. Сульфо-кислоты, как и нафтеновые кислоты находят широкое применение в разных областях. В статье рассмотрено использование нефтяных дестилляционных отбросов, как источника дешевых поверхностно-активных соединений.

Sulphonic acids formed by refinement of petroleum distillates with sulphuric acid as well as naphthenic acids removed by alkali washing of distillates are surface-active compounds. Sulphonic acids can be equally obtained by sulphonation of waste acids. The structure of petroleum sulphonic acids is similar to many valuable synthetic surface-active agents and the industrial application of these and of naphthenic acids can be versatile. The importance of petroleum wastes as a source of cheap surface-active agents is stressed and many uses of these compounds for various purposes are discussed.

Przemysł naftowo - rafineryjny stosuje dla nadania destylatom pożądaných własności rafinację selektywną lub kwasową.

W wypadku rafinacji selektywnej jako produkt uboczny otrzymuje się ekstrakt, na który składają się związki o charakterze aromatycznym. Ekstrakt ten pod nazwą „Naftolen“ zużywany jest w całości przez przemysł gumowy, jako plastifikator do gumy.

Zwykle destylat rafinowany selektywnie wymaga jeszcze następczego traktowania małą porcją kwasu dla poprawienia pewnych własności.

Rafinacja kwasowa, która jest jeszcze u nas jak i w wielu krajach panującą metodą rafinacji, daje odpadki kwaśne i odpadki alkaliczne (otrzymywane przy myciu alkalicznym rafinowanego destylatu).

W charakterze czynnika rafinującego używa się kwasu siarkowego. Na destylaty naftowe niskowiskozowe składają się indywidualne chemiczne należące do trzech grup węglowodorowych, a mianowicie: parafinów, naftenów (cykloparafinów) i aromatów. Wyżej wiskozowe destylaty tworzą węglowodory, na których budowę składają się elementy dwóch lub trzech nawet powyżej podanych grup węglowodorowych. Mogą więc występować w nich np. węglowodory o mieszanym pierścieniach aromatycznych - naftenowych z bocznymi łańcuchami parafinowymi o rozmaitej długości. Węglowodory tego typu mają największy udział w ilościowym składzie wyżej wiskozowych destylatów. Naturalnie występują w nich również węglowodory składające się z kilku pierścieni (2, 3, 4) czysto aromatycznych, czy naftenowych z bocznymi łańcuchami parafinowymi lub czysto parafinowe o długim łańcuchu. Te stanowią jednak mniejszy udział procentowy.

Jak widać z powyższego wyżej cząsteczkowych węglowodorów naftowych nie udaje się zaszereżować do jednej z grup węglowodorowych, lecz można tu mówić tylko o wzajemnym stosunku elementów budowy przynależnych do poszczególnych grup (Analiza pierścieniowa Wattermana). Ten wzajemny stosunek zależny jest od charakteru i pochodzenia ropy naftowej, z której dany destylat otrzymano.

Oleje składają się z drobin mających przeciętnie 20 — 30 kilku atomów węgla. Wraz

z wzrastającym ciężarem właściwym destylatu, zwiększa się procentowy udział asfaltenów. Są to związki, których budowa nie została jeszcze poznana, ale przypuszcza się, że są to wysokodrobinowe połączenia policykliczne, w których poszczególne człony, złożone z alkilowanych pierścieni naftenowych i aromatycznych, połączone są ze sobą mostkami tlenowymi i siarkowymi.

Inne związki pod względem ilościowym nie odgrywają poważniejszej roli.

Działanie H_2SO_4 podczas rafinacji na wyżej omówione składniki destylatów zależy od ich budowy.

Węglowodory parafinowe, naftenowe, jak i związki pierścieniowe o dużej ilości bocznych łańcuchów parafinowych, nie ulegają sulfonowaniu. Parafiny i nafteny dzięki małej reaktywności, a związki pierścieniowe dzięki osłaniającemu działaniu bocznych łańcuchów parafinowych. W odniesieniu do tych węglowodórów w niewielkim stopniu może mieć miejsce rozpuszczanie przez H_2SO_4 .

Węglowodory, w których budowie przeważają elementy aromatyczne, są bardziej reaktywne i może tu zachodzić sulfonacja.

Pod względem ilościowym najważniejszą rolę odgrywa działanie H_2SO_4 na ciała asfaltowate, tj. utwory koloidalne o rozmaitej strukturze, na których budowę składają się w głównej mierze asfalteny.

Ciała asfaltowate, ze względu na zachowanie się wobec rozpuszczalników (co stoi prawdopodobnie w związku ze stopniem polimeryzacji) można podzielić na asfalty twarde i miękkie. Substancje te podobnie jak inne substancje żywicowate są usuwane szybko przez H_2SO_4 . Jego działanie na ciała asfaltowate zależy od ich natury. Asfalty twarde koagulują się pod wpływem H_2SO_4 , a asfalty miękkie częściowo koagulują, a częściowo rozpuszczają. Tym fizycznym działaniom towarzyszy zwykle równoczesne częściowe utlenienie z wydzieleniem SO_2 , przy czym asfalty twarde są łatwiej utleniane. Sulfonowaniu towarzyszy zwykle utlenienie połączone z następnym żywieniem.

W efekcie działania H_2SO_4 z destylatu zostają usunięte reaktywne składniki psujące jego własności. Zbierają się one na dnie naczynia rafinacyjnego przeważnie w formie czar-

nej, żywicowatej masy lub (z lekkich destylatów) w postaci płynnej.

Ten produkt zwany jest potocznie kwasem odpadkowym. Drugim ubocznym produktem są ługi odpadkowe, otrzymywane po myciu rafinatu słabym (ca 6%) roztworem NaOH. Podczas mycia alkalicznego usunięte zostają z rafinatu sulfokwasy w formie soli sodowych, którym obecność długich bocznych łańcuchów parafinowych umożliwia rozpuszczanie się w rafinacie oraz związki tlenowe (które destylat zawierał przed rafinacją) w postaci sulfonawanej, jak np. policykliczne fenole lub w postaci niezmienionej, jak kwasy naftenowe, na które stężony H_2SO_4 nie działa.

Kwasy odpadkowe pod względem chemicznym są mieszaniną najróżnorodniejszych związków, które można podzielić na:

- 1) kwasy nieorganiczne: H_2SO_4 i H_2SO_3 (powstały przez redukcję H_2SO_4).
- 2) Kwasy organiczne: sulfokwasy nierozpuszczalne w oleju oraz kwasy asfaltogenowe (asfalteny z grupą $-COOH$).
- 3) Woda pochodząca częściowo z reakcji chemicznych, a częściowo doprowadzona z substratami rafinacji (wilgotny destylat, 95% kwas siarkowy).
- 4) Neutralna masa organiczna, składająca się w głównej mierze z rozpuszczonych, koagulowanych, utlenionych i żywicowanych substancji asfaltowatych oraz różnego rodzaju związków siarkowych, produktów działania H_2SO_4 .

Ługi odpadkowe przedstawiają rozcieńczony roztwór (ca 3%) NaOH z pewną zawartością soli sodowych, kwasów naftenowych, sulfokwasów rozpuszczalnych w oleju, Na_2SO_4 oraz ew. małych ilości siarczanów alkilowych, soli sodowych, kwaśnych estrów H_2SO_4 i zemulgowanego oleju.

Przez wysalanie lub wykwaszanie ługów odpadkowych otrzymuje się produkt składający się w 20 — 40% z oleju mineralnego, a resztę stanowią kwasy naftenowe i sulfokwasy rozpuszczalne w oleju.

Te dwa ostatnie składniki odznaczają się dużą czynnością powierzchniową. W niektórych wypadkach mogą one mieć zastosowanie nie w postaci nieodolejonej, jednak dla większości zastosowań odolejenie jest niezbędne.

Niektóre zastosowania wymagają pozbawienia kwasów naftenowych ich niezbyt przyjem-

negu zapachu oraz wyosobnienia związków o jasnej barwie.

Jednakowoż te zagadnienia, jakkolwiek już rozpracowane częściowo za granicą, u nas nie są jeszcze pozytywnie rozwiązane.

Z kwasów odpadkowych związki powierzchniowo - czynne można otrzymywać dwiema drogami:

- 1) Wyosobnienie istniejących sulfokwasów.
- 2) Utworzenie nowych sulfokwasów przez powtórna sulfonację, której poddaje się cały kwas odpadkowy.

Wynosobnienie sulfokwasów poprzedzane jest zwykle zobojętnieniem kwasu odpadkowego: wapnem, sodą lub ługiem. Ilość otrzymanych soli sulfokwasów zależy w dużym stopniu od użytego środka zobojętniającego. Jeżeli zobojętnia się wapnem, to do roztworu wodnego przechodzą sulfokwasy posiadające sole wapniowe rozpuszczalne w wodzie, natomiast duża ilość sulfokwasów posiadających sole nierozpuszczalne pozostaje w masie organicznej. Gdy kwas odpadkowy zawiera duży procent wolnego H_2SO_4 , to tworzący się podczas zobojętniania $CaSO_4$ (mając rozwiniętą powierzchnię) wyadsorbowuje na niej znaczną część sulfokwasów będących związkami wysokodrobinowymi i wtedy wydajność sulfokwasów jest szczególnie mała.

Zwykle sole wapniowe przeprowadza się w sole sodowe (przez wymianę z Na_2CO_3), gdyż te mają lepsze własności pienne. Sulfoniany te w stanie suchym są substancjami krystalicznymi koloru jasno-zielonego lub jasno-zielonobłękitnego. Roztwór wodny o kolorze herbaty posiada własności silnie pienne, dając białą pianę, która utrzymuje się około godziny.

Sulfoniany, otrzymane z kwasu odpadkowego po dymiącym H_2SO_4 , mają kolor od ciemnobłękitnego — aż do czarnego, a w roztworze ciemno - zielony, dając pianę w odcieniu zielonym, natomiast wolne sulfokwasy dają pianę koloru zielonego.

Jeżeli chodzi o utworzenie nowych sulfokwasów przez sulfonację, to jest to zabieg stosunkowo trudny, gdyż względnie łagodne warunki nie odnoszą pożądanego skutku, a powodują tylko polimeryzację kwasu odpadkowego, natomiast bardziej zaostrzone warunki powodują zwęglenie i utlenienie substancji, a produkty sulfonowania stanowią tylko nieznaczny procent.

Jednakowoż pewne spostrzeżenie uczynione podczas prób pozwoliło na rozwiązanie tego zagadnienia w bardzo prosty sposób, przyczem sulfonacja w tych warunkach może być przeprowadzona w używanych naczyniach rafinacyjnych tak, że odpada potrzeba instalowania specjalnych sulfonatorów.

Zawartość H₂SO₄ sięgająca u kwasów odpadkowych z nafty 70%, a zmniejszająca się dla wyżej wiskozowych destylatów do około 20%, pozwala na robienie takich mieszanek kwasów odpadkowych, które dla sulfonacji wymagają stosunkowo nieznacznego dodatku kwasu siarkowego tak, że sulfokwasy mogłyby być otrzymywane niewielkim nakładem kosztów.

Otrzymane w ten sposób sulfokwasy posiadają w stanie suchym wygląd asfaltu. Roztwory wodne mają kolor ciemno - zielony, pianą się dobrze, ale dają pianę o stosunkowo małej trwałości. Dodatek koloidów dodatnio wpływa na trwałość piany, jak i na zdolność usuwania brudu. Pewnymi dodatkami można spowodować otrzymanie roztworów o jasnej barwie.

Ilościowe możliwości produkcji sulfokwasów z kwasów odpadkowych może zilustrować fakt, że straty destylatu przy rafinacji wynoszą od 3 — 30% wagowych, a ilość zużywanego do rafinacji produktów naftowych H₂SO₄ jest ogromna. (Stany Zjednoczone zużywają 16% całej swojej produkcji H₂SO₄ do tego celu).

Jak z tego widać w razie zapotrzebowania można by było produkować z tego „surowca” setki ton związków powierzchniowo-czynnych.

Najtrwalszą pianę dają substancje otrzymane z odpadków alkalicznych. Odolejone kwasy naftenowe i sulfokwasy rozpuszczalne w oleju dają roztwory wodne koloru brązowego o wielkiej sile pienienia. Część piany utrzymuje się przez przeszło dobę.

Skład chemiczny

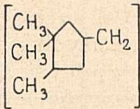
kwasów naftenowych i sulfokwasów

O charakterze chemicznym związków powierzchniowo - czynnych otrzymywanych z odpadków naftowych może zorientować poniżej załączona tabela.

KWASY KARBONOWE

PODGRUPA	RODZAJ RESZTY WĘGLOWOD.	UWAGI!
----------	-------------------------	--------

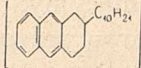
I. KWASY NAFTENOWE



Kwasy naftenowe	Reszta składająca się z jednego lub dwu pierścieni cyklopentylowych z bocznymi łańcuchami, z których jeden posiada grupę karboksylową.	Związki te występują w ropie i przechodzą do destylatów z których zostają usunięte przy myciu alkalicznym.
-----------------	--	--

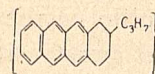
KWASY SULFONOWE

I. MONOSULFOKWASY ROZP. W OLEJU



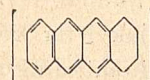
Sulfokwasy węglowodorowe	Reszta aromatyczno - naftenowa z długim łańcuchem parafinowym. Niekt. posiadają grupę — OH (polifenole — Pilat).	Znajdują się w ługach odpadkowych Tworzą się działaniem stęż. H ₂ SO ₄
Sulfokwasy żywiczne	Produkty utlenienia powyższych	Tworzą się działaniem dymiącego H ₂ SO ₄ na utlenione aromatyczne związki z długim łańcuchem parafinowym, lub przez łagodne utlenienie sulfokwasów węglowodorowych.

II. MONOSULFOKWASY NIEROZP. W OLEJU



Sulfokwasy węglowodorowe	Reszta aromatyczno - naftenowa z krótkim łańcuchem parafinowym.	Znajdują się w kwasach odpadkowych. Tworzą się działaniem stęż. H_2SO_4 .
Sulfokwasy żywiczne	Utlenione polimery o wys. ciężarze molekularnym.	Tworzą się pod działaniem stężonego H_2SO_4 na utlenione połączenie aromat. zawierające krótki łańcuch, lub bez łańcucha, jak również przez łagodne utlenienie kw. monosulfonowych.
Kwasy asfaltenosulfonowe	Utlenione polimery o wys. ciężarze molekularnym (asfalteny)	Tworzą się pod działaniem dymiącego H_2SO_4 wskutek reakcji utlenienia i kondensacji wysoko molekularnych węglowodórów aromatycznych.

III. KWASY DWUSULFONOWE NIEROZP. W OLEJU



Mniej aromatyczne dwusulfonowe kwasy	Reszta aromatyczno - naftenowa z krótkim łańcuchem parafinowym.	Znajdują się w kwasie odpadkowym. Tworzą się działaniem nadmiaru dymiącego H_2SO_4 na odpowiednie węglowodory lub ich monosulfokwasy.
Wysoko aromatyczne kwasy dwusulfonowe	Aromatyczna reszta bez łańcucha parafinowego	Otrzymuje się działaniem stężonego kwasu siarkowego.
Odpowiednie żywiczne i asfaltenowe dwusulfonowe kwasy	Odpowiednio utlenione i spoli-meryzowane substancje otrzymywane ze związków powyższych	

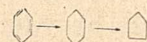
Należy jednak zaznaczyć, że związki te nie zostały jeszcze dokładnie zbadane i tabela ma charakter tylko orientacyjny. (Dla każdej grupy podano przykładowo przypuszczalną budowę reszty węglowodorowej kwasów naftenowych wg Brauna¹⁾, a sulfokwasów wg Sperlinga²⁾).

Jak widzimy z tabeli do kwasów polisulfonowych (zwykle dwusulfonowych) sulfonowane zostają stężonym H_2SO_4 substancje o charakterze wysokoaromatycznym bez bocznych łańcuchów parafinowych. Węglowodory o tak dużej cząsteczce mogą ulec stosunkowo łatwo utlenieniu i następnej polimeryzacji do substancji o charakterze żywic i asfaltenów. Ilość

grup sulfonowych w takim polimerze nadaje mu większą lub mniejszą rozpuszczalność w wodzie. Substancje te jak i sulfonowane asfalteny nadają sulfokwasom naftowym ciemny kolor. Dwusulfonowe kwasy powstają również z węglowodórów o pierścieniach aromatyczno-naftenowych z krótkimi łańcuchami bocznymi, które powodują, że konieczne jest działanie nadmiarem dymiącego H_2SO_4 . Natomiast podczas traktowania stężonym H_2SO_4 tworzą się tylko odpowiednie monosulfokwasy. Należy tu zaznaczyć, że z pewnego węglowodoru niekoniecznie musi powstać kwas sulfonowy o podobnym charakterze. Np. z węglowodoru o długim łańcuchu parafinowym nie zawsze powsta-

nie monosulfokwas rozpuszczalny w oleju, gdyż łańcuch parafinowy może ulec zniszczeniu wskutek działania H_2SO_4 , a pierścienie naftowe odwodornieniu i może powstać wysoko aromatyczny kwas dwusulfonowy. Boczne łańcuchy parafinowe utrudniają działanie sulfonujące H_2SO_4 . Gdy węglowodory takie jednak ulegną sulfonowaniu bez częściowej destrukcji, to obecność długich bocznych łańcuchów powoduje zdolność rozpuszczania się w oleju, jak również zwiększenie aktywności powierzchniowej. Ta ostatnia wzrasta również wraz ze stopniem rozgałęzienia łańcuchów.

Duży wpływ na aktywność powierzchniową ma charakter pierścieni. Jak stwierdzono³⁾ aktywność ta wzrasta w następującej kolejności:



Należałoby tu wspomnieć o praktycznym podziale sulfokwasów naftowych (wprowadzonym przez profesora Politechniki Lwowskiej Pilata), który oparty jest na rozpuszczalności soli wapniowych.

Podział ten ilustruje tabela ⁴⁾:

Określenia sulfokwasów	Rozp w oleju	Występowanie	Rozpuszczalność sulfonianów Ca	
			w H_2O	w eterze etyl.
sulfokwasy — α	nierozp.	kwas odp. po stęż. i dymiącym H_2SO_4	nierozp.	nierozp.
sulfokwasy — β	rozp.	ługi odpadk. po stęż. H_2SO_4	nierozp.	rozp.
sulfokwasy — γ	nierozp.	kwas odp. po stęż. H_2SO_4	rozp.	nierozp.
sulfokwasy — δ	rozp.	kwas odp. i ługi odp. po dym. H_2SO_4	nierozp.	rozp.

Związki powierzchniowo - czynne mają dzisiaj w różnych gałęziach przemysłu ogromne znaczenie.

Produkcja ich u nas jest niewystarczająca i oparta przeważnie na tłuszczach, które są surowcami drogimi i wykluczają ze względów kalkulacyjnych cały szereg zastosowań przemysłowych.

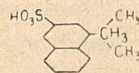
Artykuł ten ma na celu zwrócenie uwagi czynników miarodajnych przemysłu chemicznego na źródła tanich związków powierzchniowo-czynnych z odpadków naftowych zwłaszcza, że te ostatnie nie są obecnie zupełnie wykorzystywane lub wykorzystywane nieodpowiednio (dodawanie kwasów naftenowych do asfaltów, spalanie kwasów odpadkowych połączone zresztą z korozją opalanej aparatury).

Przemysł naftowy dysponuje ponadto potencjalnymi możliwościami otrzymania związków powierzchniowo-czynnych typu mersoli przez chlorosulfonację rozmaitych ekstraktów i mało wartościowych produktów.

W Anglii otrzymuje się np. przez sulfonację produktu krakowania petrolatum rewelacyjny

środek powierzchniowo aktywny pod nazwą „Teepol“ (sulfonowany olefin).

Z przeglądu własności i charakteru chemicznego sulfokwasów naftowych można się zorientować, że są to związki o budowie zbliżonej do syntetycznie otrzymanych związków powierzchniowo czynnych (kilka pierścieni, długi boczny łańcuch alifatyczny lub kilka krótkich) np. rozszczepiacz Twitchella, który jest pochodną sulfonową produktu reakcji naftalenu i oleiny, lub nekal:



Natomiast kwasy naftenowe nie mają odpowiednika w środkach syntetycznych.

Jak widać z tego, sulfokwasy naftowe, jak i kwasy naftenowe są bardzo cennymi składnikami odpadków rafineryjnych. Niestety u nas są one zupełnie niewykorzystywane mimo, że mogłyby znaleźć wszechstronne zastosowanie w rozmaitych dziedzinach.

Zastosowania kwasów naftenowych, sulfonowych i ich pochodnych

A. Tworzenie i rozbijanie emulsji

Emulsje są to dyspergowane układy dwóch faz (zwykle ciekłych), których trwałość zawdzięcza się obecności substancji obniżających napięcie między-powierzchniowe.

Rozróżniamy dwa zasadnicze typy emulsji: olej w wodzie (o/w) i woda w oleju (w/o). Przy traktowaniu układu dyspergowanego środkami obniżającymi napięcie powierzchniowe, rozpuszczającymi się w jednej z faz w zależności od charakteru dyspersji (o/w czy w/o), możemy dyspersję utrzymywać (emulsja) lub ją rozbijać (koagulacja). Dlatego ta sama substancja może raz działać jako środek emulgujący, a drugi raz jako deemulgator.

Wśród powierzchniowo aktywnych związków otrzymywanych z odpadków naftowych mamy związki rozpuszczające się w oleju, jak i rozpuszczające się w wodzie. Mogą być one stosowane do tworzenia, jak i do rozbijania różnorodnych emulsji.

Dotychczas stosowano je do rozbijania emulsji ropnych oraz jako deemulgatory przy rafinacji olejów mineralnych.

W przemyśle włókienniczym stosuje się emulsje olejów mineralnych do natłuszczenia, do których mogą być używane emulgatory z odpadków naftowych.

Niektóre nafteniany wzmagają zdolność olejów do dyspergowania ciał stałych. Sulfoniany stosowane są przy otrzymywaniu tworzyw sztucznych przy metodzie polimeryzacji w emulsji, gdzie mają funkcje emulgatora.

Ciekawym procesem przebiegającym w emulsji sulfonianów naftowych jest proces zestalania benzyny lub innych płynów organicznych. Proces ten opracowany przez Fuel Research Station polega na emulgowaniu benzyny lub innego płynu z roztworem mocznika i formaldehydu i małych ilości kwasu jako katalizatora. Tworzy się żywica mocznikowa i całość twardnieje. Stały produkt zawiera miliony indywidualnych kropelek zamkniętych w celkach, ze stwardniałej żywicy. W ten sposób zestalony płyn można magazynować w postaci cegieł. Otrzymuje się go z powrotem z wydajnością 96% przez sprasowanie. (Niedawno opisany został podobny proces pod nazwą „Carburolith“, stosujący alginian sodu

i CaCl_2 . Ciało stałe powstaje przez tworzenie żelu ⁵⁾).

Przytoczonych tu kilka przykładów nie wyczerpuje naturalnie możliwości zastosowania naftowych związków powierzchniowo czynnych dla tworzenia i rozbijania emulsji.

B. Włókiennictwo

Wiele włókien, a zwłaszcza surowa wełna wymaga przed przedzeniem wstępnego prania w celu usunięcia zanieczyszczeń, brudu i tłuszczu naturalnego, który pod wpływem powietrza jełczeje i żywiczeje.

Sulfoniany mają tę zaletę przy zastosowaniu do prania, że mogą być używane w rozmaitych zakresach pH i są odporne na wodę twardą. Własności piorące mają słabe pomimo dużej siły pienienia. Zaradzić temu można przez dodatek koloidów, które w stosunku do brudu odgrywają funkcje adsorbenta i nośnika. Mydła naftenowe mają dobre własności pieniące i piorące, ale odznaczają się nieprzyjemnym zapachem, który przechodzi częściowo na materiał, tak, że dla tego zastosowania konieczne jest ich odwodnienie na drodze pewnych zabiegów chemicznych.

W Związku Radzieckim stosuje się wielkie ilości kwasów naftenowych pod nazwą „Acidol“ a także ich soli sodowych — „Myłonaft“. U nas stosowano je również we włókiennictwie. Zaczęto nawet produkować pochodne sulfonowe, które pozwalają zastępować oleje tureckie ⁶⁾. Jednakże ze względu na zapach zaniechano ich stosowania. Zaznaczyć należy, że przykry zapach staje się coraz słabszy w miarę wzrastania ciężaru drobinowego, aż wreszcie zanika zupełnie.

Obecnie nasz przemysł włókienniczy zaczyna się ponownie interesować kwasami naftenowymi wobec postępów w dziedzinie ich stosowania za granicą.

Minich i Lewinson ⁷⁾ wyosobnili kwasy naftenowe jasnej barwy o doskonałych właściwościach piorących przewyższających wiele środków tego rodzaju. Również znana firma szwajcarska „Sandoz“ ⁸⁾ wypuściła przetwór naftenowy jako środek zwilżający do merceryzacji. Oczyszczona wełna i niektóre inne włókna muszą być przed przedzeniem ponownie natłuszczone w celu nadania włóknu niezbędnej śliskości

chroniącej go przed uszkodzeniem przez zgrzebla i grzebień oraz nadanie mu większej giętkości przez co staje się mniej łamliwa. Jako natłuszczek używa się emulsji oleiny, mineralnych olejów lub ich mieszaniny. W charakterze emulgatorów mogłyby być stosowane sulfoniany i nafteniany.

Można też znaleźć w literaturze wzmianki na temat różnych specjalnych zastosowań kwasów naftenowych i sulfokwasów jako preparatów powodujących szybkie i równomierne zwilżanie tkanin, równomierne wyfarbowanie (egalizacja) itp.

C. Technologia metali

Środki powierzchniowo czynne mogą mieć tu trzy główne zastosowania: ⁹⁾ jako środki flotujące, środki zapobiegające korozji i środki usuwające brud i tłuszcz z metalu.

Prowadzone są stale próby stosowania w tym charakterze sulfokwasów i kwasów naftenowych.

W literaturze znajduje się szereg wzmianek o zastosowaniu kwasów naftenowych, jako kolektorów i środków pianotwórczych (np. dla flotacji rud żelaznych).

Zastosowanie naftenianów i sulfonianów jako środków antykorozyjnych przy korozji kwasowej aparatury czy przy oczyszczaniu kwasowym powierzchni metali z warstwy tlenkowej jest również przedmiotem poważnych badań.

Części metalowe, które mają być powlekane elektrolitycznie, malowane lub w inny sposób wykańczane, muszą być uprzednio oczyszczone od resztek tłuszczu, brudu itp. Robi się to zwykle przy pomocy rozpuszczalników lub roztworów środków obniżających napięcie powierzchniowe. Dobrym działaniem odznaczają się tu mydła naftenowe.

D. Przemysł tłuszczowy

Sulfokwasy otrzymywane przy rafinacji olejów mineralnych dymiącym H_2SO_4 używane są pod nazwą kontaktu Petrowa do rozszczepiania tłuszczów. Szczególnie duże rozpowszechnienie ma ten kontakt w Związku Radzieckim, gdzie stosuje go wiele zakładów rozszczepiających tłuszcze. Tjutjunnikow i Juchnowskij ¹⁰⁾ podają, że przy zastosowaniu tego kontaktu zamiast rozszczepiacza Twitchella czas trwania rozszczepienia skraca się prawie dwukrotnie.

W literaturze znajdujemy ponadto wzmianki, że Ca nafteniany katalizują proces przeestrowania między olejami roślinnymi, mający na celu uzyskanie lepszych własności schnących. Ponadto nafteniany Ca, Cr, Mn, Pb używane są jako środki przyspieszające schnięcie (sykattywy) olejów schnących ^{4,10)}

Zarówno nafteniany, jak i sulfoniany mogłyby być użyte dla preparowania różnego rodzaju proszków do czyszczenia.

E. Przemysł mas plastycznych

W literaturze znajduje się szereg wzmianek na temat zastosowania rozmaitych pochodnych kwasów naftenowych, jako plastyfikatorów i rozpuszczalników.

A. Heidl omawia zastosowanie różnych estrów kwasów naftenowych. Estrы niższych jednowodorotlenowych alkoholi mogą być użyte jako plastyfikatory dla nitrocelulozy. Estrы z etylenoglikolem jak i alkoholem benzylovym mogą mieć zastosowanie jako przyspieszacze. Estrы te są jasnymi cieczami, które nie ciemnieją pod działaniem promieni ultrafioletowych. Rozpuszczają one nitrocelulozę we wszystkich stosunkach.

Braun podaje, że kwasy naftenowe rozpuszczają gumę i mogą być użyte do regeneracji kauczuku ze starych wyrobów gumowych ¹¹⁾.

H. Kellog ¹²⁾ patentuje zastosowanie plastyfikatorów dla naturalnej i sztucznej gumy. Patentuje on anilidy oraz amidy. Amidy są również używane jako plastyfikatory do mas fenolowo-formaldehadowych, furfurolowych, mocznikowych, poliwinylowych oraz jako środki antyutleniające (2—5%) dla gumy.

Chemiczny Instytut w Tyblisie, podaje możliwości otrzymania dobrych lakierów z: glicerydów, kwasów naftenowych w mieszaninie z estrami celulozy.

F. Farmaceutyki, środki insektobójcze itp.

Przeprowadzono szereg prób zastosowania sulfokwasów, jak i kwasów naftenowych i ich pochodnych jako środków farmaceutycznych. Dr Henryk Mierzecki ¹³⁾ prowadził badania nad działaniem terapeutycznym sulfokwasów naftowych.

Co do kwasów naftenowych, to ich sole K i NH_4 mają własności bakteriobójcze podobnie jak i ich sulfamidy.

Substancje powierzchniowo aktywne są zwykle używane do fabrykacji środków dyżenfekujących. Spełniają one tu funkcje nośników, rozpuszczalników i emulgatorów. Same mogą być inertne lub aktywne. Przykładem nieaktywnego emulgatora jest mydło emulgujące krezol w znanym preparacie dyżenfekującym „Lysol“.

Schuler w USA opatentował podobny preparat, zawierający sulfoniany rozpuszczalne w oleju, emulgujące fenol¹⁴).

Kwasy naftenowe są nie tylko emulgatorami, ale aktywnymi składnikami środków dezynfekujących. Bywają dodawane do specjalnych antyseptycznych mydeł do mycia. Wypadanie włosów, często spowodowane łupieżem lub podobnymi schorzeniami skóry, po pewnym czasie stosowania bywa przez to mydło usuwane. Pokrycie lub impregnacja rozmaitych produktów preparatami z kwasów naftenowych zapobiega ich pleśnieniu. Produkowane są również lakiery zawierające nafteniany Pb lub Hg.

Przebywające podczas wojny w podzwrotnikowych wilgotnych terenach Afryki i Azji amerykańskie oddziały wojskowe miały duże kłopoty z powodu istnego spustoszenia, jakie w ich ekwipunku tekstylnym (namioty, pokrycia itp.) powodowały grzybki typu pleśniaków i gnilne. Pierwsze niszczą powierzchnię na której wzrastają, a drugie powodują hydrolizę celulozy. Dopiero impregnacja naftenianami Zn i Cu położyła kres psuciu się materiałów. Cu nafteniany chronią włókna proteinowe przed bakteriami powodującymi proteolizę.

Nafteniany Cu używane są również do impregnacji drzewa.

Nafteniany (Cd, Cu, Pb, Hg) w roztworach 0,01—5% stosowano dla ochrony mahoni przed termitami, które niszczą te drzewa z upodobaniem. Związki te znalazły również zastosowanie jako środki insektobójcze dla spryskiwania w rolnictwie. Najczęściej stosowane są emulsje olejowe z pewnymi dodatkami. Posiadają one poza tym cenną własność: obniżając napięcie powierzchniowe, zwiększają zdolność rozpościerania się oleju tak, że na pokrycie tej samej przestrzeni potrzeba mniej środka spryskującego.

Należałoby i u nas spróbować jak działają różne preparaty z kwasami naftenowymi jako środki insekto- i bakteriobójcze.

G. Inne zastosowania

Sulfoniany rozpuszczalne w wodzie znajdują bardzo ważne zastosowanie w przygotowywaniu olejów wiertniczych. Poza tym nafteniany i sulfoniany jako silne środki pianotwórcze są stosowane w pożarnictwie do gaśnic.

Alkylaminowe nafteniany są używane jako dodatek do olejów turbinowych dla zapobiegania korozji. Otrzymuje się je przez ogrzewanie kwasów naftenowych z odpowiednią aminą lub też amina i kwas mogą być dodane w równoważnym stosunku do oleju. Własności antykorozyjne dodatków do olejów mogą być powodowane albo tym, że dodatek działa jako inhibitor, albo że zaemulgowuje dostającą się do oleju wodę, powstrzymując korozję również i przez zwiększenie adhezji oleju do metalu.

Do olejów wytrzymałych na wysokie ciśnienia dodaje się naftenian Pb⁴).

Dobrianskij i Malinowskaja omawiają zwiększenie smarności olejów pod wpływem dodatku Al naftenianów¹⁵). Nie wdając się w szczegóły nie można jednak nie wspomnieć o tym, że sulfokwasy są również szeroko stosowane w skórnicztwie, wyrobie past, papiernictwie i budownictwie.

Rozmaite nafteniany służą jako katalizatory w reakcjach utleniania węglowodorów do kwasów tłuszczowych. O. Hoover opatentował stosowanie dodatków małych ilości (0,1—10%) Cu naftenianów w celu stabilizacji siarki w ropie. Z ropy siarkowej destylowanej z takim dodatkiem nie wydziela się H₂S, merkaptany itd.

Jak widać z krótkiego przeglądu literatury sulfokwasy i kwasy naftenowe mogą być stosowane w wielu dziedzinach i należałoby się i u nas zająć ich wykorzystaniem.

Literatura

1. Braun, Oel u. Kohle **13**, 799 (1937).
2. Sperling, Ind. Eng. Chem. **40**, 890 — 7. (1948).
3. Pilat—Kisielow, Przegl. Chem. **5**, 56 (1947).
4. Pilat—„Zarys Technologi Nafty“ Lwów 1930.
5. J. E. C. News, Ind. Eng. Chem. **28**, 1906 (1950).
6. M. Dominikiewicz — „Chemia surowców uszlachetniających włókienniczych“ Łódź (1948), 535.
7. Minich i Lewinson, Text. Color. **60**, 698—705 (1938).
8. Sandoz, Pat. Bryt. 488620 (1935).
9. Schwartz, J. Perry, „Surface Active Agents“.

10. Tjutjunnikow Juchnowskij — „Technologia pierierabotki żyrow“.
11. Braun, Chem. Zeit., 59, 485 (1935).
12. H. Kellog-pat. amer. 2415, 336, luty (1947).
13. Mierzecki, Przegl. Farmakol. 3, (1933).
14. Schuler-Pat. amer. 2, 079722.
15. Dobrianskij i Malinowskaja, Żurn. Prik. Chimii, 20, 1050 (1947).

Kilka uwag o tendencjach rozwojowych światowego przemysłu oponowego

J. Bagniewski

Scharakteryzowano tendencje rozwojowe w produkcji opon samochodowych i podkreślono konieczność realizacji planu zorganizowanych badań w tej gałęzi przemysłu gumowego.

Дана характеристика общего развития шинной промышленности. Подчеркнута необходимость реализации плана организации исследований в этой отрасли резиновой промышленности.

Progress tendency in production of automobile tyres has been characterised. The necessity of realisation of planned, organised investigations in that branch of rubber industry has been emphasized.

Przemysł oponowy stanowi główną gałąź przemysłu gumowego ze względu na jego ważność w gospodarce krajowej, jak również na ilościowy stosunek produkcji opon i dętek do całkowitej produkcji przemysłu gumowego.

W okresie ostatniego trzydziestolecia przed drugą wojną światową zużycie kauczuku przez przemysł oponiarski stanowiło ponad 70% całkowitej konsumpcji światowej.

Ogromny rozwój motoryzacji w ostatnich latach wydaje się jeszcze bardziej podkreślać ważność tej gałęzi przemysłu gumowego.

Uwagi niniejsze posiadające jedynie charakter fragmentaryczny ze względu na brak literatury fachowej z dziedziny oponiarstwa mają za zadanie zwrócić uwagę na niektóre podstawowe problemy przemysłu oponowego.

I. Rozważania ogólne

Opony samochodowe projektowane są z reguły stosownie do wymagań stawianych przez konstruktorów samochodów. W chwili obecnej brak wiadomości teoretycznych o fizycznym zachowaniu się opony w czasie eksploatacji nie pozwala na sformułowanie poglądów, jakie są wymagania dla każdej cechy opony dla różnych typów samochodów. Zezwoliło to na dużą swobodę interpretacji tego zagadnienia, gdyż konstruktor opony opierał się na wypowiedziach fachowców z różnych dziedzin i projektował oponę stosownie do danych otrzymywanych od-

dzielnie od każdego z nich. Do chwili obecnej nie udało się stworzyć naukowej teorii opony, mimo wielu prób w tym kierunku. Między innymi zasługują tu na uwagę prace radzieckiego inż. Komarowa. Wypowiedzi poszczególnych konstruktorów oparte są jednak na doświadczeniu i często różnią się zasadniczo między sobą.

W ostatnich latach przedstawiciele przemysłu motoryzacyjnego doszli do przekonania, że dla zaspokojenia potrzeb reprezentowanego przez nich przemysłu należy korzystać ze wspólnych wyników badań. Należy się spodziewać, że pozwoli to na zrobienie dużego kroku naprzód dla teoretycznego poznania opony oraz da możliwość projektowania opon w oparciu o racjonalne podstawowe zasady.

W Polsce po wojnie pod tym względem sytuacja była specjalnie trudna. Okres wojny odsunął nasz młody dopiero powstający przemysł oponowy od osiągnięć krajów bardziej w tej dziedzinie zaawansowanych. Nawiązanie bardzo obiecującej współpracy z przedstawicielami przemysłu radzieckiego otwiera poważne możliwości korzystania z jego osiągnięć na tym polu.

Wobec ogromu nasuwających się problemów natury technicznej wydaje się, że sprawą bardzo pilną jest zapoczątkowanie prac mających na celu rozwiązanie zagadnień: opona jako część systemu zawieszenia samochodu oraz opona jako część systemu napędowego samochodu. Za-

równie konstruktor samochodu, jak konstruktor opony muszą być zgodni, jeżeli chodzi o ocenę tych dwóch zagadnień. Rozwiązanie ich leży poza możliwościami samego przemysłu gumowego i naraża na poważne trudności, jednak efekt ekonomiczny jaki można osiągnąć na drodze oszczędności pojazdu, ogumienia, paliwa jest niewspółmiernie duży z włożonym trudem.

Badania prowadzone w tym kierunku winny dać odpowiedź na szereg pytań, między innymi:

- a. Zdolność odkształcenia opony. — Wypowiedzi poszczególnych konstruktorów na ten temat różnią się zasadniczo tak, że trudno jest ustalić zdecydowaną linię postępu w tej dziedzinie. Zagadnienie to winno być rozwiązane ze względu na powiązanie z nim zasad konstrukcji zawieszenia samochodu.
- b. Zależność współczynnika tarcia od desenia bieżnika. — Współczynnik tarcia zależy od stanu nawierzchni drogi i od rodzaju rysunku bieżnika, który ma również wpływ na jego ścieralność. Bardzo często desień wpływający na poprawę przyczepności do drogi pogarsza ścieralność i dlatego optymalne rozwiązanie jest ciągle jeszcze sprawą otwartą. Znane jest, że gładki bieżnik znacznie pogarsza przyczepność opon w czasie jazdy po mokrej drodze. W dziewięćdziesiątych latach ubiegłego wieku pojawiają się pierwsze opony z deseniowym bieżnikiem. Badania wykazały, że zdolność przenoszenia siły napędowej przez oponę z bieżnikiem rzeźbionym na mokrej drodze jest ok. 40% większa od opony z bieżnikiem gładkim. Doceniając znaczenie tego zagadnienia zaczęto z kolei zastanawiać się nad wzorem desenia bieżnika. Badania przeprowadzone dla trzech zasadniczych rodzajów tego desenia (żeberka obwodowe, żeberka poprzeczne, żeberka skośne) wykazały, że najlepsze wartości we wszystkich warunkach można osiągnąć przy żeberkach skośnych ustawionych pod kątem 30° do linii środkowej profilu. W ostatnim czasie zdecydowanie przeważa tendencja obwodowego rysunku bieżnika. Ten rodzaj rysunku poprawia przyczepność opony do drogi oraz zmniejsza ścieralność bieżnika. Rozważania te odnoszą się oczywiście do opon normalnych, inne wymagania stawiane są oponom specjalnym, np. traktorowym, do pracy wyłącznie na miękkich gruntach itp. Ze względu

na różnorodność rozwiązywania tego problemu, a tym samym otrzymywania dużych różnic w przyczepności opony do drogi, wysunięto wnioski, aby ze względu na bezpieczeństwo jazdy postawić pewne stałe wymagania dla każdego typu opony.

- c. Pochłanianie części mocy silnika przez opony. — Część mocy silnika jest pochłaniana przez opony, co pociąga za sobą większe zużycie paliwa. Z drugiej strony część energii zamienia się w ciepło, co wywołuje przedwczesne zużycie opony. Najnowsze badania wykazały, że opona o średnicy obrotowej 15" pochłania 5 — 10% mocy mniej niż opona o tym samym przekroju lecz o średnicy 16". Stwierdzono również, że zastosowanie obręczy poszerzonych redukuje stratę mocy o około 10%. Zrozumiałe jest, że zmniejszenie ciśnienia wywołuje większe straty mocy, wskazane byłoby przeto zastanowić się w jakim kierunku należy pójść, aby przy obecnej tendencji zmniejszania ciśnienia pod jakim pracuje opona nie pogorszyć jej innych właściwości.

Nie wyczerpujemy tu wszystkich zagadnień nasuwających się w związku z fizycznym zachowaniem się opony i tendencjami rozwojowymi w tym kierunku. Nasuną się one przy studiach przeprowadzanych nad samą oponą.

W uzupełnieniu ogólnych rozważań o tendencjach rozwojowych opony należy wspomnieć o nowych metodach produkcyjnych. Niestety ze względu na brak dostatecznej literatury, posiadane wiadomości mają tylko ogólnikowy charakter.

Opony samochodowe osobowe produkowane są w czołowych fabrykach przeważnie na maszynach automatycznych, opony ciężarowe (tak jak to miało miejsce przed wojną), na zwykłych maszynach konfekcyjnych.

W okresie drugiej wojny światowej większość fabryk oponowych pracowała na kauczuku syntetycznym. Postęp w technice produkcji kauczuków syntetycznych i bardzo korzystne właściwości tzw. „kauczuku zimnego“ utrwalają możliwość szerokiego stosowania tych kauczuków w oponiarstwie. Ma to specjalne znaczenie dla krajów nie będących producentami kauczuku naturalnego, a posiadających wszystkie dane do rozbudowy produkcji kauczuku syntetycznego, jak to ma miejsce w naszym kraju. Należy wspomnieć na marginesie, że jedynym poważ-

nym producentem kauczuku naturalnego, poza strefą podzwrotnikową, jest ZSRR, gdzie produkcja opiera się na roślinach rosnących w klimacie umiarkowanym.

Kordy samochodowe budowane są z bawełny oraz włókien sztucznych, przy czym te ostatnie znajdują coraz szersze zastosowanie specjalnie przy produkcji opon ciężarowych. Niemiecki przemysł oponowy stosuje nadal jedwab wiskozowy o numerze przędzy 690 denier (tak jak to ma miejsce obecnie u nas). W Ameryce i Anglii stosuje się przędę 1200 denier i wyższych numerów.

Nylon znajduje zastosowanie przy budowie opon lotniczych oraz dużych wymiarów opon do celów specjalnych. Narazie traktowane to jest raczej eksperymentalnie i należy się liczyć z dalszym ulepszeniem włókna w zastosowaniu do produkcji kordów samochodowych.

Postęp w dziedzinie okładania metalu gumą zezwala na zastosowanie drutu jako osnowy opony. W chwili obecnej opony na osnowie z drutu stosowane są w wypadkach specjalnie trudnej pracy. Koszt wykonania przewyższa znacznie koszty opony na osnowie tkaninowej zarówno ze względu na koszty materiałowe, jak trudności wykonania. Najbliższa przyszłość okaże zapewne, czy opony budowane w oparciu o tę metodę znajdą w praktyce szersze zastosowanie.

II. Typy opon

Zasadniczy kierunek rozwoju opony nie jest trudny do ustalenia. Jeśli porównamy pierwsze typy opon budowanych przed przeszło sześćdziesięciu laty z oponą nowoczesną, zdecydowanie zarysowuje się tendencja zmniejszania ciśnienia przy jednoczesnym poszerzeniu profilu opony. Opony wysokiego ciśnienia stają się już dzisiaj rzadkością i to wyłącznie już tylko w zastosowaniu do samochodów ciężarowych. Opony osobowe budowane są wyłącznie na niskie ciśnienia przy jednoczesnym obniżeniu średnicy obręczy. Nie spotyka się już opon osobowych o średnicach większych niż 16". Większość nowych osobowych wozów buduje się dziś na opony 15" — jako nowość ukazały się nawet opony na obręcze 12" stosowane jako wyposażenie małego popularnego samochodu. Rozwój opony w tym kierunku uzasadnia poprawa właściwości eksploatacyjnych oraz harmonijne zespole-

nie cech opony i nowoczesnego sposobu zawieszenia samochodu w jedną całość. Ma to na celu z jednej strony zwiększenie żywotności pojazdu i opony, z drugiej — zapewnienie jak największego luksusu i bezpieczeństwa jazdy. Tendencje te mogą znaleźć pełne uzasadnienie przy dobrym stanie dróg, gdyż zmniejszenie średnicy obręczy obniża podwozie samochodu, a przez to utrudnia poruszanie się na drogach polnych.

Wymiar nominalny umieszczony na boku opony podaje szerokość profilu oraz średnicę obręczy (np. 7.50 — 20: 7½" szerokość opony, 20" średnica obręczy). Oznaczenie to nie jest zupełnie ścisłe, bo szerokość opony zwykle w rzeczywistości odbiega od podanego wymiaru. Wysłunięto ciekawą propozycję rewizji napisu na oponie. Wychodząc z założenia, że dla konstruktora samochodu, jak również użytkownika zasadniczą rzeczą jest obciążenie na koło samochodu i zdolność przenoszenia ciężaru przez oponę, a nie jej szerokość, proponuje się, aby na oponie podawać oznaczenie, które określałoby dopuszczalne obciążenie i średnicę obręczy.

Pociągnęłoby to za sobą daleko idące zmiany w zasadach konstruowania opon oraz dałoby możliwość produkowania szerokiego wachlarza opon w zastosowaniu do potrzeb.

a. Opony osobowe

Tendencją światowego przemysłu automobilowego, a tym samym oponiarskiego, jest przechodzenie na obręcze o średnicy 15". Z katalogów zagranicznych wydawanych po wojnie znikają całkowicie opony osobowe o średnicy powyżej 16". Zalecane ciśnienia i obciążenia dopuszczalne bez zmian tak, jak stosowane były przed wojną. Zarysowuje się również tendencja podziału profilu opon co ½ cala, zaniechano już prawie całkowicie (za wyjątkiem opon 4.25 — 12) produkcji opon: 4.25 — 16, 5.25 — 16, 6.25 — 15, 6.25 — 16, 5.75 — 16.

W czasie wojny pojawiły się nowe opony tzw. „opony super niskiego ciśnienia“ (Super Cushion), rzekomo o rewelacyjnych właściwościach. Opona ta powstała przez ewolucję znanego już przed wojną super balonu i wg opinii producentów posiada tak wybitne zalety, że znajdzie w najbliższym czasie powszechne zastosowanie. Z braku bliższych danych, jak również możliwości przeprowadzenia prób w tym kierunku, trudno jest wypowiedzieć się obecnie co do war-

tości nowych opon. W każdym razie warto jest zwrócić na nową oponę specjalną uwagę.

Opony super balonowe znalazły zastosowanie pierwotnie w lotnictwie ze względu na konieczność ochrony podwozia w czasie lądowania. Z biegiem czasu zaczęto stosować je do traktorów i do lekkich samochodów, ponieważ posiadają dużą zdolność poruszania się po miękkich drogach. Okazało się jednak, że opony te w zastosowaniu do samochodów posiadają poważne wady, a mianowicie:

- 1. trudności sterowania samochodem na skutek zwiększonej powierzchni styku z jezdnią,

- 2. większe zużycie paliwa,
- 3. ujemny wpływ na stabilność samochodu (tzw. zjawisko „Shimni“).

Nowe opony rzekomo pozbawione są tych błędów przez wprowadzenie zmian konstrukcyjnych obręczy i samej opony. Obręcz została znacznie poszerzona, dzięki czemu zmniejszenie ciśnienia nie wpływa ujemnie na stabilność wozu. Bieżnik o nowej rzeźbie jest węższy niż w oponach dzisiaj używanych oraz bardziej płaski, co ułatwia prowadzenie samochodu.

Załączona tabela daje porównanie opon dotychczas stosowanych z zastępującymi je wymiarami nowych opon.

T A B E L A

Obecne opony						Nowe opony				
L.p.	Wymiar	Szer. obręczy w cal	Ciśnienie funt/cal	Szer. opony w calach	Śred. zewn. opony w cal	Wymiar	Szer. obręczy w cal	Ciśnienie funt/cal	Szer. opony w calach	Śred. zewn. opony w cal
1.	5,50 — 16	3,50	30	5,6	27,42	6,40 — 15	4,50	26	6,4	27,20
2.	6,00 — 16	4,00	28	6,2	28,38	6,70 — 16	4,50	24	6,7	28,16
3.	6,25 — 16	4,25	28	6,5	28,95	7,10 — 15	5,00	24	7,1	28,82
4.	6,50 — 15	4,50	28	6,7	28,10	7,60 — 15	5,50	24	7,6	29,27
5.	7,00 — 15	5,00	28	7,3	29,05	8,20 — 15	6,00	24	8,2	30,31
6.	7,50 — 15	5,50	36	7,9	30,30	8,90 — 15	6,50	24	8,9	31,30

Według opinii producentów nowa opona posiada znacznie większą żywotność, zapewnia większy luksus i bezpieczeństwo jazdy. W nowoczesnych samochodach system zawieszenia jest tak skonstruowany, że amortyzuje jedynie uderzenia pionowe, nie absorbując wstrząsów bocznych. Nowa opona jest większa i bardziej miękka, dlatego bardziej skutecznie absorbuje i tłumi uderzenia boczne.

Należy nadmienić, że szereg fabryk samochodów stosuje już do swych najnowszych modeli te nowe opony.

b. Opony ciężarowe

W ostatnich latach rozwój opony ciężarowej idzie raczej w kierunku poszerzenia obręczy, niż zmian w samej oponie. Praktyka wykazała, że najlepsze rezultaty osiąga się wtedy, gdy szerokość obręczy stanowi 70% szerokości opony (dotychczas najczęściej stosowano obręcz o szerokości ok. 60% opony). Wprowadzono w związku z tym nową poszerzoną obręcz. W chwili obecnej stare samochody zaopatrzone

są jeszcze w obręczę dawniej stosowane, podczas gdy do nowych wozów zaleca się obręcz poszerzone.

Jak przy oponach osobowych mamy tu podział szerokości profilów do 9 cali co 1/2 cala (wyjątek stanowi tu jedynie opona 8.25-20 i 8.25-18), powyżej 9 cali — już tylko co 1 cal.

Według danych z 1947 roku w Ameryce były produkowane następujące wymiary opon ciężarowych (stosunek procentowy do całkowitej produkcji):

8.25 — 20	13,8%	6.50 — 20	5,8%
6.00 — 16	12,4%	9.00 — 20	5,5%
7.00 — 20/10 prz. . .	9,7%	10.00 — 20	5,5%
7.50 — 20/10 prz. . .	9,6%	7.00 — 15	3,7%
6.50 — 16	8,1%	7.00 — 16	3,6%

Wyżej podane 10 wymiarów stanowią około 78% produkcji spośród przeszło 160 produkowanych w Ameryce wymiarów.

Reasumując powyższe wydaje się, że stojąc na progu Planu Sześcioletniego, w którym produkcja oponiarska ma być dziewięciokrotnie zwiększona w porównaniu z rokiem 1949, należy jak najszybciej przystąpić do realizacji zor-

ganizowanego planu badań. Plan ten winien objąć swym zasięgiem przynajmniej dwie gałęzie przemysłu: motoryzacyjny i gumowy, które muszą podjąć ściślejszą współpracę naukowo-techniczną nad teoretycznym poznaniem opony z pełnym wykorzystaniem osiągnięć światowych, a zwłaszcza radzieckich.

W związku ze znacznym rozszerzeniem produkcji samochodów w Planie Sześcioletnim, konstruktorzy nowych wozów winni postawić przed przemysłem oponiarskim konkretne wymagania i warunki jakim mają odpowiadać zadane przez nich opony.

Wymiar nie charakteryzuje opony; wiadomo przecież, że dwie opony tego samego wymiaru mogą mieć zupełnie inne przeznaczenie, np.: do jazdy w mieście, lub do jazdy na długich trasach itp.

W najbliższym czasie należy ustalić jednostkę badawczą, która zajmie się powiązaniem zagadnień przemysłu motoryzacyjnego i oponowego. Zadaniem jej winno być sprecyzowanie pewnych wymagań i warunków oraz ustalenie kierunku rozwoju opony w perspektywie naszych specyficznych warunków: stan dróg, wielka różnorodność typów samochodów itp.

Dla uzupełnienia naszkicowanych wyżej tendencji rozwojowych należy wspomnieć, że zasadniczą niedoskonałością opony, której zadaniem jest osłona zbiornika powietrza (dętki) jest jej łatwa stosunkowo przebijalność. Zgłoszone zostało wiele patentów jednak problem całkowitego zabezpieczenia dętki przed przebicciem, mimo pewnych ulepszeń, nie został właściwie rozwiązany. Najczęściej do opon lotniczych stosowane są dętki złożone z dwóch oddzielnie

pompowanych komór. W wypadku przebicia zewnętrznej komory, obciążenie przejmuje komora wewnętrzna. Ma to jednak jedynie doraźne znaczenie — zapobieżenia katastrofie przy dużych szybkościach pojazdu. Podobną rolę spełniają specjalne płyny, którymi wypełnia się częściowo objętość dętki.

W ostatnich latach ukazała się opona montowana na obręczy bez dętki. Opona jest tak konfekcjonowana, że wewnętrzny jej profil wyłożony jest od piętki do piętki miękką nieprzepuszczalną gumą. Uszczelnienie opony odbywa się dzięki zastosowaniu metalowego pierścienia wypełniającego przestrzeń między stopkami opony. W pierścieniu tym osadzony jest zawór doprowadzający powietrze.

Praktyka wykazała, że opisany wyżej typ opony nie zdał egzaminu. Z biegiem czasu przy postępującym procesie starzenia, opona stawała się nieszczelna i zachodziła konieczność stosowania do niej normalnej dętki.

Do opon wolnobieżnych o specjalnym przeznaczeniu stosuje się dętki nieprzebijalne — z gumy porowatej, względnie półmasywy; nie spełniają one jednak warunków amortyzacji stawianych oponom do samochodów osobowych, czy nawet ciężarowych.

Zastosowanie sprężonego powietrza do amortyzacji kół pojazdów mechanicznych zezwoliło na dzisiejszy rozwój motoryzacji.

Przyszłość okaże, czy znajdzie się sposób na całkowite zabezpieczenie dętki od przebiccia, co przy stosowanych obecnie coraz większych szybkościach jazdy ma zasadnicze znaczenie, gdyż może się stać niejednokrotnie czynnikiem decydującym o życiu ludzkim.

Wydawnictwa Polskiej Akademii Umiejętności w dziedzinie chemii *)

B. Kamieński

Wydawnictwa Polskiej Akademii Umiejętności zorganizowane były w formie czasopism obejmujących szereg gałęzi nauk spokrewnionych. W ten sposób na wspólnych posiedzeniach członków Akademii zasiadali rozmaici specjaliści dyskutując nad tematami dosyć odległymi prac przedstawionych do druku. Fizycy i chemicy spotykają się w Akademii razem z matematykami, astronomami, mineralogami, geologami i przyrodnikami natury ożywionej. Prace

ich zaś ogłaszane są do dziś dnia w kilku czasopismach o dwóch typach, tj. przyrody martwej i matematyki oraz drugiego typu — przyrody ożywionej. Dopiero w miarę rozrostu wydawnictw rozpoczęło się przewidziane przez statut Akademii tworzenie Komisji dla rozmaitych

*) Od redakcji: Rozpoczynamy drukowanie w naszym czasopiśmie przeglądu dorobku chemików polskich. Artykuł niniejszy podaje przegląd prac drukowanych w Krakowie, wydanych przez PAU.

specjalności. A więc w dziedzinie nauk ścisłych utworzono Komisję Nauk Farmaceutycznych, Stację Promieni Kosmicznych, Komisję Nauk Technicznych, Komisję Nauk Rolniczo-Leśnych, Komisję Historii Nauk Przyrodniczych i Medycyny, które rozpoczęły mniej lub więcej ożywioną działalność.

Ta zdolność dostosowania wydawnictw do realnych potrzeb dała gwarancję stałości wydawnictw PAU i znaczne ich rozpowszechnienie. Polska Akademia Umiejętności otrzymuje stale drogą wymiany z zagranicy z górą pół tysiąca bardzo cennych wydawnictw zasilających jej bibliotekę.

Głównym celem publikacji Akademii w dziedzinie fizyki i chemii było drukowanie oryginalnych prac naukowych wykonanych w laboratoriach i gabinetach polskich uczonych. Dzięki symbolistycie używanej w fizyce i chemii, dzięki możliwości stosowania diagramów, tablic i wzorów matematycznych przedstawiających wyniki wieloletnich niejednokrotnie prac, publikacje ujęte są w bardzo zwięzłą formę. Bardzo ważne odkrycia uczonych zawarte są na kilku stronicach.

Oprócz oceny i ogłaszania nowych postępów wiedzy miała Akademia także inne zadanie, a mianowicie popieranie wydawnictw książek monograficznych oraz informowanie szerszej publiczności za pomocą bardziej popularnych publikacji, opartych jednakże na poważnych źródłach wiedzy.

Publikacje w języku polskim

Najdawniejszym wydawnictwem Akademii jest dla dziedziny fizyki i chemii *Pamiętnik Akademii Umiejętności w Krakowie* (Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego). Tom I pojawił się w roku 1874, 4°, str. 227 plus 9 tablic. Tom XVIII opuścił druk w trzech zeszytach w latach 1891, 1892 i 1893.

Pamiętnik obejmuje tak teoretyczne prace jak i ich zastosowania. Są w nim prace z wszystkich niemal dziedzin nauk matematyczno-przyrodniczych. Prace przedstawione w tym wydawnictwie stanowią oryginalny dorobek naukowy uczonych; w zwięzły sposób przy pomocy symboli matematycznych fizyki i chemii oraz rysunków i diagramów przedstawili autorzy rezultaty długoletnich badań.

Z dziedziny chemii i fizyki wyliczyć można w tym wydawnictwie 31 prac. Jak na owe czasy jest to poważny dorobek. Wśród autorów są tacy, jak A. Witkowski, E. Godlewski senior, Karol Olszewski, Wład. Natanson, Ludwik Birkenmajer i Samuel Dickstein. Karol Olszewski zajmował się w tym czasie (1874) przewodnictwem wody i jego zależnością od temperatury.

Akademia Umiejętności publikowała od początku swego istnienia prace z nauk stosowanych, np. prace meteorologiczne. Interesującą rzeczą jest, że prace z optyki chemicznej tak później modne znalazły już w latach 1880 badaczy w Polsce; tak np. Bronisław Radziszewski ogłaszał w tym czasie prace nad zjawiskiem fosforescencji, E. Godlewski publikował w *Pamiętniku* swe słynne na cały świat prace z chemii fizjologicznej pt. „*Studia nad oddychaniem roślin*” (1882). Już w tym czasie (1888 r.) Tomaszewski ogłosił pracę nad stałą dielektryczną. Zaznaczyć trzeba, że ogólne zainteresowanie stałą dielektryczną powstało w nauce znacznie później.

W roku 1893 *Pamiętnik* ustąpił miejsca innym wydawnictwom, które już przedtem zaczęły coraz bardziej się rozwijać. Są to pomiędzy innymi: *Rozprawy i sprawozdania z Posiedzeń Wydziału Matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności*.

W czasie od roku 1874 do 1890 wydano 20 tomów *Rozpraw*. *Rozprawy* zawierają w swej pierwszej serii (wydanej w latach 1874 do 1890 roku) 100 oryginalnych prac z dziedziny chemii, fizyki, z chemii stosowanej i chemii nafty. Na ten czas przypada i w tym wydawnictwie pojawił się dalszy ciąg pionierskich prac E. Godlewskiego z chemii fizjologicznej roślin a mianowicie praca pt. „*O metodzie oznaczania szybkości przyswajania za pomocą obliczania pęcherzyków gazowych wydobywających się z rośliny pod wodą*” (1874). Tu też pojawiły się pierwsze prace K. Olszewskiego z elektrochemii (1875). Potem zmienił K. Olszewski swe elektrochemiczne i analityczne tematy na słynne na cały świat prace ze skraplania gazów, badania własności fizycznych gazów skroplonych. W *Rozprawach* zawarte są prace Z. Wróblewskiego i A. Witkowskiego z fizyki, prace Bronisława Lachowicza z chemii nafty, prace St. Kostaneckiego, Bandrowskiego, Niementowskiego i Pawlewskiego z chemii organicznej,

Wierzbickiego z magnetyzmu, J. Schramma z fotochemii i chemii organicznej.

Karol Olszewski ogłosił w Rozprawach 11 oryginalnych słynnych, we wszystkich ogniskach nauki na kuli ziemskiej prac na temat skraplania gazów i ich własności w stanie skroplonym, jak np. pracę „Ciepłota krytyczna i ciśnienie krytyczne azotu, ciepłoty wrzenia etylenu, azotu i tlenu przy niskich ciśnieniach“ z r. 1884. Prócz tego wiele innych jak np. „Ciepłota zestalania się azotu i tlenku węgla, zależność ciepłoty ciekłego tlenu od ciśnienia“ z roku 1886. Prace te przedstawiają bardzo zwięzłe wyniki pomiarów na aparatach wykonanych po mistrzowsku własnoręcznie przez samego profesora. Później dopiero dobrał sobie Olszewski praktykanta, który pracował w charakterze mechanika.

Nikt w tych czasach nie przypuszczał, że drogą skraplania powietrza otrzymywać się będzie w 30 lat później w wielu fabrykach rozsiadanych po całej kuli ziemskiej na skalę tysięcy ton azot i tlen do fabrykacji związków tak ważnych w gospodarce rolnej i przemyśle chemicznym. 20 tomów Serii I Rozpraw zawiera prace wielu innych autorów jak np. Skiba Edward, Radziszewski Bronisław, Czyrniański Emil, Karliński Franciszek, Fabian Oskar, Bandrowski Ernest, Wierzbicki Daniel, Stanecki Tomasz, Wróblewski Zygmunt, Witkowski August, Schramm Julian, Wispek P., Zuber R., Merczyng H., Trojanowski J., Dobrzyński Fr., Gorecki K., Oleński Kaz., Abakamowicz A., Gosiewski Wład., Niementowski St., Gąsiorowski K., Wayss A., Pawlewski B., Alberti St., Bankiewicz Z., Dickstein Sam. i Zakrzewski Ig.

Seria II tegoż wydawnictwa obejmuje Rozprawy Akademii Umiejętności Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego w liczbie tomów 20 za lata 1891 do 1901.

Podczas gdy w ciągu lat 1874 do 1880 w 20 tomach pojawiło się w Rozprawach 100 prac z fizyki i chemii razem, to w ciągu lat 1891 do 1901 ogłoszono 107 prac z tych samych nauk. W tej liczbie jest 59 prac chemicznych.

Liczba prac K. Olszewskiego spada w tym okresie do 4 i przybierają one coraz bardziej charakter publikacji zbliżających się do zakończenia tego wielkiego okresu odkryć. K. Olszewski współpracował w tym okresie z A. Witkowskim i Wł. Natansonem. Dalszy ciąg jego

badania kontynuowali jego uczniowie T. Estreicher i E. Drozdowski. On sam oznaczył w tym czasie temperaturę krytyczną i wrzenia wodoru (1895). Próba skroplenia helu podejmowana w r. 1897 i jeszcze raz później nie dała pozytywnych wyników.

W tym okresie publikowano coraz więcej prac z fizyki. Wymienić trzeba tu w pierwszym rzędzie prace W. Natansona, A. Witkowskiego, Józefa Kowalskiego i Ign. Zakrzewskiego. Rozszerza się zakres prac chemicznych, pojawiło się wiele prac z dziedziny syntez organicznych, a więc prace St. Niementowskiego, Juliana Schramma; Ernesta Bandrowskiego, St. Tołłoczko, Wiktora Syniewskiego, Ludwika Brunnera i pierwsze prace L. Marchlewskiego „O syntezie cukru trzcinowego“, „Otrzymywanie chlorofilu w stanie czystym, widmo chlorofilu i barwika zielonego towarzyszącego mu w liściach“ (z r. 1901 prace L. Marchlewskiego i C. Schuncka). Chemia nafty nie była obojętna ówczesnym badaczom, jak o tym świadczy publikacja R. Załozieckiego nosząca tytuł „O terpenowych węglowodorach w nafcie“. W tym czasie pisał Wł. Natanson o termodynamice, o funkcji dysypacyjnej, o temperaturze krytycznej wodoru. Równocześnie stosował Maurycy Rudzki fizykę do zjawisk geofizycznych.

W roku 1901 rozpoczęła Akademia druk III. Serii Rozpraw Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego.

Trzeba zaznaczyć, że w tym czasie wzrosło zainteresowanie nauką polską we wszystkich ogniskach kultury kuli ziemskiej do tego stopnia, że okazało się rzeczą konieczną udostępnić jej wyniki przez drukowanie obcojęzycznego biuletynu międzynarodowego pod nazwą *Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie*. Wielu autorów, zwłaszcza bardzo zajętych usilną pracą w laboratoriach, którym brak było czasu na literacką działalność, poprzestawało na druku w biuletynie i stąd Rozprawy zaczęły szczupłeć, a główny wysiłek Akademii skierowany został na druk Biuletynu. Wracając jednakże do Rozpraw drukowanych w latach od 1901 do 1921 zaznaczyć trzeba, że mimo pojawienia się biuletynu przyciągającego autorów, w Rozprawach ogłoszono w tym czasie 167 prac z chemii i 60 z fizyki.

W r. 1915 zmarł K. Olszewski. Prace jego 14 ostatnich lat życia są jakby finalizacją twór-

ności. K. Olszewski zajął się w tym czasie ostatecznym udoskonaleniem aparatury. Zbudował doskonały aparat do skraplania powietrza i wodoru. Aparaty jego konstrukcji wykonywane w warsztacie Uniwersytetu Jagiellońskiego zamawiały laboratoria całego uczonego świata. Jest on w swym rodzaju rewelacją do dnia dzisiejszego; ma tę zaletę, że można w nim skroplić powietrze w przeciągu kilku minut mając do dyspozycji ten aparat i kilkanaście litrów powietrza sprężonego do 200 atmosfer ciśnienia. Olszewski zajął się w tym czasie ostatnimi próbami skraplania helu, określeniem temperatury inwersji wodoru, a na koniec w r. 1909 napisał zwięzłą historię „Skraplanie gazów, Szkic historyczny“.

W III Serii Rozpraw ogłaszał swe słynne prace Marian Smoluchowski. Napisał on w tym czasie 10 prac. Obok tak znakomitych uczonych jak M. Smoluchowski, Wł. Natanson, Cz. Białobrzęski, A. Witkowski, St. Zaremba, Tad. Godlewski, Konstanty Zakrzewski, St. Loria, Z. Klemensiewicz rozpoczynają w tym okresie swą działalność: Kowalski Jan, Zdanowski B., Mościcki I., Sabat J., Żłobicki Wł., Merczyng H. Thulie Z., Salpeter J., Stock J., Piwnikiewicz H., Negrusz R., Birkenmajer L., Jeżewski M., Kretutz St. Główny okres działalności niektórych z tych uczonych przypada na czas późniejszy.

Szczególną uwagę otoczyła Akademia prace M. Smoluchowskiego poświęcając mu później specjalne wydawnictwo pod redakcją Wł. Natansona obejmujące w trzech tomach wszystkie prace tego znakomitego uczonego.

Liczba publikacji chemicznych wzrosła znacznie w okresie od 1901 do 1921 r. mimo pojawienia się biuletynu. Wzrosło zainteresowanie chemią fizjologiczną, syntezą organiczną, kinetyką chemiczną, fotochemią, elektrochemią. Liczba autorów powiększyła się również znacznie. Obok takich powag naukowych jak Leon Marchlewski i Marceli Nencki zasilających stale wydawnictwa Akademii, wystąpili inni jak Radziszewski Br., Bruner L., Tołoczko S., Niementowski St., Bandrowski E., Korczyński A., Syniewski W., Pawlewski Br., Dziewoński K., Opolski St., Jabłczyński K., Lampe W., Sucharda E., Leśniański W., Zawidzki J. W tym czasie utworzyły się w fizyce ogniska pracy skupiające się wokół M. Smoluchowskiego, A. Witkowskiego, W. Natansona, St. Zaremby; w chemii ogniska były jeszcze liczniejsze zwa-

szcza wokół L. Marchlewskiego, K. Dziewońskiego, St. Niementowskiego, E. Bandrowskiego oraz Kaz. Jabłczyńskiego, W. Lampego i L. Brunera.

Podczas gdy z końcem wieku XIX liczba współpracowników była nieznaczna i praca umiejscowiona w bardzo nielicznych ogniskach, z początkiem wieku XX wymienić można bardzo wielu pracowników w dziedzinie chemii. Należą tu: Hłasko M., Krauze L., Kuczyński T., Jakób W., Browiński J., Dąbrowski St., Miłobędzka J., Bobotek J., Gałęcki A., Wierzchowski Z., Ihnatowicz K., Baczyński Wł., Czerniecki W., Koźniewski S., Jakubowski Z., Prokopieczko Aleks., Sosnowski J., Bier L., Zaleski J., Załoziecki R., Reutt K., Estreicher T., Hetper J., Tochtermann L., Niemczycki S., Buraczewski J., Monasterski B., Dadlez M., Zaykowski J., Weinbaum A., Dąbrowski S., Joscht A., Staronka W., Pilewski J., Czaporowski L., Zacharski J., Staniowski M., Wilenko G., Motylewski Z., Dziurzyński M., Schnerr A., Koloniew Al., Krzemeczek A., Seifert M., Salibil J., Matejko W., Koźniewski T., Ciesielski K., Blumenfeld E., Arnold W., Kozak J., Nowosielski T., Merunowicz J., Humnicki W., Bolland A., Kling K., Bielecki J. Wielu z nich objęło później katedry chemii jak Hłasko M., Kuczyński T., Jakób W., Gałęcki A., Estreicher T., Staronka W., Kozak J., Humnicki W., Bolland A. i Kling Kaz.

Trzecia seria Rozpraw Wydziału Matematyczno - przyrodniczego Akademii Umiejętności pochodzi z lat od 1922 do 1938 i ponad to obejmuje prace z okresu 1945 do dnia dzisiejszego. Jak już wspomniano prace z przyrody nieożywionej, a zwłaszcza chemii i fizyki pojawiały się od czasu wydawania obcojęzycznego biuletynu przede wszystkim w wydawnictwie Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, które ukazały się po raz pierwszy w r. 1901 i później przybrało nazwę Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres. (Classe des Sciences Mathématiques).

Autorzy pracujący w dziedzinach nauk ścisłych mają naogół tendencję do zbyt zwięzłego ujmowania wyników swej pracy. Cenią sobie wyżej bardzo zwięzłe wydawnictwa Biuletynu obcojęzycznego niż bardziej obszerne opracowania polskie, jakich wymagała publikacja w Rozprawach. Mimo to jednak, nawet po 1922 roku

ogłaszano w Rozprawach prace chemiczne i fizyczne, jak np. z lat 1936 do 1938 praca A. Kocwy pt. „Studia nad przemianami połączeń pyrazolonowych i ich pochodnych“, J. Mosze-
wa pt. „Syntezy połączeń typu 2' — fenylo — 3', 4', 2,3 — chinolino — chinoliny“. B. Skarżyńskiego pt. „Badania spektrograficzne nad macierzystymi związkami witamin P“. M. Wierzbickiego pt. „Stałe dielektryczne kilku rozcieńczonych, mocnych, jedno — jednowartościowych elektrolitów w różnych temperaturach“. E. Kurzyńca pt. „O zmianie oporu elektrycznego stopów ołowiu i antymonu“, z lat 1945 — 50. E. Suchardy pt. „O działaniu stężonego kwasu azotowego na pinen“, K. Gumińskiego pt. „Z rozważań termodynamicznych nad granicą faz“, T. Lityńskiego i F. Zimnego pt. „Z badań nad oznaczeniem kwasowości hydrolitycznej gleby“ i obszerniejsza praca B. Kamińskiego o nowej metodzie elektrometrycznej chromatografii.

Bibliografia nie byłaby zupełna gdyby nie uwzględnić najdawniejszego wydawnictwa Akademii wydawanego w języku polskim tj. *Sprawozdań Komisji Fizjograficznej*. Pierwszy tom wydano w roku 1867. Od roku 1874 objęła Akademia wydawnictwa Komisji i prowadziła do roku ostatniego. Prace fizyki i chemii stosowanej popierane były od początku istnienia Akademii. W *Sprawozdaniach Komisji* spotyka się prace z meteorologii, z obserwacji magnetycznych, analizy wód, gleb oraz ropy. Interesujące jest np., że K. Olszewski zajmował się analizą chemiczną źródeł mineralnych w Szczawnicy, Krynicy, Muszynie i wielu innych. Spostrzeżenia magnetyczne notowane były przez D. Wierzbickiego i Rudzkiego. Radziszewski B. zajmował się analizą wód źródła Wandy w Szczawnicy. Wymienić wypada też prace Trochanowskiego, analizy gleb Kleckiego W. Deklinację i inklinację magnetyczną na ziemiach polskich mierzył Rudzki Maurycy i Waśniowski A., A. Witkowski zapisał spostrzeżenia pyrliometryczne w Zakopanem.

Chcąc wyczerpać polskie wydawnictwa Akademii trzeba zaznaczyć, że wszystkie prace przedstawione na posiedzeniach Wydziałów PAU podane są w polskich streszczeniach w *Sprawozdaniach Akademii*, które wyszły drukiem po raz pierwszy w roku 1890 i od tej daty wydawane były systematycznie. Tylko raz w historii istnienia Akademii tj. w czasie okupacji w latach 1939 — 1945 nastąpiła

przerwa w wydawaniu *Sprawozdań*. Te cenne streszczenia dają przegląd całej twórczości polskiej w dziedzinie oryginalnej pracy naukowej. Sam spis tytułów wydrukowanych *petitem* obejmuje przeszło 200 stron katalogu wydawnictw Polskiej Akademii Umiejętności z roku jubileuszowego 1948. Wydział Matematyczno-Przyrodniczy Akademii ma swój osobny dział w katalogu.

Pragnąc mieć statystykę prac wydawanych przez PAU drukiem z chemii i fizyki po dzień dzisiejszy trzeba wyliczyć prace z *Sprawozdań*. Od roku 1890 po dzień dzisiejszy (1 czerwca 1951 r.) ogłoszono w Akademii 347 prac fizycznych i 793 prac chemicznych. Aby uzupełnić tę statystykę do początków istnienia Akademii, trzeba sięgnąć do *Pamiętnika Akademii*, który wyszedł z druku po raz pierwszy w r. 1874, a tom XVII w r. 1890. W tym czasie ukazało się w *Pamiętniku* 22 prace z fizyki i 8 prac z chemii. Razem więc przez cały czas istnienia Akademii ukazało się 349 oryginalnych prac z fizyki i 801 z chemii: dodając otrzymujemy 1250 publikacji. Trzeba z naciskiem zaznaczyć, że wymienione są tu tylko prace, które stanowiły nowy postęp wiedzy. Liczba prac wzrastała stopniowo, w ostatnich dziesiątkach lat zaznaczyły się bardzo wybitne szkoły w fizyce i chemii. Badania skupiały się głównie w uniwersytetach i politechnikach, a współpracownicy gromadzili się koło pewnych zakładów naukowych jak np. w zakładach kierowanych przez A. Witkowskiego, M. Smoluchowskiego, Wł. Natanson, K. Zakrzewskiego, T. Godlewskiego, jeżeli poprzestać na dawniejszych szkołach. W chemii gromadzili się młodzi uczeni w szkole K. Olszewskiego, B. Pawlewskiego, St. Niementowskiego, W. Syniewskiego, St. Opolskiego, J. Zawadzkiego, L. Brunera, K. Jabłczyńskiego, B. Szyszkowskiego, M. Centnerszwa, K. Dziewońskiego, K. Smoleńskiego, L. Marchlewskiego, F. Rogozińskiego, W. Świątosławskiego, E. Suchardy, J. Zawadzkiego.

O ile można ocenić dosyć obiektywnie współczesne chwile, tendencja do tworzenia szkół zaznaczała się coraz wybitniej tak w fizyce jak w chemii w ostatnich 20 latach. Nowsze szkoły wymienione będą przy sposobności omawiania wydawnictw, w których ukazywały się ich publikacje.

Książki i broszury

Polska Akademia Umiejętności postawiła sobie od samego początku istnienia jako główne

zadanie popieranie twórczości naukowej laboratoriów i gabinetów uczonych i publikowanie jej wyników w swych wydawnictwach.

Jednakże prócz tego wydawała monografie, całokształty pism niektórych szczególnie wybitnych uczonych, wydała także popularne broszury oparte na poważnych źródłach, wreszcie bibliografię naukową polską i notatki biograficzne. Wymienić trzeba następujące książki i broszury:

1) Dickstein Samuel - Hoene - Wroński. Jego życie i prace. 1896, 8° str. IV plus 368 z portretem Wrońskiego i podobizną jego pisma.

2) Katalog dzieł i rękopisów Hoene - Wrońskiego 1896.

3) Radziszewski Bronisław. Głos członka Akademii w sprawie słownictwa chemii 1900.

4) Katalog literatury naukowej polskiej tomów XIX. Wydawnictwa z lat 1901 do 1934.

5) Polskie słownictwo chemiczne uchwalone przez Akademię Umiejętności w Krakowie. Wyd. I. i II. 1902,16° str. 31.

6) Spis autorów i rzeczy w wydawnictwach Wydziału Matematyczno - przyrodniczego Akademii Umiejętności w Krakowie do roku 1900 włącznie zestawiony staraniem Komisji Bibliograficznej tegoż Wydziału, Część I. Spis Autorów. 1905,8° str. 84.

7) Marchlewski Leon. Teorie i metody badania współczesnej chemii organicznej. 1905,8° str. XII plus 573 z rycinami.

8) Bandrowski Ernest. Projekt słownictwa chemii organicznej 1907,4° str. 33.

9) Wrzosek Adam. Jędrzej Sniadecki, życiorys i rozbiór pism. Tom I. 1910,8°, str. 331 oraz Tom II. 1910,8° str. 406.

10) Marchlewski Leon. Chemia organiczna 1910,8° str. XI plus 497.

11) Smoluchowski Marian. Ewolucja teorii atomistycznej 1911,16°, str. 24.

12) Marchlewski Leon. Podręcznik do badań fizjologiczno - chemicznych. Wyd. I. 1916,8°, str. XIII plus 489,2 tab.

13) Marchlewski Leon. Tenże podręcznik, Wydanie II. Str. IX plus 560,2 tab.

14) Smoluchowski Marian. Pisma zgromadzone i wydane przez Natansona Wład. i Stocka Jana. Tom. I. 1825,8°, str. XV plus 612, Tom II. 1827,8° 656 Tom II, 1928,8°, str. 348

15) Kozak Jan i Orzelski Tad. Ćwiczenia z zakresu chemii ogólnej 1926,8°, str. XVI plus 206.

16) Zakrzewski Konstanty. O promieniotwórczości 1930,8°, str. I plus 134.

17) Godlewski Emil, Pisma, Wydane pod redakcją Wład. Vorbrodta. Tom I. 1930 str. VIII plus 598, Tom II. 1935,8° str. 774, Tom III. 1937,8° str. 520.

18) Zaremba Stanisław. Zarys mechaniki teoretycznej. Tom. I, 1933,8°, str. II plus 310. 8om II, 1939,8° str. IV plus 219.

19) Białobrzeski Czesław. Nauka ścisła i przyroda na tle ogólnych wartości kultury, 1935,8°, str. 21.

20) Wykaz prac z działu nauk matematyczno-przyrodniczych wykonanych w Polsce w czasie okupacji w latach 1939-1945. r. 1947,8° str. 289.

21) Prace Komisji Historii Medycyny i Nauk Przyrodniczo-matematycznych, Tom. I 1939.

22) Huber Maksymilian. Teoria sprężystości 1949. Tom I. i Tom II.

23) Katalog Wydawnictw Polskiej Akademii Umiejętności 1937-1947. Wydawnictwo jubileuszowe. Tom I, Tom II 8°, 1948.

24) Jubileuszowe Wydanie PAU. Lampe Wiktor. Zarys Historii Chemii w Polsce 1948.

25) Jubileuszowe Wydanie PAU. Piech Tadeusz, Zarys historii fizyki w Polsce 1948.

Wydawnictwa w języku obcym

Żywotność Polskiej Akademii Umiejętności i zainteresowanie jej pracami było tak duże za granicą, że trzeba było ułatwić z nią kontakt, co formalnie wyraziło się po raz pierwszy w roku 1901 przez wydanie biuletynu obcojęzycznego pod nazwą *Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie*. Biuletyn ten był drukowany najczęściej w języku francuskim i angielskim w liczbie 10 numerów rocznie. Dzięki temu wydawnictwu rozpoczęła się szeroka wymiana dorobku z Towarzystwami zagranicznymi. Zwiększała, ale jasna forma biuletynu zachęcała bardzo wielu autorów do zgłaszania prac. W krótkim czasie publikacje drukowane w biuletynie wzrosły do poważnej liczby 631 prac chemicznych i 286 prac z dziedziny fizyki. Ze względu na brak miejsca w artykule na wymienienie wszystkich tytułów przytoczę tu tylko autorów, którzy ogłosili co najmniej kilka prac. Nazwiska uczonych, którzy stworzyli koło siebie duże grupy współpracowników i natchnęli ich swą działalnością podano drukiem czarnym. Przy tej sposobności można zaznaczyć pewne kierunki naukowe jako szczególnie często spotykane w biuletynie. A więc wymienić trzeba pewne kierunki z dziedziny optyki, jako podstawy do badań materii w fizyce i chemii, tematy z fizyki jądrowej prace z dziedziny równowag azeotropowych, termochemii, ebuliometrii, kryoskopii, syntezy organicznej, termodynamiki, zjawisk adsorpcji, tematy z dziedziny zjawisk elektrokapilarnych na elektrodach rtęciowych i swobodnej powierzchni roztworów, nowych metod elektrometrycznych w chromatografii i potencjałów między dielektrykami. Wiele z tych czysto naukowych kierunków znalazło zastosowanie praktyczne. Wydawałoby się np.

że pewne drobniejsze prace M. Smoluchowskiego chyba nigdy nie znajdą zastosowania praktycznego. Tymczasem badane przez niego zjawiska potencjałów elektrycznych pomiędzy dielektrykami znalazły w elektroforezie zastosowanie do powlekania włókien lamp katodowych tlenkami metali zdolnymi do wysyłania termolektronów w niewysokich temperaturach. Nie ma dziś odbiornika radiowego, w którym by włókna lamp katodowych nie były pokryte tlenkami metali przy pomocy wytrącania ich z zawiesiny alkoholowej przy pomocy prądu elektrycznego. Metoda ta była w latach wojennych opracowywana w Polsce w dalszym ciągu i wyniki jej ogłoszono po wojnie w wydawnictwach Akademii (B. Kamieński i K. Skład).

W okresie ostatnich 20 lat granica pomiędzy pracami z dziedziny chemii nieorganicznej i chemii fizycznej zatarła się w znacznym stopniu i trudno jest rozstrzygnąć, do którego z tych działów praca bardziej należy. Z tego powodu wymieniono autorów pracujących w tych dziedzinach częściowo razem. K. Olszewski ogłosił w tym czasie w biuletynie ostatnie swe prace z zakresu skraplania gazów. Z innych autorów, którzy umieścili swe dorobki w biuletynie trzeba wymienić takich jak:

Tołłoczko St., Natanson W., Zawadzki J., Bruner L., Estreicher T., Mościcki I., Jabłczyński K., Klemensiewicz Z., Kozak J., Staronka W., Jakób W., Gałęcki A., Jacek W., Kreutz St., Hłasko M., Centnerszwer M., Świętosławski W., Lachs H., Złotowski I., Kemula W., Zawadzki J., Szyszkowski B., Kamieński B., Zapiór B., Gumiński K., Gośławski W., Dorabalska A., Bretsznajder S., Skąpski A., Kurzyniec E. Z chemii organicznej wymienię autorów liczniejszych prac ogłoszonych w biuletynie jak Nencki M., Marchlewski L., Niementowski St., Bandrowski E., Korczyński A., Syniewski W., Pawlewski B., Dziewoński K., Rogoziński F., Suszko J., Skarżyński B., Lampe W., Opolski St., Smoleński K., Bolland A., Kling K., Kocwa A., Lityński T., Buraczewski J., Humnicki W., Radziszewski Br., Dziurzyński M., Vorbrodt W., Leśniański W., Sucharda E., Schoenówna J., Moszew J., Małachowski R.

Ciasne ramy artykułu nie pozwalają na wymienienie wszystkich autorów i tytułów. Na to są katalogi wydane przez Polską Akademię Umiejętności. Nawet najkrótszy katalog prac

przekracza kilkadziesiąt razy objętość tego artykułu.

Ze względu na szybki postęp nauk ścisłych w ostatnich latach konieczną rzeczą jest korzystanie ze streszczeń w celu zorientowania się czy poszukiwania praca wchodzi w zakres zainteresowań badacza. To też PAU poczęła w r. 1929 wydawać obcojęzyczne streszczenia pt. *Comptes Rendus Mensuels des Séances de la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles*. Podobnie jak biuletyn wydawano streszczenia w 10 numerach rocznie. Także i to Wydawnictwo Akademii ukazywało się regularnie. Tylko w czasie wojny nastąpiła przerwa na skutek brutalnego stanowiska władz okupacyjnych. Wydawnictwo to podobnie jak biuletyn jest bardzo cenione, jak o tym świadczą prośby pochodzące z zagranicy o regularne dostarczanie pisma.

Streszczenia spełniają ważną rolę organizacyjną w nauce, gdyż ułatwiają rejestrację każdej pracy w centralnych zbiorach naukowych. Wydawnictwa nauk ścisłych PAU były przez wiele lat pod redakcją Wł. Natansona potem K. Dziewońskiego a na koniec B. Kamieńskiego.

W czasie ucisku wojennego nie ustawały prace uczonych, o czym świadczy „Wykaz prac z działu nauk matematyczno-przyrodniczych, wykonanych w Polsce w okresie okupacji niemieckiej w latach 1939 — 1945. Wydany w r. 1947, 8° str. 289. Niech mi wolno będzie zacytować charakterystyczne słowa wstępne do tego wydawnictwa pod redakcją W. Szafera:

„W czasie okupacji Polski przez Niemców nauka nasza przeżyła okres bardzo ciężki. Oprócz olbrzymich wyrw w szeregach naukowców, których dokonał zaborca celowo przez aresztowania i wywożenia uczonych polskich do obozów koncentracyjnych, zniszczył on świadomie ogromną większość pracowników. Ponadto chcąc uniemożliwić Polakom zajmowanie się nauką wydano dla nich zakaz urzędowy zajmowania się nauką w ogóle, co miało na celu przeszkodzenie podejmowania nawet takich prac, które mogłyby być prowadzone w prywatnych mieszkaniach.

Pomimo tych wszystkich terrorystycznych zarządzeń, wydanych przez rząd tzw. Generalnego Gubernatorstwa i pomimo faktycznego

zniszczenia zdawało by się wszelkich możliwości istnienia nauki na obszarze całego kraju, praca naukowa w Polsce nie znikła, lecz — poza eksperymentalnymi jej działami wymagającymi z natury rzeczy dysponowania laboratoriami — uprawiana była gorliwie nie tylko przez starszych, lecz nawet przez najmłodszych adeptów. Jej zakres ujawniony po wojnie okazał się nadspodziewanie obszerny, zaś dorobek ogólny tej „tajnej nauki“ — jedynej chyba w historii kultury europejskiej — okazał się tak wielostronny i cenny, że przedstawienie go nie tylko Narodowi Polskiemu, lecz całemu światu naukowemu, uznała Polska Akademia Umiejętności za swój obowiązek.

Wykonywując uchwałę Walnego Zgromadzenia Członków Polskiej Akademii Umiejętności z dnia 21 marca 1946 r., przystąpił Wydział III-ci do zgromadzenia tytułów wszystkich prac z dziedziny nauk matematyczno-przyrodniczych, zaopatrując je w streszczenia w obcych językach, gdy nie były one jeszcze tzn. po wojnie opublikowane, lub gdy uległy częściowemu lub zupełnemu zniszczeniu w zawierusze wojennej“.

W dziedzinie chemii powstały w tym czasie prace T. Lityńskiego, E. Suchardy, W. Tomasiego i S. Bretsznajdera, J. Zawadzkiego i współpracowników Gajewskiego, Gletkiera, Gottliba, Pasternaka i Szamborskiej, następnie powstały prace Lityńskiego i Zimnego.

Nakoniec wspomnieć trzeba jeszcze jedno wydawnictwo Polskiej Akademii Umiejętności w języku obcym. Miało ono charakter odmienny niż wymienione poprzednio zarówno bowiem biuletyn jak streszczenia w Comptes Rendus Mensuels były zwięzłe i wedle regulaminu drukowano w nich tylko krótkie prace, względnie streszczenia. Prace szersze ujmujące obszerniejszy materiał wielu prac, uzupełniany przez autora przez dziesiątki lat, ogłaszano w wydawnictwie *Mémoires de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres. Classe des Sciences Mathématiques* (Serie A: Sciences Mathématiques). Dotychczas wyszły drukiem 4 numery od r. 1930 obejmując prace W. Świętosławskiego z chemii.

Jest rzeczą pożałowania godną, że twórcy nauk ścisłych zbyt mało poświęcają uwagi syntetycznemu zestawieniu swej twórczości, szukając raczej coraz to nowych dróg w naukowej pracy i zbyt mało korzystają z możliwości drukowania prac syntetycznych w wydawnictwie *Mémoires*. Jest to jednak cecha ogólna uczonych tworzących nauki ścisłe. Zbyt liczne zajęcia w laboratoriach nie sprzyjają pracy literackiej, która by była bardzo pożądana.

Miejmy nadzieję, że Polska Akademia Nauk znajdzie odpowiednie środki do rozszerzenia działalności w tym kierunku.

*Nie masz martwej nauki,
każda jest,
każda powinna być
owocem drzewa wiadomości,
drzewa życia*

(Maurycy Mochnacki)

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

○ zjawiskach w obszarze krytycznym cieczy *)

W. Świątosławski

Przedstawiono krótki przegląd wyników badań nad stanem przedkrytycznym cieczy. Podano opis metody optycznej zastosowanej przez autora i jego współpracowników. Metoda opiera się na dokonywaniu zdjęć fotograficznych i dalszym mikrofotometrowaniu otrzymanych klisz. Stwierdzono, że w ten sposób można wykrywać różnice w gęstości fazy „ciekłej” i „gazowej” po zniknięciu menisku z dokładnością do 0,008 jednostek gęstości.

Кратко изложены современные исследования предкритического состояния жидкостей и описан метод фотографирования и микрофотометрирования снимков. Метод дает возможность мерить с точностью до 0,008 единиц плотности разницы плотностей жидкой и газовой фазы после исчезновения мениска.

No definite opinion exists in explaining the anomalies observed in the precritical region. Some of the authors consider that the anomalies are due to experimental errors. Another group of investigators explain the differences in densities of the two phases (after the meniscus has disappeared) by a metastable equilibrium. Experiments seem to indicate that the differences in densities correspond to a definite equilibrium between the less and the more dense part of the system in spite of the fact these parts are not separated by any meniscus. Stirring of the two phases does not produce any total homogenization of the system, at least in the first stages of the precritical region. The investigations in the critical region should be considered as an important fundamental research closely associated with a number of practical applications.

1. Stan obecny zagadnienia

Dokładne poznanie zjawisk zachodzących w tak zwanym obszarze krytycznym cieczy posiada wyjątkowe znaczenie nie tylko z punktu widzenia teoretycznego, ale także technologicznego. W obszarze tym występuje wiele osobliwych cech stanu przejściowego, kiedy to faza ciekła nie przestała jeszcze istnieć, mimo, że przeszła w stan „fluidalny” o początkowo bardzo małym, a następnie nieskończenie małym napięciu powierzchniowym. Dzięki temu tracamy możliwość doświadczalnego oznaczania napięcia powierzchniowego, które bywa zapewne równe, lub znacznie mniejsze, niż setne części dyny na centymetr.

Mimo licznych prac często pełnych pomyślności w wykonaniu obserwacji lub pomiarów, nie został dotychczas ustalony pogląd na sprawę zasadniczą, a mianowicie, czy istnieje obszar przedkrytyczny substancji ciekłych

wówczas, gdy menisk przestał być widoczny, a mimo to istnieją obok siebie dwie nie mieszające się ze sobą fazy „dolna” i „górna”. Liczni autorowie prac doświadczalnych twierdzą, że stan taki istnieje i przytaczają na potwierdzenie tego poglądu wyniki obserwacji lub pomiarów; inni gotowi są przypisywać zaobserwowane anomalie nieudolnym lub metodycznie wadliwym eksperymentom. Niezależnie od tego grupa badaczy uznających, że mogą istnieć dwie fazy nie rozdzielone od siebie meniskiem, dzieli się na takich, którzy uważają, że jest to stan równowagi nietrwałej oraz takich, którzy uważają, że faza dolna znajduje się w stanie trwałej równowagi z fazą

*) Streszczenie kilku komunikatów przedstawionych na posiedzeniu PAU. Cztery artykuły ukażą się w „Rocznikach Chemii”.

górną mimo, że nie są one oddzielone od siebie meniskiem.

Wspomniane różnice zdań w interpretacji zjawisk mających tak duże znaczenie dowodzi, że wciąż jeszcze ujawnia się brak podstawowych eksperymentów, które by zdecydowały ostatecznie o słuszności tego lub innego poglądu.

W Polsce zjawiskami krytycznymi zajmowali się przede wszystkim K. Olszewski i Z. Wróblewski, którzy w r. 1883 skroplili po raz pierwszy powietrze, a następnie inne gazy. Po śmierci Z. Wróblewskiego prace nad skraplaniem gazów kontynuował przez długie lata K. Olszewski, wzbogacając literaturę w szereg precyzyjnych pomiarów charakteryzujących własności gazów w niskich temperaturach. Opis prac tych wielkich uczonych polskich znajdują czytelnicy w broszurce wydanej przez Polską Akademię Umiejętności i napisaną przez E. Streichera.

Dość liczne prace nad mieszaninami dwuskładnikowymi prowadził P. Walowski³⁾. W wyniku swych obserwacji sformułował on regułę znaną pod nazwą reguły jego imienia, w myśl której mieszaniny obniżają lub podwyższają swój punkt krytyczny proporcjonalnie do ilości składnika obniżającego lub podwyższającego temperaturę krytyczną mieszaniny. W późniejszych czasach znaleziono odchylenia od tej reguły, zwłaszcza zaś wykryto zjawisko występowania minimów temperatur krytycznych. Zachodzi to wówczas, gdy układ dwuskładnikowy pozostaje azeotropem do temperatury krytycznej włącznie.

Obszerne studia nad zjawiskami krytycznymi przeprowadził M. Centnerszwer⁴⁾. Posługiwał się on przyrządem opisanym w podręczniku do ćwiczeń z chemii fizycznej⁴⁾, którym studenci posługiwali się w okresie międzywojennym.

W okresie od r. 1938 do najazdu hitlerowskiego badania nad zjawiskami krytycznymi prowadzone były w Zakładach Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej. Opisane one zostały w Rocznikach Chemii⁵⁾, a po wojnie⁶⁾ również w czasopiśmie „Fizyka i Chemia w Szkole”. Z tego też względu wspomniemy na tym miejscu, że przyczyna dla której po woj-

nie rozpoczęte zostały badania nad zjawiskami w obszarze krytycznym cieczy w oparciu o inną metodę, polegała na tym, że autor tego artykułu doszedł do przekonania, iż można osiągnąć cenniejsze wyniki, jeżeli zastąpić metodę dynamiczną przez statyczną. W istocie metoda stosowana poprzednio dała ciekawe wyniki w tym znaczeniu, że stwierdziła ponad wszelką wątpliwość, iż od chwili zniknięcia menisku wytworzyć można mgły co najmniej czterech rodzajów; że mgła zależy przede wszystkim od ciśnienia panującego każdorazowo w przyrządzie, a co najważniejsze, że metoda dynamiczna umożliwia zbadanie zjawisk towarzyszących wrzeniu cieczy pod rozmaitymi ciśnieniami poczynając od chwili zaniku menisku. Okazało się przy tym, że w części przyrządu, w której ciecz zamieniana była w parę, tworzą się również mgły różne co do swej postaci w zależności od odległości temperatury i ciśnienia od rzeczywistego stanu krytycznego. Tego dotychczas nikt nie opisał, gdyż stosowana technika uniemożliwiała dokonanie tych obserwacji.

W okresie powojennym wznowione zostały prace nad zjawiskami zachodzącymi w obszarze przedkrytycznym, ale metodyka pracy została radykalnie zmieniona. Zanim jednak przejdziemy do krótkiego jej opisu, wspomniemy, jakie były dotychczasowe próby stwierdzania różnicy gęstości pomiędzy fazą „dolną” i „górną”.

Najstarszą ale zarazem najpiękniejszą w wykonaniu była praca Golicyna⁷⁾. Opracował on w r. 1895 i 1899 metodę badania współczynników załamania światła części substancji będącej początkowo w stanie ciekłym oraz części górnej znajdującej się w stanie gazowym. Metoda ogrzewania substancji była starannie opracowana i gwarantowała daleko idącą dokładność w ustalaniu temperatury rurki z zatopioną lub zamkniętą substancją za pomocą specjalnego urządzenia. W czasie wykonywania pomiarów nie było jeszcze mowy o tym, że po zniknięciu menisku istnieje różnica gęstości fazy dolnej i górnej. Mimo to w końcowej części pracy znajduje się taki ustęp: „Zanotowano również, że powyżej temperatury krytycznej substancja może posiadać niejednakowe gęstości i to w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem”. Golicyn

podaje bardzo znaczne różnice gęstości we wspomnianych stanach ogrzania cieczy powyżej temperatury krytycznej.

Szczególnie ciekawe są doświadczenia kanadyjskiego uczonego M a a s s a⁸⁾, który zmierzył stałą dielektryczną dolnej i górnej części substancji po zniknięciu menisku, poza tym zaś stwierdził, że ciepło parowania dolnej fazy nie jest równe zeru, jak tego wymaga termodynamika dla układu, który osiągnął stan krytyczny. Niezależnie od tego w serii pomiarów bezpośrednio stwierdził istnienie różnicy gęstości dolnej i górnej części substancji po zniknięciu menisku. Obserwacje te były potwierdzeniem spostrzeżeń innych autorów, jak T r a u b e g o, T e i c h n e r a i innych.

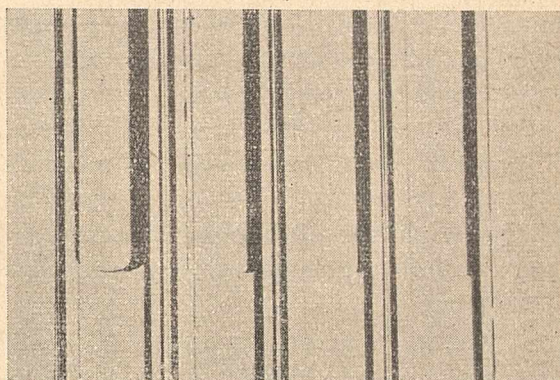
W chwili obecnej w Zakładzie Chemii Fizycznej U.W. i w odpowiedniej Pracowni Gł. Inst. Chem. Przem. prowadzone są badania w oparciu o zjawiska optyczne, a więc w istocie przypominające metodę G o l i c y n a, z tą jednak różnicą, że wszystkie widzialne zjawiska utrwalane są na kliszy fotograficznej, a zaciemnienia powstające wzdłuż jednej ze ścianek naczynia są mikrofotometrowane tak, aby można było z daleko większą dokładnością mierzyć szerokość tych „pasków“ zaciemnień. Pomijając szczegóły urządzenia (rys. 4) do ogrzewania rurek oraz urządzeń, umożliwiających utrzymywanie cieczy zawartej w wydłużonej U-rurce pod dowolnym i dość dokładnie mierzonym ciśnieniem, przedstawiamy w zestawieniu główne wyniki, uzyskane na drodze obranej przez nas metody.

2. Obszar przedkrytyczny cieczy

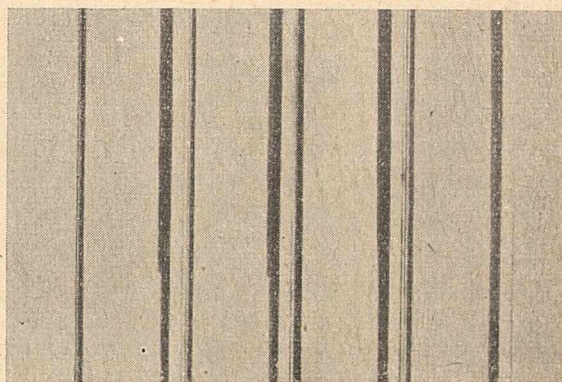
Obszarem przedkrytycznym cieczy nazwaliśmy w r. 1939 obszar stanów substancji ogrzanej do temperatur wyższych od temperatury zaniku menisku, a niższych od stanu krytycznego cieczy, a więc stanu, w którym znika zupełnie różnica pomiędzy gęstościami substancji w części dolnej i górnej rurki. Nie będziemy tu wspominać o różnicy gęstości uzależnionej wyłącznie od zmiany ciśnienia hydrostatycznego substancji, gdyż badania nasze wykazały, że zmiany te są tak małe, iż stosowana przez nas metoda wykrywania różnic gęstości nie jest zdolna różnicy tej ujawnić.

Obszar przedkrytyczny podzielony być może na trzy stadia: w pierwszym obserwowanym natychmiast po zniknięciu linii wklęsłej wi-

dzialnej okiem nieuzbrojonym, oddzielającej fazę ciekłą od gazowej, w miejscu zniknięcia menisku pojawiają się „rożki“. W miarę wzrostu temperatury rożki te maleją i następnie znikają, ustępując miejsca „schodkom“, będącym drugim z kolei stadium obszaru przedkrytycznego. „Schodki“ wreszcie w miarę dalszego wzrostu temperatury przechodzą w ostatnie stadium, zwane przez nas „rozmyciem“. Na rys. 1 i 1a przedstawione są zdjęcia fotograficzne odtwarzające w dostatecznie wyraźny sposób te poszczególne stadia.



Rys. 1.



Rys. 1a.

Zdjęcia fotograficzne pięciokrotnie powiększone zjawisk w obszarze przedkrytycznym. Na pierwszych zdjęciach widać „rożki“, na następnych „schodki“ i dalej „rozmycie“ pasków zaciemnień.

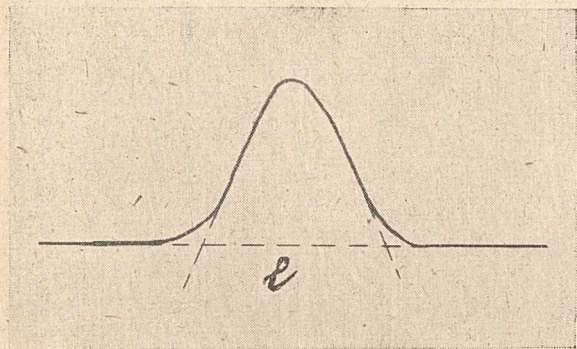
Przekonaliśmy się, że po zniknięciu schodków i nawet rozmycia, a więc w stadium gdy oko nieuzbrojone nie może rozpoznać, czy istnieje różnica w szerokości pasków zaciemnień w górnej i dolnej części rurki, mikrofotometryczne zdjęcia wciąż jeszcze wykazują różnicę w szerokości pasków zaciemnień. Świadczy to, że stan przedkrytyczny badany w stanie statycznym układu ujawnia jeszcze małe

różnice w gęstości „fazy dolnej“ i „górnej“. Jednakże doświadczenia nasze stwierdziły, że po przejściu przez pewną granicę temperatur, a więc po wejściu w obszar stanów pokrytycznych substancji znika zupełnie różnica w szerokości pasków zaciemnień. Świadczy to między innymi, że stosowana metoda nie może wykryć drobnych różnic w gęstości, wynikających ze wzrastającego ciśnienia hydrostatycznego od góry ku dołowi rurki.

Tłumaczymy te zjawiska stopniowym zaniżaniem napięcia powierzchniowego cieczy. Doświadczenia nasze wskazują, że nie ma żadnej ostrej granicy zaniku menisku i z tego nawet powodu nie można uważać metod pomiaru temperatury krytycznej w oparciu o obserwację chwili zaniku menisku za słuszne. Pod tym względem metoda Golicyna była racjonalna. Mierzył on temperaturę, w której współczynniki załamania światła substancji w części dolnej i górnej zrównywały się ze sobą.

3. Mikrofotometrowanie pasków zaciemnień

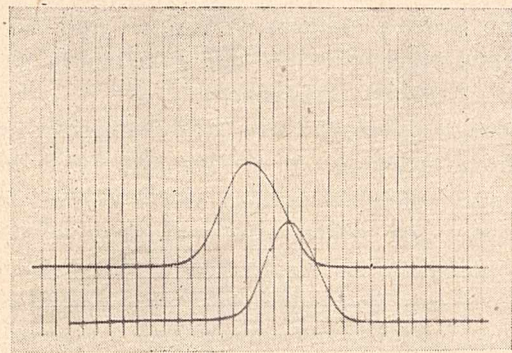
W badaniach naszych oparliśmy się na mikrofotometrycznym pomiarze szerokości pasków zaciemnień. Na rys. 2 przedstawiony jest sche-



Rys. 2.

Schemat pomiaru szerokości pasków zaciemnień na mikrofotogramie

mat papieru tej szerokości, a na rys. 3 — mikrofotometrogram uzyskany dla dolnej i górnej części zdjęcia fotograficznego⁹⁾. Doświadczenia nasze, których detale opisane będą gdzie indziej, wykazały, że metoda ta pozwala na wykrywanie różnic w gęstości wynoszących 0,008 jednostek gęstości substancji. Granica ta jest nieco niższa, aniżeli ta, którą podaje w swej pracy Golicyn. Wartość ta jednak jest wystarczająco wielka, aby stwierdzić z dużą dokładnością, czy się osiągnęło, czy też



Rys. 3.

Mikrofotogram dolnej (węższej) i górnej (szerszej) części pasków zaciemnień.

nie stan pokrytyczny cieczy. Zresztą droga ulepszeń jest otwarta. Zaletą metody w porównaniu do wszystkich dotychczas używanych, jest to, że pozwala ona na utrwalanie zarówno na kliszy fotograficznej, jak też następnie na mikrofotogramie wszystkich zaobserwowanych zjawisk, czyli kontrola wyników doświadczeń jest zupełna, a sprawdzenie wyników może być zawsze dokonane i uzyskane zdjęcia porównane.

4. Mieszanie fazy dolnej z górną w obszarach zbliżonych do krytycznego

Zagadnienie wyrównania gęstości fazy dolnej i górnej za pomocą energicznego mieszania zawartości rurki kapilarnej nie zostało dotychczas rozstrzygnięte ani w kierunku pozytywnym, ani negatywnym. Przede wszystkim nie postawiono pytania, w jakim stadium obszaru przedkrytycznego możliwe jest osiągnięcie wyrównania gęstości faz, a w jakim nawet po całkowitym zaniku menisku wymieszanie takie jest niemożliwe do skutecznego. To znaczy, że po wymieszaniu i pozostawieniu układu w spoczynku nastąpi ponowne utworzenie się dwóch faz mimo, że fazy te nie będą przedzielone meniskiem.

Badania nasze nie były także wykonane w sposób rozstrzygający to zagadnienie ostatecznie. Wydaje się jednak, że im bliżej do swego stanu krytycznego znajduje się substancja, tym stosunkowo łatwiej uzyskać zhomogenizowanie układu i tym trudniej się on rozwarstwia. Oczywiście dotyczy to przede wszystkim tzw. stanu „rozmycia“, a więc obszaru, w którym gęstość szczątkowej fazy dolnej różni się coraz to mniej od gęstości fazy gazowej.

Doświadczenia nasze zdecydowanie stwierdziły, że wymieszanie zawartości rurki wów-

czas, gdy w miejscu menisku uformował się „rozek“ lub nawet „schodek“, a następnie pozostawienie substancji na dwie lub trzy minuty w spoczynku doprowadza do ponownego utworzenia się różków lub schodków. Jednocześnie z tym oczywiście zdjęcia fotograficzne i mikrofotogramy wykazują ponownie bardzo znaczne różnice w gęstości obu faz. W przypadku jednak „rozmycia“ pasków zaciemnień wymieszanie nie doprowadzało do całkowitego powrotu układu do stanu początkowego, jednakże po kilku minutach układ wracał do utworzenia rozmycia, ale mniej wyraźnego, z mniejszą różnicą w szerokości pasków zaciemnień. Wskazywało to, że układ „częściowo“ został zhomogenizowany.

Jak już wspomnieliśmy na wstępie, po ogrzaniu substancji do stanu pokrytycznego nie mogliśmy nigdy zauważyć żadnych różnic w gęstości.

Przytoczone dane wskazują raczej na to, że po zniknięciu menisku i utworzeniu się różków, schodków a nawet rozmycia pasków zaciemnień ustala się równowaga trwała pomiędzy fazą dolną i górną mimo, że nie są one oddzielone od siebie meniskiem. Przemawiałoby to dość wyraźnie przeciwko pogładowi, że stany przedkrytyczne są nietrwałe. Przeciwko koncepcji nietrwałości układów w obszarze przedkrytycznym przemawiają również doświadczenia wykonane w okresie międzywojennym w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej. Aczkolwiek była to, jak wspomnieliśmy, dynamiczna metoda badań, mimo to układ ustabilizowywał się i trwał nieograniczenie długo w przypadku, gdy termiczne warunki pracy przyrządu pozostawały niezmiennie.

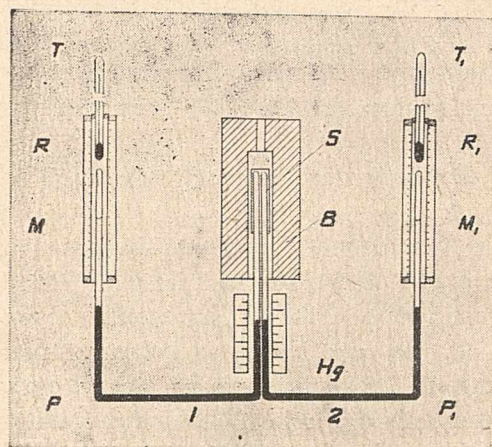
5. Własności substancji w obszarze pokrytycznym

Jeżeli umówimy się nazywać stanem fluidalnym układ, w którym gęstość czy to fazy dolnej, czy górnej, czy też fazy utworzonej po przekroczeniu temperatury i ciśnienia krytycznego mało się różni od gęstości substancji w stanie krytycznym, wówczas w obszarze pokrytycznym będziemy mieli do czynienia również ze stanem fluidalnym. Jest to stan, w którym gęstość tej czy innej fazy jest zbliżona do tej, którą posiada substancja w momencie osiągnięcia swego rzeczywistego stanu krytycznego. W przypadku gdyby to

była jeszcze faza ciekła, odznacza się ona tym, że posiada bardzo małe, na razie nie do zmierzenia napięcie powierzchniowe.

Wspomnieliśmy o tym poprzednio, że w obszarze pokrytycznym niepodobna znanymi dotychczas metodami wykryć różnicy gęstości substancji spowodowanej zmieniającym się ciśnieniem hydrostatycznym wzdłuż rurki, w której się ona znajduje.

Stosując układ przedstawiony na rys. 4, z którego wynika, że substancja badana oddzielona jest za pomocą rtęci od innej substan-



Rys. 4.

Schemat układu umożliwiającego wykonywanie pomiarów porównawczych. U-rurki 1 i 2 zawierają substancję lub substancje badane. B blok ogrzewany elektrycznie. M i M₁ części U-rurki napełnione metanolem lub inną cieczą o wysokim ciśnieniu krytycznym. R i R₁ ogrzewacze elektryczne umożliwiające ogrzewanie cieczy w M i M₁ do pożądanych temperatur. Pod bokiem B umieszczone są skale umożliwiające utrwalanie na kliszy położenia rtęci w obu kolanach U-rurek.

cji znajdującej się w kolanie utrzymywanej za pomocą dodatkowego ogrzewacza elektrycznego R pod ciśnieniem wytworzonym przez prężność jej pary, możemy bez trudu badać dowolne stany pokrytyczne substancji umieszczonej w bloku B. Oczywiście dobieramy taką ciecz w M, aby posiadała ona znacznie wyższe ciśnienie krytyczne aniżeli ciecz badana. W przypadku prowadzenia pomiarów porównawczych, korzystamy z dwóch U-rurek tak, jak to przedstawiono na rys. 4. W ten sposób możemy mieć w bloku B tę samą substancję, ogrzaną w dwóch rurkach do tej samej temperatury, ale utrzymywaną pod różnymi ciśnieniami, w zależności od temperatur w ogrzewaczach R i R₁. Za pomocą opisanego

urządzenia wykazał S. Wołosiecki, że normalny heptan utrzymywany w temperaturze pokrytycznej pod ciśnieniami zmieniającymi się w granicach od 30 do 45 atm. wykazuje jednorodną gęstość zmieniającą się bardzo znacznie wraz ze zmianą ciśnienia. Zwiększenie jednak tej gęstości nie wpływało na to, aby metoda przez nas stosowana mogła wykryć różnice hydrostatycznego ciśnienia w zależności od wysokości poziomu substancji w rurce. Badania te również doprowadziły do przybliżonego wyznaczenia współczynnika zmiany szerokości paska zaciemnienia w zależności od zmiany gęstości. Przekonano się, że stosowana metoda umożliwia wykrycie zmiany gęstości rzędu 0.008 jednostki gęstościowej.

6. Rozcieńczone roztwory substancji zabarwionych

Przeprowadzone dotychczas badania, wykonane przez Gruberskiego, Wołosieckiego i innych są zgodne co do tego, jak się zachowują substancje nielotne zabarwione, rozpuszczone w cieczy ogrzanej do stanu fluidalnego. Substancja zabarwiona z reguły pozostaje w fazie dolnej po zniknięciu menisku i po utworzeniu się na miejscu menisku różków lub schodków. Jednakże z chwilą osiągnięcia stanu, przy którym obserwuje się „rozmycie” pasm zaciemnienia, substancja nielotna stopniowo zaczyna dyfundować do fazy gazowej.

Należy zaznaczyć, że podobne obserwacje poczynione były oddawna przez innych autorów z tą jednak różnicą, że się mówiło wówczas o zniknięciu menisku, a o obszarze przedkrytycznym w ogóle się nie wspominało. Nie wiązano więc zjawiska przechodzenia substancji nielotnej do roztworu w fazie gazowej z żadnym określonym stanem przedkrytycznym.

To samo zresztą odnosi się do prac nowszych, nie biorących pod uwagę poszczególnych stadiów obszaru przedkrytycznego.

7. Technologiczne znaczenie badań nad obszarem krytycznym cieczy

Dotychczas jest powszechnie wyrobiony pogląd, że badania nad zjawiskami krytycznymi posiadają charakter wyłącznie teoretyczny, nie związany z praktyką technologa. Pogląd ten jest

oparty jedynie na znajomości dotychczasowego stanu przemysłu w Polsce i innych krajach niedostatecznie rozwiniętych pod względem przemysłowym lub na braku przewidywania perspektyw rozwojowych nowoczesnego przemysłu. Wiadomości nasze, zresztą niekompletne, o obszarze krytycznym i typowych zjawiskach w nim zachodzących uznane być muszą w istocie, jako posiadające podstawowe znaczenie w wielu gałęziach wiedzy stosowanej.

Wspomnimy przede wszystkim o geologii i tym jej dziale, który bada złoża naftowe i zbiorniki podziemne gazów palnych. Najwybitniejsi specjaliści i poszukiwacze złóż naftowych i ich eksploatacji zwrócili już dawna uwagę na zjawiska krytyczne, zachodzące przede wszystkim w skroplonych gazach takich, jak propan i butan. Wśród naftiarzy jest rozpowszechnione mniemanie, że propan istnieje w stanie ciekłym w temperaturach wyższych aniżeli krytyczna. Słynne badania Pilata i Godlewicza doprowadziły ich bezpośrednio do wprowadzenia nawet nowych pojęć i nazw dla stanów skompresowanych i ogrzanych gazów zawartych w gazie ziemnym.

Poznanie zjawisk w obszarze krytycznym i w stanie fluidalnym wody interesuje żywo tych, którzy projektują lub użytkują kotły parowe, w których utrzymuje się temperatura i ciśnienie wyższe aniżeli krytyczne. Przechodzenie do fazy gazowej a właściwie fluidalnej krzemionki i innych substancji stałych znajdujących się w minimalnych ilościach w wodzie kotła wysokoprężnego jest zagadnieniem, którego lekceważyć nie można. Poznanie korozji kotłów wysokoprężnych związane jest również z dokładnym poznaniem własności fluidalnego stanu substancji.

Liczne reakcje kontaktowe prowadzone są pod ciśnieniami i w temperaturach tak wysokich, że reakcje przebiegają częściowo w warunkach układu fluidalnego lub do niego zbliżonego.

Już w czasie niezbyt oddalonym w każdym kraju posiadającym bogate złoża węglowe chemik będzie miał do czynienia z układami złożonymi znajdującymi się w stanie fluidalnym. To też przygotowanie ekipy specjalistów w tej dziedzinie nie może być u nas zaniedbane.

8. Uwagi końcowe

Z krótkiego opisu nad zjawiskami zachodzącymi w obszarze przedkrytycznym i pokrytycznym substancji wynika, że badania w tej dziedzinie były zaniedbane nie tylko w Polsce, ale i w innych krajach. Do badań współczesnych należy przystąpić w oparciu o nowe podejście i nową metodykę. Należy też krytycznie oceniać zbyt pochopne wnioski o nieistnieniu zjawiska rozwarstwiania się faz wówczas, gdy znikł menisk. Najwidoczniej wytworzenie menisku wymaga, aby ciecz posiadała pewne minimalne napięcie powierzchniowe. Gdy wartość tego napięcia spada poniżej pewnego minimum, menisk wytworzyć się nie może. Nie znaczy to wszakże, aby jednocześnie ze spadkiem do tej krytycznej wartości napięcia powierzchniowego następowało swobodne mieszanie się faz posiadających niejednakową gęstość. Dopiero wówczas, gdy gęstości stają się sobie równe lub przynajmniej różnią się nieznacznie od siebie, następuje samorzutne mieszanie się faz lub wzajemne mieszanie się jest wynikiem energetycznego skłócania obu faz.

Należy uznać za bardzo prawdopodobne, że poznanie natury stanu ciekłego wymagać będzie dokładnego poznania szczegółów dotyczących zjawisk zachodzących w obszarze przedkrytycznym i pokrytycznym cieczy.

Literatura

1. J.R. Partington, „An Advanced Treatise on Physical Chemistry“, Str. 631 i nast., Londyn, (1949).
2. Pawlewski, Kosmos, 6, 498 (1881), *ibid.* 7, 1 (1882), Ber., 15, 460, 2460 (1882), *ibid.* 16, 2633 (1883).
3. M. Centnerszwer, Z. Phys. Chem., 46, 427 (1903), *ibid.* 61, 356 (19), (1907), *ibid.* 69, 81 (1909), 54, 688 (1906), Z. Elektrochem., 9, 799 (1903).
4. M. Centnerszwer, W. Świątosławski, „Podręcznik do ćwiczeń z chemii fizycznej“, Warszawa (1921),
5. W. Świątosławski, Roczniki Chem., 19, 375 (1939)
6. W. Świątosławski, „Fizyka i Chemia w Szkole“ 2, 39 (1949).
7. B. Golitsyn, Bull. Acad. Sci. St. Petersburg, — 11, 117 (1899),
8. O. Maass i współpr. Canadian J. Research, 5, 48 (1931), *ibid.* 6, 458 (1932), *ibid.* 9, 6 (1933), *ibid.* 9, 613 (1933), *ibid.* 9, 240 (1933), (B), 17, 206 (1939), *ibid.* (B) 17, 231 (1939), *ibid.* 18 103 (1940),
9. S. Pilat, M. Godlewicz, USA Pat. 2.270.674, Chem. Abstr. 36, 3944 (1942)
10. O. M. Todes, Y. B. Zeldowicz, Acta Physicochim. U.R.S.S. 16, 26 (1942).

Projekt podstaw klasyfikacji i nomenklatury w dziedzinie badań nad wymianą jonów

Z. Błaszowska i H. Tatur

Opracowano zarys klasyfikacji jonitów oraz podano projekt polskiej nomenklatury w dziedzinie badań nad jonitami.

Описана классификация ионитов и представлен проект польской номенклатуры в области исследований ионитов.

An outline of classification of ion exchangers and a project of Polish nomenclature in the branch of ion exchange processes has been presented.

WSTĘP

Podczas opracowywania metod badawczych dla wymienniczy jonowych oraz ich zastosowań do celów przemysłowych wynikł problem klasyfikacji jonitów oraz nomenklatury pewnych pojęć i czynności, związanych z badaniami eksperymentalnymi w tej dziedzinie.

Pierwszą w Polsce propozycją w tym względzie jest krótki komunikat W. Świątosławskiego „W sprawie klasyfikacji sorbentów i jonitów“.¹⁾

Dokonanie pełnej i trafnej klasyfikacji z nomenklaturą zgodną z duchem języka polskiego

jest problemem trudnym i jednocześnie zagadnieniem bardzo dużej wagi. Właściwe słownictwo oraz dobra klasyfikacja, która by brała pod uwagę cechy fizyko-chemiczne jonitów, ich pochodzenie, strukturę oraz możliwość procesów wtórnych, ułatwiłaby z pewnością porozumienie i wspólną orientację w badaniach w tej nowej i tak rozległej dziedzinie zagadnień. Przy opracowywaniu bowiem tematów szczegółowych²⁻⁶⁾ okazało się, że należy wprowadzić cały szereg dalszych wyrażeń i nazw określających jednoznacznie dane czynności i pojęcia w zakresie badań nad jonitami.

Praca niniejsza jest właśnie próbą możliwie szczegółowego opracowania podstaw słownictwa polskiego w tej dziedzinie.

I. KLASYFIKACJA JONITÓW

Propozycje dotyczące klasyfikacji wymieniających jonowych są naogół nieliczne. Jedną z pierwszych i dokładniejszych klasyfikacji jonitów, uwzględniających ich pochodzenie, jest projekt R. J. Myersa, J. W. Eastesa i F. J. Myersa⁷⁾ oraz C. L. Mantella⁹⁾.

Poza tym istnieje podział organicznych „żywio syntetycznych” według ich grup czynnych, zaproponowany przez R. J. Myersa^{8,9)}.

W. Świątosławski¹⁾ stwarza zasadniczą podstawę klasyfikacji w oparciu o własności fizyko - chemiczne sorbentów i jonitów. Propozycje jego dotyczą przede wszystkim rozgraniczenia tych materiałów na dwie klasy zasadnicze:

- a) materiały sorbujące tj. sorbenty, stosowane w adsorpcji selektywnej (chromatografii) oraz

- b) materiały jonowymienne tj. wymiennicze jonowe czyli jonity, stosowane w reakcjach wymiany jonów.

Dalsze jego propozycje uwzględniają pewne zasadnicze własności oraz czynności związane z pracą na jonitach, jak np. pęcznienie, przeskok, wyczerpanie, wciek, wyciek, desorbent itp.

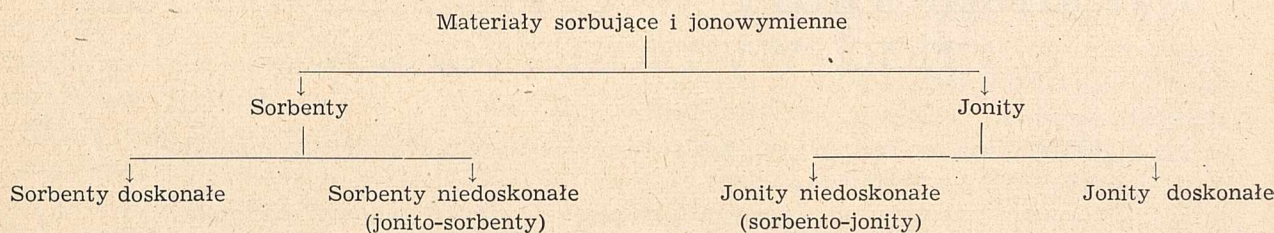
Są to założenia podstawowe, ramowe, na których można się oprzeć przy budowaniu dalszych zasad nomenklatury szczegółowej.

Praca niniejsza w założeniu swym jest kontynuacją oraz dalszym rozwinięciem i uzupełnieniem propozycji W. Świątosławskiego z uwzględnieniem rozszerzenia zakresu i sprecyzowania pewnych pojęć szczegółowych.

Z uwagi na powyższe należy tu przedstawić przede wszystkim pogląd W. Świątosławskiego na **klasyfikację materiałów stosowanych w reakcjach wymiany jonów i w adsorpcji selektywnej**.

Klasyfikację tę podajemy w naszym ujęciu schematycznym:

Schemat klasyfikacji materiałów sorbujących i jonowymiennych
(na podstawie klasyfikacji wg. W. Świątosławskiego)



Jak z powyższego zestawienia widać, został dokonany podział między wyłącznymi własnościami sorpcyjnymi uzależnionymi od zjawisk powierzchniowych (sorbenty) a własnościami reakcji chemicznej wymiany jonów (jonity). Poza tym w oddzielne podgrupy ujęte zostały sorbenty doskonałe i jonity doskonałe dla podkreślenia tego, że obok ich własności głównych nie występują żadne inne uboczne. Jednocześnie stworzone zostały podgrupy jonitów i sorbentów niedoskonałych, tj. materiałów o własnościach mieszanych posiadających przewagę jednej z tych dwóch własności (sorpcja lub wymiana jonów).

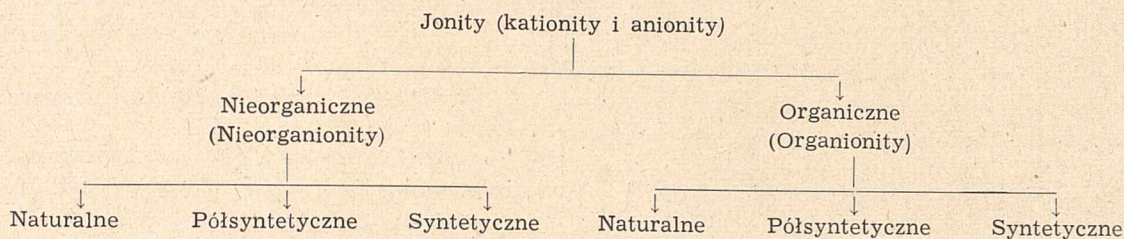
Podział powyższy można nazwać **podziałem na grupy podstawowe**.

W naszych propozycjach szczegółowych, wyłożonych poniżej, **ograniczymy się jedynie do grupy jonitów** wyłączając całą grupę sorbentów, jako wymagającej dodatkowo specjalnej nomenklatury.

Należy podkreślić przy tym, że w praktyce badań nad wymianą jonów spotyka się prawie wyłącznie jonity niedoskonałe, to też podgrupa sorbento - jonitów nabiera specjalnie ważnego znaczenia.

Przechodząc obecnie do **szczegółowej klasyfikacji jonitów według ich pochodzenia**, proponujemy następujący ich podział:

Schemat klasyfikacji jonitów według ich pochodzenia.



Omawiając powyższy schemat musimy przede wszystkim podkreślić, że wprowadzoną przez Burrella¹⁰⁾ nazwę „organolity“ mającą być synonimem „żywic syntetycznych jonowymiennych“ proponujemy zmienić na „organionity“, (skrót organo-jonitów), która to nazwa dawałaby pełne wyobrażenie, że chodzi tu wyłącznie o jonity, a nie o inne podobne „żywice“ syntetyczne (np. tworzywa sztuczne) nie posiadające jednak zdolności wymiany jonów. Dotychczas bowiem używana nazwa „organolity“ nie daje wyobrażenia jednoznacznego.

Jednocześnie zakres pojęcia „organionity“ rozszerzamy na całą grupę jonitów organicznych niezależnie od tego czy są to żywice syntetyczne, czy też jonity pochodzenia naturalnego bądź też „półsyntetycznego“. W ten sposób dotychczas używane wyrażenie „organolity“ brzmiałoby obecnie — „organionity syntetyczne“.

W dalszym ciągu, zgodnie z logicznym rozumowaniem, jonity pochodzenia nieorganicznego nazwalibyśmy „nieorganionitami“.

Z kolei trzeba zwrócić uwagę, że wprowadzona przez nas nazwa „jonity półsyntetyczne“ jest synonimem jonitów pochodzenia „naturalno-syntetycznego“. Określa ona rodzaj wymienniczy jonowych, które zostały otrzymane przez proste wprowadzenie do substancji pochodzenia naturalnego grup aktywnych o właściwościach jonowymiennych. W podgrupie „kationitów półsyntetycznych“ organicznych znajdowałyby się np. węgle sulfonowane, w analogicznej podgrupie „anionitów półsyntetycznych“ np. aminowe pochodne produktów pochodzenia naturalnego.

Powyższy schemat klasyfikacji jonitów według ich pochodzenia podany jest w formie najogólniejszej. Dla znanych nam w chwili obecnej wymienniczy jonowych można go sprecyzować szczegółowiej biorąc za podstawę klasyfikację według R. J. Myersa, J. W. Eastesa i F. J. Myersa⁷⁾ oraz według

C. L. Mantella⁹⁾ i modyfikując według następującego schematu:

Klasyfikacja szczegółowa jonitów według ich pochodzenia

I. Kationity.

A. Nieorganiczne (krzemianowe).

1. Naturalne (np. gliny).
2. Półsyntetyczne (np. obrobiony glaukonit).
3. Syntetyczne (np. zeolity syntetyczne).

B. Organiczne

1. Naturalne (np. torf, węgiel brunatny).
2. Półsyntetyczne (np. węgle sulfonowane).
3. Syntetyczne (np. żywice fenolowo - formaldehydowe).

II. Anionity

A. Nieorganiczne

1. Naturalne (np. dolomit).
2. Półsyntetyczne (?).
3. Syntetyczne (np. krzemiany metali ciężkich).

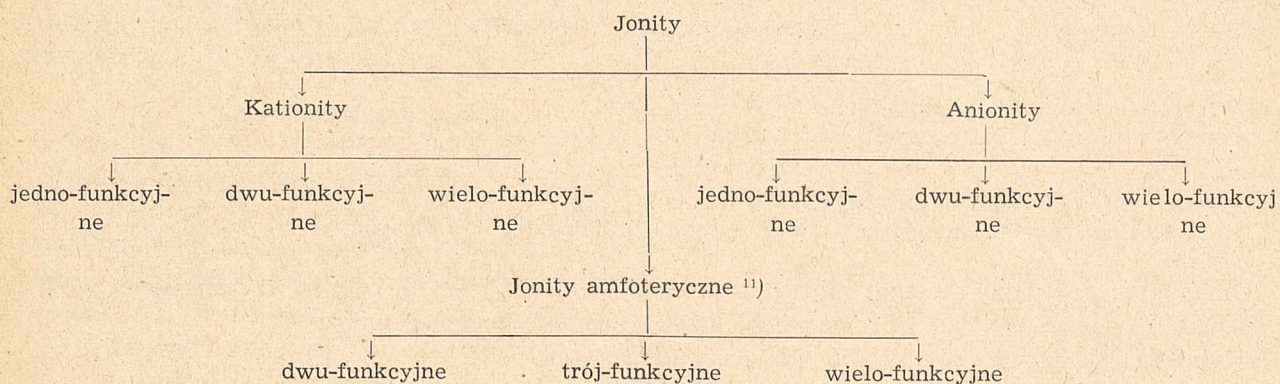
B. Organiczne

1. Naturalne (np. róg, wełna).
2. Półsyntetyczne (np. węgle aminowane¹¹⁾).
3. Syntetyczne (np. żywice amino - formaldehydowe).

Nie jest wykluczone, iż w niedługim czasie brakujący przykład w podgrupie anionitów nieorganicznych półsyntetycznych będzie uzupełniony na zasadzie dalszych badań doświadczalnych.

Przechodząc z kolei do klasyfikacji jonitów według ich grup funkcyjnych¹⁾ podajemy poniżej następujące ujęcie schematyczne:

Schemat klasyfikacji jonitów według ich grup funkcyjnych



Zgodnie z tym schematem typ poszczególnego jonitu zależy nie tylko od jakości, ale i od różnorodności grup funkcyjnych obecnych w wyminiaczu, tj. od grup czynnych warunkujących wymianę jonów.

Grupy funkcyjne wyznaczają ponadto optimum sprawności działania danego jonitu dla

różnych wartości pH stosowanych roztworów. I tak np. dla organionitów R. J. Myers^{8,9)} podał pewne zestawienie grup funkcyjnych według optymalnych możliwości ich zastosowań. Analogiczne zestawienie podajemy poniżej w naszym ujęciu i uzupełnieniu:

Klasyfikacja organionitów według ich grup funkcyjnych

K a t i o n i t y

Grupy funkcyjne	Charakter grupy	Zakres zastosowań (wg. J. R. Myers ^{8,9)}
($-\text{SO}_3$) ⁻ H ⁺ (sulfonowe)	silnie kwasowe	b. niskie pH
($-\text{CH}_2\text{SO}_3$) ⁻ H ⁺ (metyleno-sulfonowe)	ślabiej kwasowe	niskie pH
($-\text{COO}$) ⁻ H ⁺ (karboksylowe)	ślabo kwasowe	roztw. obojętne
($-\text{CH}_2\text{COO}$) ⁻ H ⁺ „	„ „	(niedost. zbadane)
($-\text{O}$) ⁻ H ⁺ (fenolowe)	„ „	wysokie pH
($-\text{S}$) ⁻ H ⁺ (tiofenolowe)	nieco silniej kwasowe	(niedost. zbadane)
($-\text{CH}_2\text{S}$) ⁻ H ⁺ (tioalkoholowe)	nieco ślabiej kwasowe	„ „

A n i o n i t y

Grupy funkcyjne	Charakter grupy	Zakres zastosowań (wg. J.R. Myersa 8,9)
($-\text{NH}_3$) ⁺ OH ⁻ (aminy I rząd. (arom.))	b. słabo zasadowe	roztwory kwaśne
($-\text{NH}_3$) ⁺ OH ⁻ „ „ „ alif.	ślabo zasadowe	roztw. kwaśne i oboj.
($=\text{NH}_2$) ⁺ OH ⁻ (aminy II rząd. al.	silniej zasad.	niedostatecznie zbadane
($\equiv\text{NH}$) ⁺ OH ⁻ (aminy III rząd. al.	ślabo zasad.	„ „
($\equiv\text{N}$) ⁺ OH ⁻ (aminy IV rząd.)	b. silnie zasad.	„ „
($\equiv$) CN ₃ H ₃) ⁺ OH ⁻ (guanidynowe)*)	„ „ „	(niedostatecznie zbadane)

Tablica powyższa nie przedstawia oczywiście pełnej klasyfikacji wszystkich możliwych grup funkcyjnych, zdolnych do wymiany jonów w jonitach.

Już obecnie nasuwa się tu cały szereg dalszych sugestii co do możliwości otrzymania różnorodnych jonitów o innych grupach czynnych. Proponuje się np. wprowadzenie grup kwasu

fosforowego lub arsenowego w celu otrzymania innego typu kationitów o grupach czynnych kwasowych¹³⁾. Można by sugerować analogicznie wprowadzenie grup fosfoniowych bądź też arsoniowych w celu otrzymania nowych typów anionitów o grupach czynnych silnie zasadowych.

*) Symbol grup funkcyjnych guanidynowych podajemy sumarycznie na zasadzie przypuszczalnego wzoru strukturalnego wg Calise'a i Lane'a¹²⁾.

Tak więc w miarę rozwoju dalszych badań naukowych zestawienie powyższe będzie z pewnością uzupełniane i precyzowane.

II. NOMENKLATURA POJĘĆ I CZYNNOŚCI

Propozycje nasze dotyczące słownictwa w dziedzinie badań nad jonitami zestawione są poniżej — nie w formie słowniczka alfabetycznego, lecz w formie odpowiednio zgrupowanych nazw i wyrażen oznaczających możliwie jednoznacznie pewien zakres pojęć i czynności z sobą powiązanych.

Część pojęć podstawowych znanych od dawna i nie wymagających z tego powodu definicji podajemy tu bez komentarzy, natomiast znaczną część wyrażen specjalnych zaopatrzyliśmy w odpowiednie definicje objaśniające nadane im nazwy.

1. Słownictwo podstawowe

Jonitacja*) — proces wymiany jonów na jonitach (względnie proces technologiczny lub laboratoryjny związany z reakcją wymiany jonów na jonitach).

Jonity = wymiennicze jonowe.

Kationity = wymiennicze kationowe.

Anionity = wymiennicze anionowe.

Jonity amfoteryczne — wymiennicze jonowe kilkofunkcyjne — posiadające w cząsteczce obok grup czynnych kationowych grupy czynne anionowe.

Jonity jedno, dwu, trój, wielofunkcyjne — jonity posiadające jeden, dwa, trzy, wiele typów grup czynnych.

Organionity — jonity organiczne.

Nieorganionity — jonity nieorganiczne.

Jonity naturalne — materiały jonowymienne pochodzenia naturalnego.

Jonity syntetyczne — materiały jonowymienne pochodzenia syntetycznego.

Jonity półsyntetyczne — materiały jonowymienne uzyskane na drodze półsyntezy, tj. przez wprowadzenie grup aktywnych do materiału pochodzenia naturalnego.

Wymiennicz jonowy = jonit.

Wymiennik jonitowy = wymiennik jonów — zbiornik wypełniony jonitem zainstalowany w laboratorium lub aparaturze fabrycznej.

Kolumna jonitowa = wymiennik jonitowy (raczej w formie kolumny).

Złoże jonitowe = warstwa jonitu w wymienniku jonitowym.

Zdolność wymienna)** jonitu — (Z) — ilość gramorównoważników (wali) jonów, która może być wymieniona przez jednostkę masy (lub objętości) danego jonitu. Zdolność wymienną wyrażamy zazwyczaj w mval/g lub val/kg. W przypadku jonitowego zmękczenia lub odmineralizowania wody spotyka się w użyciu jednostki miary kg CaO/t lub kg CaO/m³.

Pojemność złoża jonitowego (całkowita) — (P) — maksymalna ilość gramorównoważników (wali) jonów, która może być wymieniona przez dane złożo jonitowe.

$P = Z \cdot G$, gdzie G — masa złoża***)

Pojemność robocza złoża jonitowego — (P_r) — jest pojemnością użytkową, zależną od warunków pracy danej instalacji jonitowej.

$$P_r < P$$

Zdolność wymienna robocza — (Z_r) — jest wartością obliczoną z pojemności roboczej, jako średnia zdolności wymiennej użytkowej w danych warunkach pracy.

$$Z_r < Z; Z_r = \frac{P_r}{G}$$

Współczynnik użytkowy wymiany — jest miernikiem sprawności danej kolumny

$$k = \frac{Z_r}{Z} = \frac{P_r}{P} \\ (k \leq 1;$$

gdzie k = 1, wówczas kolumna pracuje idealnie)

Energia wymienna jonów — jest miarą porównawczą energii, z jaką dane jony ulegają wymianie na jonicie.

Szereg energii wymiennej jonów — np: H⁺ > NH₄⁺ > K⁺ > Na⁺... itp.

2. Czynności

Jonitowanie — czynność związana z wymianą jonów.

Kationitowanie — czynność związana z wymianą kationów.

*) analogicznie do procesów „flotacji“, „krystalizacji“, „destylacji“ itp.

**) Analogia do „zdolności adsorpcyjnej“ sorbentów oraz rosyjskiego wyrażenia „obmiennaja sposobnost“¹⁴⁾.

***). Wobec tego zdolność wymienną możnaby nazywać również „pojemnością właściwą“.

Anionitowanie — czynność związana z wymianą anionów.

Regeneracja jonitu — wprowadzenie do jonitu jonów stanu pierwotnego.

Aktywowanie jonitu — przywrócenie jonitowi lub wzmożenie jego własności wymiennych.

Obsadzanie złoża (danymi jonami) — wprowadzenie danych jonów do jonitu.

Nawadnianie złoża — wprowadzenie wody na złożo w kolumnie.

Odpowietrzenie złoża — usunięcie powietrza z kolumny jonitowej.

Frakcjonowanie wycieku — odbieranie wycieku frakcjami.

Obróbka jonitu — traktowanie odpowiednimi odczynnikami w celu usunięcia zanieczyszczeń, wyługowania części rozpuszczalnych, zwiększenia zdolności wymiennej, aktywności itp.

Wprowadzenie roztworu na kolumnę — stosuje się „odgórnie“ lub „oddolnie“.

3. Praca kolumny jonitowej

Wciek — ciecz doprowadzana do kolumny jonitowej.

Wyciek — ciecz odprowadzana z kolumny.

Wlot — doprowadzenia do wcieku (część aparatury wymiennika jonitowego).

Wylot — odprowadzenia do wycieku (część aparatury wymiennika jonitowego).

Złożo jonitowe — warstwa jonitu wypełniająca kolumnę.

Złożo kationitu wodorowego (Kt^H), **sodowego** (Kt^{Na}) itp.

Złożo anionitu wodorotlenowego (An^{OH}), **siarczanowego** (An^{SO_4}) itp.

Dezaktywizacja złoża (częściowa lub całkowita) — obniżenie lub zanik własności jonowymiennych złoża jonitowego.

Strefa wymiany — przestrzeń złoża jonitu, w której odbywa się proces wymiany jonów.

Strefa zmiękczenia — to samo w przypadku zmiękczenia wody.

Fala wymiany — przebieg przesuwania się strefy wymiany.

Czoło fali wymiany — początek strefy wymiany.

Przeskok jonów — moment pojawiania się w wycieku jonu pochłanianego przez wymiennicz.

Przeciekanie jonów* — przesączanie się jonów z roztworu wciekowego z powodu wadliwego działania kolumny (obecność kanalików w złożu; ciecz spływa częściowo bez kontraktowania z powierzchnią jonitu).

Przebiecie kolumny — moment pojawiania się przeskoku (w wyniku normalnej pracy kolumny lub też przeciekania jonów).

Wyczerpanie kolumny —

a) całkowite — stan, w którym osiągnięto całkowite obsadzenie jonitu jonami doprowadzanymi.

b) praktyczne — stan kolumny w momencie przeskoku jonów.

Cykl wymiany — całkowity obieg pracy wymiennika jonitowego (reakcja wymiany, płukanie oddolne, regeneracja, przemycanie). Określamy np.: „praca w cyklu sodowym, wodorowym“ itp.

Pęcznienie jonitu — przyrost objętości na skutek sorpcji roztworu lub reakcji wymiany jonów:

a) **pęcznienie sorpcyjne** — związane z sorpcją rozpuszczalnika lub roztworu,

b) **pęcznienie jonitacyjne** — związane jedynie z procesem wymiany jonów.

Współczynnik pęcznienia sorpcyjnego:

$$z_a = \frac{V_w}{V_s} = \frac{\text{objętość złoża wilgotnego}}{\text{objętość złoża suchego}} \\ z > 1$$

Współczynnik pęcznienia jonitacyjnego:

$$z_j = \frac{V_x}{V_y} = \frac{\text{objętość wilgotnego złoża wysyczonego jonami } x)}{\text{objętość wilgotnego złoża wysyczonego jonami } y)} \\ z \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 1$$

4. Graficzna interpretacja pracy kolumny jonitowej

Krzywa przedstawiająca zależność stopnia wymiany jonów od objętości wycieku z badanej kolumny wyznaczana jest z danych doświadczalnych analizy wycieku.

Wyciek z kolumny badany jest zazwyczaj na obecność i zmiany stężenia bądź to jonów pochłanianych przez jonit, bądź też jonów wyrzucanych z jonitu przez jony obecne w roztworze wyjściowym.

Ten drugi sposób w graficznym przedstawieniu daje krzywą ogólniejszą i może bardziej ty-

*) ang. „leakage“.

pową (wykres 1). Z tego też względu rozpatrzmy tę właśnie krzywą, analizując poszczególne jej elementy składowe.

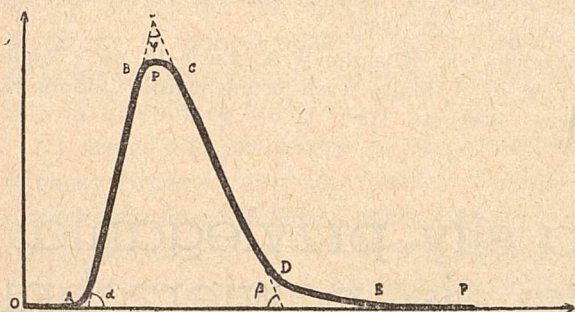
Ponieważ pracę na wymienniku jonitowym rozpoczynamy po uprzednim przemyciu jonitu rozpuszczalnikiem (zwykle wodą), przeto w pierwszych frakcjach wycieku tj. na początku krzywej otrzymamy czysty rozpuszczalnik (tzw. „fala martwa przedwymienienna“, czyli % wymiany jonów = 0).

Dopiero po usunięciu rozpuszczalnika zaczynamy wykrywać w wycieku jony wyrugowane z jonitu (tzw. „fala wymiany“).

Stopień wymiany oznaczany w wycieku wzrasta gwałtownie do pewnego maximum i wreszcie opada dochodząc po pewnym czasie do zera (tzw. „fala martwa powymienienna“).

W okresie końcowym całej fali wymiany najczęściej daje się wyodrębnić dłuższy odcinek krzywej o słabym nachyleniu dążący asymptotycznie do osi odciętych (tzw. „fala resztkowa“).

Zależności te przedstawia w ogólnym zarysie wykres 1, który ujmuje schematycznie najogólniejszy charakterystyczny typ krzywej procesu jonitacyjnego dla najprostszego przypadku wymiany jednego jonu na drugi.



Wykres 1.

Krzywa procesu jonitacyjnego
(z danych doświadczalnych analizy wycieku na jony rugowane z jonitu)

oś rzędnych — stężenie jonu rugowanego z jonitu
oś odciętych — objętość wycieku

Proponujemy następującą interpretację tego wykresu:

Pełna fala procesu jonitacyjnego — OABCDEF — całkowity wykres pracy kolumny jonitowej w danych warunkach prowadzenia procesu wymiany jonów czy regeneracji (krzywa wykreślona z danych eksperymentalnych analizy wycieku z kolumny).

Fala wymiany — ABCDE — graficzny przebieg procesu właściwej wymiany jonów.

Fala główna — ABCD } = fala wymiany
Fala resztkowa — DE }

Fala martwa { przedwymienienna — OA
powymienienna — EF

Skok początkowy fali — AB

Skok końcowy fali — CD

Grzbiet fali — BC

Wierzchołek fali — P

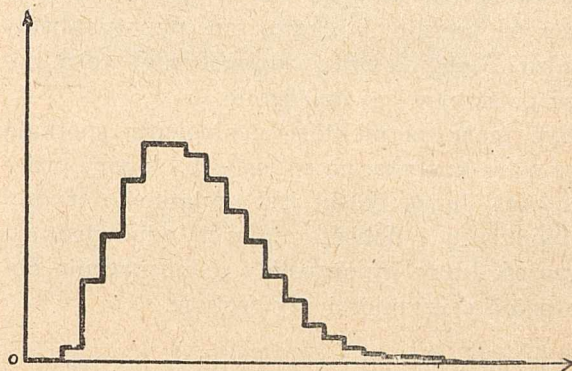
Obszar pojemności całkowitej — ABCDEA.

Ostrość wymiany (względna tj. w danych warunkach pomiarów porównawczych) — wyznaczona jest przez $\angle \varphi$, uzależniony od kątów nachylenia obu skoków fali głównej α i β .

W normalnych przypadkach, gdy $\angle \varphi$ jest kątem ostrym, wyrażenie

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha \cdot \operatorname{tg} \beta - 1}$$

może być miarą ostrości wymiany, (w warunkach porównawczych).



Wykres 2.

Fala schodkowa procesu jonitacyjnego
oś rzędnych — stężenie jonu rugowanego z jonitu
oś odciętych — objętość wycieku

Fala schodkowa (wykres 2) — fala procesu jonitacyjnego w interpretacji danych doświadczalnych z frakcjonowania wycieku.

Uskoki — poszczególne części składowe krzywej fali schodkowej.

Kształt krzywych, podanych na wykr. 1 i 2, daje w najogólniejszym zarysie obraz charakteru krzywej procesu jonitacyjnego, zachodzącego w wymienniku jonitowym. Kształt ten w zasadzie może ulegać zmianom — bądź to uproszczeniu (np. w przypadku analizy wycieku na obecność jonu pochłanianego przez jonit z roztworu badanego), bądź też skomplikowaniu (np. w badaniach równoczesnej wymiany kilku jo-

nów, przy tworzeniu związków kompleksowych (tp.), lecz poszczególne elementy powyższych krzywych mogą być zasadniczo elementami składowymi każdej innej krzywej odkładanej bezpośrednio z danych eksperymentalnych procesu jonitacyjnego.

Zakończenie

Praca nasza jest próbą wprowadzenia pewnej zdefiniowanej terminologii polskiej w zakresie badań nad jonitami, które są obecnie dziedziną nowoczesną i wysoce aktualną.

Jednocześnie jest ona próbą ujęcia w pewną jednolitą całość różnych dotychczasowych propozycji na temat klasyfikacji jonitów.

Zdajemy sobie sprawę, że w nomenklaturze naszej wprowadziliśmy cały szereg neologizmów, które jednakże staraliśmy się przeważnie uzasadnić w tym przekonaniu, że były one przez nas odpowiednio przemysłane i przedyktowane. W naszych stałych bowiem dyskusjach na terenie laboratorium napotykalismy bardzo często na brak odpowiedniej terminologii polskiej w tej dziedzinie.

Być może, iż niektóre neologizmy spotkają się z ostrą krytyką, na co jesteśmy z góry przygotowani. Język polski jest wyjątkowo trudny w tworzeniu i doborze nowych odpowiednich wyrażań, które by określały jednoznacznie nowe pojęcia, czynności czy reakcje.

W związku z tym pragnęlibyśmy, aby nasza praca była bodźcem do dalszej dyskusji na ten temat.

Literatura

- 1) Świętosławski W., *Przem. Chem.*, (29)VI, 41(1950)
- 2) Błaszowska Z. i Tatur H. *Przem. Chem.* (29)VI 423(1950).
- 3) Błaszowska Z. i Kucharski J. *Przem. Chem.* (30)VII, (1951).
- 4) Błaszowska Z. i Szperl A. G., *Przem. Chem.* (30)VII, 169(1951).
- 5) Nowakowski W., *Metody oczyszczania wody zasilającej kotły parowe*, Państw. Wyd. Techn. Warszawa, 1951 — w druku.
- 6) Tatur H., *Ustalenie się równowag jonów Na i K na kationicie Escarbo*, praca w przygotowaniu do druku.
- 7) Myer R. J., Eastes J. W. i Myers F. J., *Ind. Eng. Chem.* 33, 697 (1941).
- 8) Myers R. J., *Advances in Colloid Science*, t. I, Interscience Publishers, Inc., New York, 1942.
- 9) Mantell C. L., *Adsorption*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York and London, 1945, str. 296 i 304.
- 10) Burrell H., *Ind. Eng. Chem.*, 30, 358 (1938).
- 11) Rabek T., praca nieopublikowana.
- 12) Calise, V. J. i Lane M., *Chem. Eng. Progress*, 44, 269 (1948).
- 13) Riabczikow D. J. i Terentiewa E. A., *Uspiechi Chim* 19, 220 (1950).
- 14) Apelcin I. E., Kliaczko W. A., Łurie Ju. Ju. i Smirnow A. S. *Ionity i ich primienienije*, „Standartgiz“, 1949, str. 115.

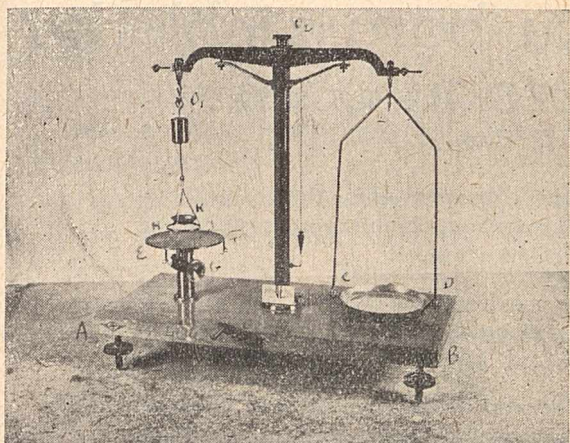
Aparat do oznaczania siły przylegania cieczy o różnej gęstości do powierzchni badanych lub porównawczych

J. Kulesza, I. Wolny, I. Baranowska

Siła przylegania cieczy do powierzchni ciał stałych jest kryterium technicznym pierwszorzędnej wagi dla wielu produktów chemicznych jak: kleje, smary, lepy przeciwgasienicowe, ciekłe preparaty ochrony roślin itd.

Potrzeba szybkich, seryjnych oznaczeń siły przylegania lepów i innych środków ochrony roślin spowodowała konieczność skonstruowania prostego i łatwego w użyciu aparatu, który by mógł służyć jako przyrząd kontroli przebiegu pracy.

Aparat (rys. 1) zbudowany w jednym z działów Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej składa się w zasadzie z normalnej dwuramiennej wagi aptecznej, z której zdjęto jedną szalkę i zamiast niej umieszczono wiszący pierścień metalowy HJ, nad którym umieszczona jest szalka K. Pierścień sięga mniej więcej do połowy odległości od punktu zaczepienia szalki O, do podstawy przyrządu. Na podstawie, współosiowo z pierścieniem umocowany został mały, okrągły stolik EF, podnoszony, względnie opuszczany za pomocą śruby G.



Rys. 1.

Oznaczanie siły przylegania cieczy gęstych wykonuje się za pomocą tego aparatu w ten sposób, iż oznaczoną ilość badanej cieczy (4—5 g) nakłada się równomiernie na szalkę Petriego, którą ustawia się na stoliku EF, następnie szalkę K obciąża się jednakowym w przebiegu serii doświadczeń ciężarkiem, po czym za pomocą śruby G, podnosi się stolik aż do zetknięcia z pierścieniem HJ i zluźnienia punktu O_1 tak, żeby pierścień przylegał całym ciężarem do warstwy badanej przez określony przeciąg czasu, np. 30 sekund lub więcej. Wówczas zluźnia się korbę O, doprowadza za pomocą śruby G, strzałkę wagi do punktu zerowego i unieruchamia ją za pomocą korby O.

Na szalce CD umieszcza się stopniowo coraz większy ciężarek, aby doprowadzić do oderwania pierścienia od badanej cieczy (rys. 2) w czasie niezbyt długim np. 10—60 sekund. Czas ten, przy ściśle tym samym obciążeniu szalki CD w serii badań, jest miarą porównawczą siły przylegania, natomiast obciążenie szalki jest miarą bezwzględną tejże siły, wyrażoną w gramach.

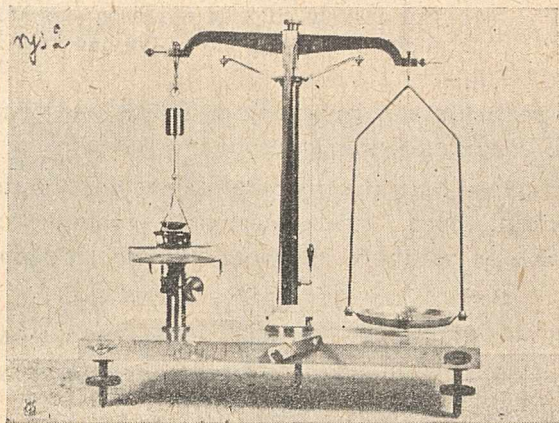
Przy dużych różnicach siły przylegania w tej samej serii badań brano pod uwagę i obciążenie i czas zrywu. Pomiary porównawcze dokonywane były w tej samej temperaturze.

Opisany powyżej sposób dotyczył mas gęstych lub półpłynnych.

Przyrząd opisany stosowano również do porównawczego określania viskozy cieczy gęstych lub półpłynnych w ten sposób, iż zamiast szalki Petriego umieszczano na stoliku EF zlewkę

z badaną cieczą o grubości warstwy 5 cm, po czym opuszczano pierścień na dno i jako miarę viskozy brano czas wypływu pierścienia przy zachowaniu wszystkich czynności opisanych powyżej. Oczywiście liczby otrzymane nie miały nic wspólnego ze skalą Englera, ale proporcjonalność wartości uzyskiwanych była zachowana w sposób zupełnie zadowalający.

Przyrząd opisany stosować można również i do oznaczenia porównawczego napięcia powierzchniowego cieczy o niskich lepkościach



Rys. 2.

(analogicznie do tensiometru), przy czym parametr czasu zrywu zanika tu zupełnie, pozostaje tylko obciążenie szalki CD jako miara napięcia.

Łatwy do sporządzenia opisany przyrząd ze względu na swą wielorakość zastosowania w seryjnych oznaczeniach może oddać duże usługi zarówno w laboratoriach naukowych jak i fabrycznych.

Jeśli chodzi o badanie siły przylegania do różnych powierzchni, wówczas przytwierdza się badany materiał (np. tkaninę, papier, liść, skórę itp.) do pierścienia, na stoliku umieszcza się w szalce Petriego ciecz i postępuje jak opisano wyżej.

W ten sposób zakres używalności przyrządu może być znacznie powiększony.

Przyrząd znalazł narazie zastosowanie w Instytucie.

Otrzymywanie chlorku baru z chlorku wapnia i siarczanu baru

T. Adamski i M. Grylicki

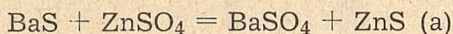
Odtworzono w skali laboratoryjnej metodę otrzymywania BaCl_2 z BaSO_4 i CaCl_2 w roztworze wodnym. Zamiast rozpuszczalników organicznych zastosowano wodę wapienną uzyskując wysoką wydajność chlorku baru.

Разработан в лабораторном масштабе метод получения BaCl_2 из BaSO_4 и CaCl_2 в водном растворе. На место органических растворителей применена известковая вода значительно повышающая выход хлористого бария.

A laboratory method of manufacturing barium chloride from barium sulphate and calcium chloride has been reproduced. In using lime-water instead of organic solvents a high yield of barium chloride has been obtained.

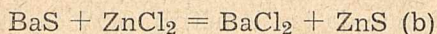
Produkcja soli barowych w Polsce związana jest ściśle z produkcją litoponów.

Siarczan baru (baryt) redukuje się węglem do siarczku baru, który następnie reagując z ZnSO_4 w wodnym roztworze tworzy litopon:



Mieszanina siarczanu baru i siarczku cynku w stosunku molowym 1:1 stanowi tzw. litopon 30%-owy.

Jeśli mamy otrzymać ubocznie sole barowe, to zastępuje się siarczan cynku częściowo chlorkiem cynku:



Otrzymuje się w ten sposób litopony o większej zawartości ZnS oraz ubocznie roztwór BaCl_2 .

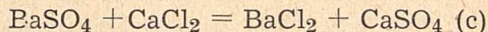
Zapotrzebowanie soli barowych jest jednak niewspółmiernie większe niż litoponów wysokoprocenowych, z tendencją do dalszego pogłębiania się niekorzystnego stosunku.

Ten fakt był przyczyną poszukiwania przez przemysł innych sposobów produkcji soli barowych.

A. J. S w o r d y k i n ¹⁾ proponował działać na BaSO_4 chlorem w wysokich temperaturach. Przewidywał on jednak znaczne trudności spowodowane korozją aparatury.

K. M. G o l d b e r g ^{2,3)} wychodzi z BaS otrzymanego przez redukcję BaSO_4 węglem, jak przy litoponach. Zamiast chlorku cynku stosuje on HCl lub NaCl celem otrzymania BaCl_2 .

S h r e v e i jego współpracownicy ⁴⁾ zwrócili uwagę na możliwość przeprowadzenia następujących reakcji:



i to dwoma sposobami:

1. Stapianie BaSO_4 z CaCl_2 w temp. powyżej 800° daje stop, który zawiera prawie wyłącznie BaCl_2 i CaSO_4 , jak o tym można się przekonać przez ekstrakcję stopu rozpuszczalnikami organicznymi, lub według Averko-Antonowicza ⁵⁾ przez szybką ekstrakcję wodą.
2. Reakcja (c) przebiega również w wodnym środowisku, a mianowicie w temp. powyżej 175°C . Przyczynę stanowi fakt, iż rozpuszczalność BaSO_4 w wodzie wzrasta wraz z temperaturą, a rozpuszczalność CaSO_4 maleje. Seidell ⁶⁾ podaje następujące dane o rozpuszczalności BaSO_4 i CaSO_4 (liczby zaokrąglone według różnych autorów):

BaSO_4 :	0°C	0.00115 g/1000 g. roztworu
	30°C	0.0029 „
	100°C	0.0039 „
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	0°C	9,6 „
	30°C	6,9 „
	100°C	1,65 „
	200°C	0,165 „
CaSO_4 (anhydryt)	100°C	0,65 „
	200°C	0,076 „

Rozpuszczalność BaSO_4 w wyższych temperaturach nie została określona. Jednak Shreve stwierdził, iż powyżej 175°C równowaga reakcji (c) przesunięta jest już w znacznym stopniu z lewej strony na prawą.

Shreve przewidywał dwie możliwości wykonania tej reakcji w środowisku wodnym, a to:

- pod zwiększonym ciśnieniem, dla uzyskania odpowiednio wysokiej temperatury roztworu;
- przez działanie na BaSO_4 stężonym roztworem CaCl_2 z jednoczesnym odparowywaniem wody. W tym przypadku temperatura mieszaniny reagującej przekracza 175°C już pod ciśnieniem atmosferycznym. Z chwilą usunięcia w ten sposób wody rewersja nastąpić nie może, a utworzony chlorek baru daje się wyekstrahować.

Ten sposób wykonania reakcji uważał Shreve za najracjonalniejszy. Szczegółowiej opracował jednak jedynie sposób posługujący się podwyższonym ciśnieniem. Shreve używał w swych pracach do ekstrakcji chlorku baru glikolu etylenowego rozcieńczonego metanolem (dla zmniejszenia lepkości rozpuszczalnika)

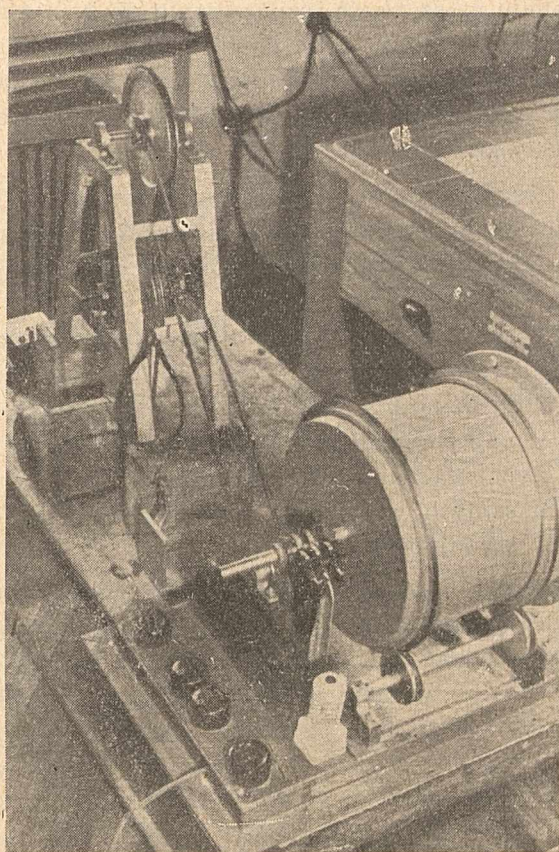
Stwierdził on, iż można chlorek baru ekstrahować także wodnym roztworem metanolu, jeżeli masa poreakcyjna zostanie przeprażona w temp. 600°C — 700°C . Zawarty w masie poreakcyjnej siarczan wapnia przechodzi wtedy w modyfikację trudniej rozpuszczalną, co umożliwia ekstrakcję chlorku baru przy nieznacznej tylko rewersji.

W pracy naszej odtworzyliśmy laboratoryjnie metodę otrzymywania chlorku baru przez stapianie siarczanu z chlorkiem wapnia oraz sposób z odparowaniem wody przy ciśnieniu atmosferycznym.

Stapianie BaSO_4 z CaCl_2 przebiega istotnie szybko i łatwo, dając blisko 100% wydajności BaCl_2 . Równocześnie zaobserwowaliśmy jednak silną korozję tygli porcelanowych i niklowych,

co każe przypuszczać, że takie same trudności istniałyby w skali przemysłowej i dobór materiału do budowy aparatury nastęrczałby poważne trudności. Zajęliśmy się więc szczegółowiej metodą odparowywania wody z masy reagującej przy ciśnieniu atmosferycznym.

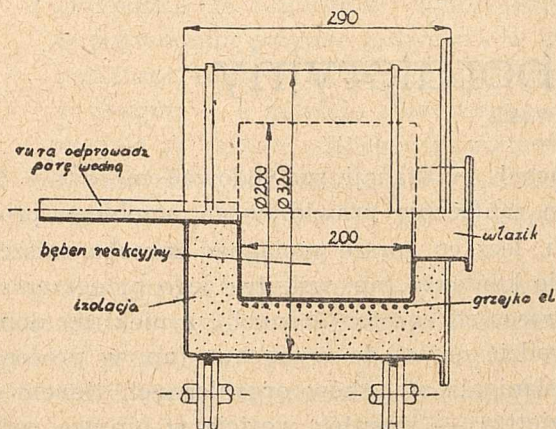
Reakcję wykonywaliśmy w ogrzewanym młynie kulowym ϕ 200 mm, długości 200 mm i pojemności ok. 6 l. Masę rozcierały wałeczki stalowe (cylpepsy) ϕ 30 mm i długości 35 mm. Młyn ogrzewany był elektrycznie przy pomocy grzejki złożonej z dwóch obwodów nawiniętych na młyn. Całość była izolowana cieplnie (p. rys. 1 i fot. 1).



Fot. 1.
Ogrzewany młyn kulowy

W różnych doświadczeniach zmieniano: ilość wody, czas reakcji, temperaturę końcową i ilość cylpepsów. Chlorku wapnia wprowadzono o 10% więcej niż to wynikało ze stosunku stechiometrycznego do siarczanu baru.

W warunkach najkorzystniejszych uzyskiwano dla 600 g masy w ciągu 3 godzin 96% wydajności BaCl_2 . Shreve uzyskiwał 92% po 8 godzinach.



Rys. 1.
Schemat ogrzewanego młyna kulowego

Istotny postęp stanowi jednak znalezienie taniego rozpuszczalnika dla ekstrakcji BaCl_2 .

Dla celów kontroli procesu posługiwaliśmy się podobnie jak Shreve ekstrakcją BaCl_2 przy pomocy mieszaniny glikolu etylenowego z metanolem. Rozpuszczalnik ten jest drogi, a przede wszystkim wymaga kosztownej aparatury próżniowej do oddestylowywania, nie nadaje się więc do produkcji w skali technicznej. To też szukaliśmy możliwości ekstrakcji chlorku baru wodą.

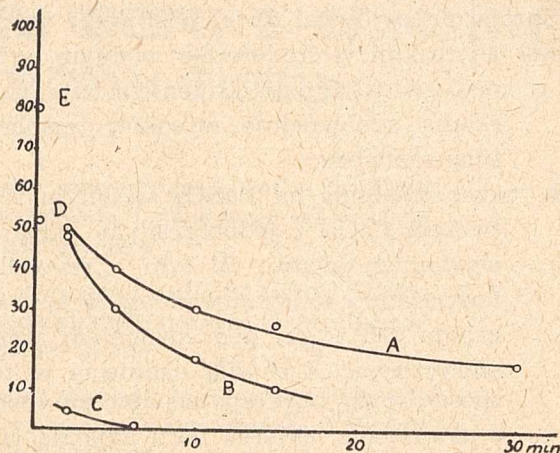
Punkt wyjścia stanowiło przypuszczenie, że znaczna różnica rozpuszczalności chlorku baru i siarczanu wapnia wpływać musi w znacznym stopniu na szybkość rozpuszczania się tych soli. Przewidywaliśmy więc możliwości zwiększania wydajności ekstrakcji ¹⁾ przez skrócenie czasu ekstrakcji oraz ²⁾ przez dalsze zmniejszenie rozpuszczalności CaSO_4 .

Rozpuszczalność CaSO_4 zmniejszają oczywiście jonizujące związki wapniowe. Najlepszym, bo nie wprowadzającym jonów obcych wydaje się $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Wpływ czasu ekstrakcji oraz wpływ dodatku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na wydajność BaCl_2 w procesie ekstrakcji pokazany jest na wykresie (rys. 2).

W najkorzystniejszych warunkach laboratoryjnych uzyskano 80% wydajności BaCl_2 , a w tych samych warunkach lecz bez $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 52% wydajności.

Dalsze możliwości podniesienia wydajności polegają na skróceniu czasu ekstrakcji, gdyż jak to widać z charakteru krzywych na rys. 2 optymalne warunki w laboratorium nie zostały jeszcze osiągnięte. Skrócenie czasu ekstrakcji możliwe jest w skali półtechnicznej i technicznej przez zastosowanie ekstrakcji ciągłej, co



Rys. 2.

Ekstrakcja BaCl_2 z masy poreakcyjnej wodą wapienną. A. Ekstrakcja w 22°C ; B. Ekstrakcja w 50°C ; C. Ekstrakcja w 100°C ; D. Ekstrakcja wodą; E. Ekstrakcja wodą wapienną w warunkach jak D. Wydajność $\text{BaCl}_2\%$.

umożliwia dokładną regulację czasu zetknięcia masy poreakcyjnej z wodą wapienną.

Przewidujemy, że wydajność całego procesu technologicznego w stosunku do BaSO_4 powinna być rzędu co najmniej 80%.

Krystalizacja otrzymanych roztworów (nie ilościowa z powodu małej ilości substancji) dała w próbach laboratoryjnych dobrze wykrywalizowany $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Literatura

1. A. J. Swordykin: *Ž. Prikl. Chim.* **9**, 1—8 (1936)
2. K. M. Goldberg: *Ž. Chim. Prom.* **13**, 1115 (1936)
3. K. M. Goldberg: *Ž. Chim. Prom.* **13**, 1236 (1936)
4. R. N. Shreve i współpr.: *Ind. Eng. Chem.* **27**, 1488-91 (1935), **32**, 568-73 (1940), **35**, 608-13 (1943, A. P. 2030659 ref. CC. 1936 II. 669.
5. Averko-Antonowicz: *Trudy Kazanskogo Chimiko-Tehnologičeskogo Instituta im. Kirowa* **7**, 3-6 ref. C.C. 1941 I. 2091.
6. A. Seidell: *Solubilities of inorganic and metal organic compounds*. N. Y. 1940 t. I. str. 311.

Wkraplacz laboratoryjny

St. Ciborowski

Jednym z zasadniczych warunków prawidłowego przebiegu prowadzonego w sposób ciągły procesu chemicznego jest równomierne doprowadzanie do układu substratów reakcji. Szczególnie duże znaczenie ma to zagadnienie w przypadku reakcji kontaktowych. Zmiana szybkości doprowadzania do kontaktu reagu-

jących substancji spowodować może nie tylko zakłócenie prawidłowego przebiegu procesu, lecz co gorsze pociągnąć za sobą zniszczenie kontaktu (np. wskutek jego przegrzania w procesach egzotermicznych), a niekiedy doprowadzić nawet do wybuchu (np. w procesach utleniania związków organicznych tlenem powietrza — wskutek wejścia w granice wybuchowości).

O ile w procesach prowadzonych w skali przemysłowej nie napotyka się na ogół w omawianej dziedzinie na specjalne trudności, o tyle w laboratoryjnych procesach trudności te są niekiedy bardzo duże szczególnie, gdy chodzi o dozowanie w sposób ciągły małych ilości cieczy, np. rzędu 1 ml/godz.

Stosowane są tu zazwyczaj dwie metody:

- 1) Nasycanie gazu parami cieczy,
- 2) Bezpośrednie wkraplanie cieczy np. z biurety.

Metoda pierwsza polega na tym, że gaz w postaci możliwie jak najbardziej rozdrobnionej przepuszcza się przez warstwę cieczy w określonej temperaturze.

Jeżeli prężność pary tej cieczy w temperaturze nasycania wynosi p_0 mm Hg, a ciśnienie gazu p mm Hg to stosunek molowy cieczy do gazu nasyconego jej parami wyniesie $\frac{p_0}{p - p_0}$ przy założeniu, iż w procesie nasycania osiągnięto stan równowagi.

Metoda nasycania jest stosunkowo rzadko stosowana, gdyż:

- 1) Ograniczona jest wyłącznie do tych przypadków, w których jednym z substratów jest gaz.
- 2) Ilość pobranej cieczy określa się w sposób pośredni na podstawie znajomości ciśnienia gazu, prężności pary cieczy, temperatury i ilości przepuszczonego gazu. Stwarza to możliwość błędów tym bardziej, że prężność pary cieczy niekiedy zmienia się znacznie przy minimalnej zmianie temperatury.
- 3) Nie można jej stosować wówczas, gdy stosunek par cieczy do gazu jest bardzo duży lub bardzo mały, w pierwszym przypadku ze względów wymienionych w poprzednim punkcie (nasycanie w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia), w drugim — z powodu konieczności wysycania w bardzo niskich temperaturach. Można też tylko część gazu wysycać parami cieczy, lecz jest to sposób kłopotliwy i mało dokładny.

Ze względu na wymienione wyżej trudności związane z wysycaniem gazu parami cieczy, ogólnie przyjętym sposobem dozowania małych ilości cieczy w pracach laboratoryjnych jest metoda druga, tj. wkraplanie ich z biurety.

Metoda ta ma liczne i poważne wady, a mianowicie:

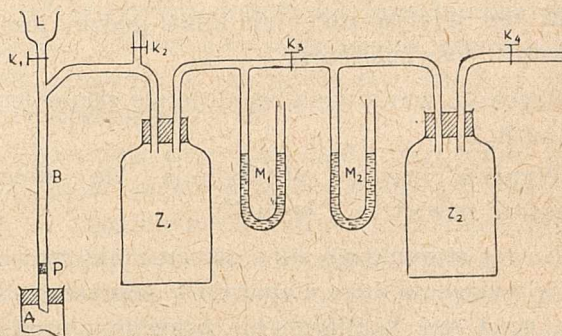
1. Nie można stosować jej do wkraplania cieczy rozpuszczających dobrze smar, którym smarowany jest kran,
2. Zanieczyszczanie smarem wkraplanej cieczy.
3. Trudności uregulowania wypływu cieczy i konieczności regulowania szybkości wypływu przed rozpoczęciem i w trakcie doświadczenia.
4. Zmiany szybkości wypływu wskutek zatykania się otworu kranu.
5. Zmiany szybkości wypływu wskutek zmian ciśnienia wewnątrz aparatury.
6. Kran trzeba co pewien czas przesmarować, co jest połączone z wpuszczeniem do aparatury powietrza. Wkraplania biuretą nie można więc zastosować w pracach, w których kontaktem jest łatwo utleniający się metal (np. nikiel Raney'a).

Wymienione wyżej trudności daje się niekiedy w pewnym stopniu ominąć, co jednak nie zmienia faktu, iż wkraplanie w sposób równomierny ciekłych substratów z biurety na ogół jest bardzo kłopotliwe i mało dokładne. Konsekwencjami powyższego jest niepowtarzalność wyników i konieczność przeprowadzania znacznie większej ilości doświadczeń niż można było by przeprowadzić przy zachowaniu równomiernego wkraplania.

Problem wkraplania w sposób ciągły małych ilości cieczy został w G.I.Ch.P. w dużym stopniu rozwiązany przez zastosowanie niżej opisanego prostego przyrządu.

Opis przyrządu

Przyrząd składa się z biurety B w dolnej części której wtopiona jest płytka z gęstego szkła piankowego P (np. z lejka Schott'a). Wylot biurety znajduje się w aparaturze A , w któ-



rej prowadzi się reakcję. U góry biureta zaopatrzona jest w lejek L oddzielony od niej kranem K_1 . Boczna rurka prowadzi do butli Z_1 łączącej się przez kran K_2 z atmosferą oraz z manometrem rtęciowym M_1 . Dalsze połączenie prowadzi poprzez kran K_3 do drugiej butli Z_2 , która także zaopatrzona jest w manometr M_2 oraz kran K_4 .

Wkraplaną ciecz wprowadza się do biurety B poprzez lejek i kran K_1 , utrzymując w butli Z_1 podciśnienie, co zapobiega wypływowi cieczy z biurety.

Wkraplanie rozpoczyna się z chwilą podniesienia ciśnienia w butli Z_1 . Zgodnie z prawem Poiseuille'a szybkość wypływu cieczy przez daną płytkę porowatą P jest wprost proporcjonalna do sumy nadciśnienia powietrza w butli Z_1 , ciśnienia hydrostatycznego słupa wkraplanej cieczy oraz podciśnienia w aparaturze, a odwrotnie proporcjonalna do lepkości cieczy.

Opór pianki P dobiera się w ten sposób, aby żądany wypływ następował pod wysokim nadciśnieniem w butli Z_1 (np. paruset lub kilkuset mm Hg). Wówczas zmiany ciśnienia hydrostatycznego cieczy i ewentualne zmiany ciśnienia w aparaturze można w pierwszym przybliżeniu zaniedbać. Przy dokładniejszych pomiarach używa się pomocniczą butlę Z_2 , w której ciśnienie jest wyższe niż Z_1 . W miarę obniżania się poziomu cieczy w biurecie przez otwarcie kranu K_3 zwiększa się co pewien czas (np. co 15 min.) ciśnienie w butli Z_1 o tyle, o ile zmniejszyło się ciśnienie hydrostatyczne cieczy. W ten sposób uzyskać można równomierność wkraplania z dokładnością ok. 1%.

Ciecz w biurecie uzupełnia się przez wlewanie poprzez lejek L i kran K_1 . Ciecz ta styka się ze smarem kranu lecz przez bardzo krótki okres czasu ok. 10 sek., a więc nieporównywalnie krócej niż w normalnych biuretach, gdzie czas ten wynosi parę lub kilka godzin (czas trwania doświadczenia).

Szybkość wkraplania reguluje się ciśnieniem w butli Z_1 .

Wypływ cieczy wstrzymuje się przez zassanie powietrza z butli Z_1 .

Nawet stosunkowo silne zassanie nie spowoduje wciągania gazu z aparatury poprzez piankę, gdyż siły kapilarne nie pozwalają usunąć

cieczy z kapilar ze szkła piankowego. Np. dla szkła piankowego Schott'a G-4 na pokonanie tych sił trzeba użyć różnicy ciśnień rzędu 100 mm Hg (zależnie od rodzaju cieczy).

Przez zastosowanie do wkraplacza urządzenia opartego o zasadę flaszki Mariotte'a można uniezależnić się od zmian ciśnienia hydrostatycznego cieczy w biurecie. Sposób ten stosowany jest też niekiedy i do zwykłych biuret, lecz ma m. in. tę wadę, że zmniejsza dokładność odczytu poziomu cieczy w biurecie.

Opisany wyżej wkrapłacz w układzie analitycznym jak przedstawiony na rysunku zastosowano w jednej z prac w Instytucie Chemicznym do wkraplania małych ilości acetonu. Średnica biurety wynosi ok. 5,9 mm co odpowiada objętości 0,275 ml na 1 cm wysokości. Poziom cieczy odczytuje się na skali z papieru milimetrowego odczytać go można z dokładnością 0,25 mm co odpowiada objętości 0,007 ml. Pianka P pochodzi z lejka Schott'a G4. Szybkość wkraplania jest rzędu 0,001 ml acetonu na minutę na każdy 1 mm Hg różnicy ciśnień. W badanym procesie wprowadza się aceton w ilości paru ml/godz. Równomierność wkraplania wynosi 1 — 2%.

Celem uniknięcia wprowadzania cieczy kroplami, u dolnego wylotu wkraplacza zamocowana jest wiązka nici szklanych. Aceton spływa po tej wiązce w sposób ciągły.

Opisany wyżej przyrząd okazał się dokładny w działaniu i wygodny w użyciu, wobec czego w najbliższym czasie zastosowany zostanie w innych pracach prowadzonych w GICH P.

Na zakończenie należy wspomnieć parę słów o wadach opisanego aparatu.

Przede wszystkim nie można go stosować do cieczy zanieczyszczonych koloidalnymi zawiesinami, do cieczy łatwo polimeryzujących itd. Szybkość wkraplania regulować można w ograniczonym zakresie. Największa i najmniejsza szybkość wkraplania dla danego przyrządu praktycznie biorąc może różnić się nie więcej niż dziesięciokrotnie. Chcąc zmienić wypływ w wyższym stopniu należy zmienić biuretę wraz z pianką. Pewne trudności sprawia wtopienie pianki w rurkę, lecz przy odpowiedniej wprawie jest to możliwe nawet przy użyciu zwykłego palnika Bunsena.

ZE ŚWIATA

AKADEMIK N. D. ZIELINSKIJ

Usp. Chim. XX, 3 (1931)

Znakomity chemik rosyjski N. D. Zielinskij obchodził w roku bieżącym 90-lecie swoich urodzin i prawie 70-lecie swojej pracy naukowej.

Do dnia dzisiejszego zachował znakomity ten uczony niezwykłą jasność myśli, doskonałą pamięć i pozostał wierny ideałom nauki, które przyświecały całemu jego życiu. Postać jego jest poniekąd odbiciem historii rozwoju rosyjskiej i sowieckiej inteligencji.



Dzięki osobistemu czarowi, zarówno zewnętrznemu jak wewnętrznemu, potrafił prof. Zielinskij jako wykładowca na uniwersytecie w Moskwie zdobyć niezwykłą popularność wśród młodzieży akademickiej.

Wiele setek chemików sowieckich wspomina ze wzruszeniem lata spędzone w laboratorium prof. Zielinskiego, gdzie pod kierownictwem tego wielkiego uczonego rozwijały się w nich samodzielna myśl naukowa i głębokie pełne entuzjazmu zainteresowania naukowe.

Do liczby uczniów prof. Zielinskiego możemy między innymi zaliczyć takich wybitnych che-

mików, jak Czugajew, Szyłow, Namietkin, Niesmiejjanow, Kazanskij i wielu innych.

Zielinskij jest twórcą wielkiej szkoły chemicznej, znanym badaczem chemii węglowodorów i bardzo złożonych cząsteczek białkowych i jednym z twórców katalizy organicznej, bez której jest dziś nie do pomyślenia przemysł chemii organicznej.

Jeszcze w latach 80-tych w laboratorium prof. Meyera w Getyndze, zapoczątkował Zielinskij swe prace nad tiofenem i otrzymał analogiczny do niego związek — 4-hydrotiofen — co z kolei doprowadziło do otrzymania po raz pierwszy iperytu, który został zastosowany podczas pierwszej wojny światowej. W latach późniejszych wynalazł Zielinskij uniwersalny środek przeciwgazowy nazwany jego imieniem, polegający na adsorbowaniu przez aktywowany węgiel brzozyowy łatwo zagęszczających się substancji wchodzących w skład gazów trujących.

Zamknięcie związku cyklicznego zawierającego siarkę pozwoliło Zielinskiemu otrzymać tiofen, z kolei przystąpił on do prac badawczych nad zamknięciem łańcucha związków alifatycznych i syntetycznego otrzymywania węglowodorów zawartych w nafcie. Prace Zielinskiego i jego szkoły nad syntezą węglowodorów dały kilkadziesiąt węglowodorów syntetycznych różnych ugrupowań, z których część otrzymano po raz pierwszy. Ponadto wyczerpujące fizyko-chemiczne i optyczne charakterystyki węglowodorów, co było podstawą rozwoju prac badawczych nad indywidualnym składem węglowodorów nafty celem bardziej racjonalnego jej wykorzystania.

Prawie cała produkcja przemysłu naftowego wykorzystywana dotychczas jako топливо motorowe, kotłowe lub smar została zastosowana jako surowiec w przemyśle tzw. wielkiej syntezy organicznej.

Chemiczna przeróbka nafty na cenne pod względem przemysłowym surowce i produkty — zagadnienie w założeniu o charakterze praktycznym — dało początek wydatnym odkryciom naukowym i pewnym czysto teoretycznym zagadnieniom, jak katalizie uwodarniającej i odwodarniającej, nieodwracalnej i selek-

tywnej, katalicznym procesom utleniającym i polimeryzacji, pracom badawczym nad krakowaniem katalicznym, katalitycznymi własnościami węgla drzewnego (prace nad kondensacją acetyleny, aromatyzacją nafty i oczyszczanie spirytusu od substancji barwiących i o złym zapachu).

Przemiany węglowodorów były podstawą stworzenia wielkiej syntezy organicznej. Zawdzięczamy to w zupełności Zielinskiemu i jego szkole, że bierne pod względem chemicznym parafiny i nafteny zostają zamienione na bardziej aktywne związki chemiczne. Należy zaznaczyć, że prace prof. Zielinskiego i jego szkoły zarówno w okresie przedrewolucyjnym, jak i porewolucyjnym służyły w pierwszym rzędzie potrzebom rozbudowy przemysłu rosyjskiego.

Ten wielki uczony — jeden z największych w skali światowej — nie odgradza się nigdy od szerokich mas nieprzystępnością nauki, przeciwnie jest jednym z najlepszych popularyzatorów i propagatorów wiedzy w swoich licznych wykładach, broszurach i wystąpieniach.

Za swoją wydatną działalność naukową został prof. Zielinski odznaczony tytułem bohatera pracy socjalistycznej, licznymi medalami i nagrodami.

Z NARADY CHROMATOGRAFICZNEJ W ZSRR

Usp. Chim. XX, 256 (1951)

W końcu r. ub. odbyła się w Moskwie I Międzynarodowa Narada Chromatograficzna, zorganizowana przez Wydział Nauk Chemicznych AKN ZSRR. W Naradzie wzięło udział przeszło 350 osób, reprezentujących 105 różnych instytucji.

Analiza chromatograficzna została wynaleziona w r. 1903 przez genialnego uczonego rosyjskiego M. S. Cwieta i jest jedną z najbardziej dokładnych i cieszących się ogólnym uznaniem metod rozdzielania złożonych mieszanin substancji na składniki. Chromatografia znalazła w ciągu ostatnich lat duże zastosowanie w chemii, technologii chemicznej, biochemii, biologii, medycynie, geologii i wielu innych dziedzinach naukowych i przemysłowych. Na Naradzie wygłoszono 24 referaty z dziedziny

teorii, metodyki i sposobów prowadzenia procesu chromatograficznego, syntezy adsorbentów i badania ich własności.

Do najciekawszych referatów należał wygłoszony przez Czmutowa pod tytułem „Stan współczesnej metody chromatograficznej“, w którym podkreślone zostało znaczenie klasycznej pracy prof. Cwieta pod tytułem: „Chromofile w świecie roślinnym i zwierzęcym“, gdzie została już rozpracowana większość metod stosowanych we współczesnej chromatografii.

Czmutow wskazał również na znaczenie dla rozwoju chromatografii prac Szyłowa i jego szkoły (dynamika sorpcji substancji parujących), Dubinina (chromatografia rozdzielcza gazów i par, badania struktury i własności adsorbentów), Gapona i współpracowników (chromatograficzna analiza jonów). Fuks w swoim referacie na temat chromatografii rozdzielczej polegającej na rozdzieleniu rozpuszczonej substancji między dwiema nie mieszającymi się fazami płynnymi, wskazał na duże zastosowanie tej metody dla rozdzielania homologów i w ogóle substancji różniących się jedynie swoimi własnościami fizycznymi.

O metodzie radiochromatograficznej, polegającej na zastosowaniu wskaźników radioaktywnych i liczników elektronowych, mówił Raczynski. Prerogatywą tej metody jest otrzymywanie radiochromatogramów.

Szeroko omówiona została również sprawa stosowania metod fizycznych we współczesnej chromatografii radzieckiej, jak promieni ultrafioletowych (chromatografia na bibule i w kolumnie adsorpcyjnej i zastosowanie dla tych celów specjalnego przyrządu — ultrachemiskopu), promieni podczerwonych, elektrofozy.

Na podstawie kolorymetrycznych metod spektrograficznych powstała nowa metoda identyfikacji glinokrzemianów.

Poruszono poza tym tak ważne zagadnienia, jak stosowanie metody chromatograficznej adsorpcyjnej do ilościowego rozdzielania węglowodorów w mieszaninie parafin i naftenów, zastosowanie chromatografii w chemii analitycznej zamiast długotrwałych metod dotychczas stosowanych przy oczyszczaniu wody, kwasów i soli i wreszcie zastosowanie chromatografii w biochemii.

Poza osiągnięciami w dziedzinie chromatografii zostały na Zjeździe również omówione jej niedociągnięcia, jak np. nieskoordynowanie prac prowadzonych przez różne instytucje, brak zidentyfikowanej nomenklatury, brak odpowiedniej aparatury, zbyt mała ilość instytucji przygotowujących żywicę syntetyczną do wymienników jonowych i inne pochlaniacze.

W przyjętej rezolucji zdecydowano między innymi stworzenie specjalnej Komisji Chromatograficznej przy Wydziale Nauk Chemicznych AKN ZSRR.

SUROWCE DO PRODUKCJI KWASU SIARKOWEGO

(WYZYSKANIE W ANGLII KRAJOWYCH ODPADKOWYCH PRODUKTÓW).

The Chemical Age, LXIV, 563. (1951)

Ilość węgla spalanego rocznie w Anglii wynosi 190 mln. ton, a zawartość siarki średnio stanowi 1,5%. Waga siarki, która corocznie uchodzi w powietrze, głównie jako SO_2 , wynosi 2,3 mln. t.

Mowa być może tylko o regeneracji siarki z węgla zużywanego przez wielkich kosumentów, jak wielkie siłownie i wytwórnie gazu. Same wytwórnie energii elektrycznej wytwarzają rocznie ca 800.000 t. SO_2 .

Nie ma dotychczas ekonomicznej metody regeneracji siarki z gazów odlotowych. W Anglii zbudowano dwie fabryki dla usuwania związków siarkowych z gazów odlotowych. W jednej z nich już od okresu przed wojną gazy przemylwane są wodą rzeczną z dodatkiem kredy lub wapna. Powstający siarczan nie posiadał wartości handlowej i spuszczały go do Tamizy.

Przed wojną badano w dużej eksperymentalnej fabryce proces Fulham - Simon - Carves, który polega na wymywaniu gazów odlotowych przy pomocy stężonego roztworu, zawierającego siarczan, siarczyn, kwaśny siarczyn lub tiosiarczan amonu, do którego dodaje się stężony amoniak w odpowiednim stosunku do absorpcji SO_2 .

Dla utrzymania pożądanego stężenia w miarę potrzeby roztwór spuszcza się ze skrubera i zastępuje przez wodę. Ociekający roztwór jest sączony, ogrzewany do 200°C z potrzebną niewielką ilością kwasu siarkowego — otrzymujemy siarczan amonu i niewielką

ilość siarki. Były duże trudności w tym, aby nie tracić w gazach ani amoniaku ani dwutlenku siarki.

Dzięki zastosowaniu regulatora prężności pary osiągnięto tak obiecujące rezultaty, że obecnie jest instalowana fabryka, która będzie w stanie przemyć 25.000 stóp sześć. gazu na godzinę i produkować siarczan amonu. Koszt regeneracji będzie w każdym razie wysoki.

Ze względu na to, że wszystkie siłownie w Anglii są obecnie zmuszone do przemylwania gazów odlotowych, położony jest nacisk na stosowanie bardziej ekonomicznych metod, niż otrzymywanie siarczanu wapnia, który nadaje się jedynie do spuszczenia do rzeki.

Innym źródłem siarki będą gazy z pieców koksowniczych (gaz miejski był i jest nadal oczyszczany, ale koksowniczych gazów dotychczas nie czyszczono). Jakkolwiek oczyszczanie gazów koksowniczych jest ekonomiczniejsze niż gazów odlotowych, jednakże koszt produkcji i w tym wypadku przewyższa o $\frac{2}{3}$ rynkową cenę siarki. Ze względu na trudności z importem, jeśli cena siarki będzie nadal wzrastać, procesy regeneracji staną się bardziej ekonomiczne. Na krótszą metę znaczenie posiada fakt zbudowania fabryk regeneracji siarki we wszystkich nowych rafineriach olejów

Produkcja kwasu siarkowego z siarki rodzi-mej jest najtańszą i najłatwiejszą metodą. Znacznie bardziej skomplikowana i droższa jest produkcja z piritów. Jednak ze względu na obfitość tego surowca, wydaje się ekonomiczniej na dłuższą metę przestawić się na tę produkcję, zwłaszcza że duże ilości piritów mogą być otrzymane z brytyjskich węgli. Zawartość siarki w tych piritach waha się od 38 do 42% (w importowanych — 48 — 50%).

Na otrzymywanie piritów w kraju specjalną uwagę zwrócono w czasie wojny 1914—18, po tej wojnie produkcja spadła. W r. 1939 wynosiła tylko 4.000 do 5.000 t rocznie. W okresie drugiej wojny światowej zwrócono się znów do tej metody. W okresie $5\frac{1}{4}$ lat od lipca 1940 do końca września 1945 całkowita regeneracja piritów z węgla wyniosła 115.000 t.

Przy produkcji kwasu siarkowego z regenerowanych piritów było mnóstwo trudności, związanych głównie z niewielką zawartością siarki, a stosunkowo wysoką węglą. Zawartość S od 38 do 42%, zawartość C od 10 do 12%.

W tym okresie przerabiano przeciętnie rocznie 22.155 t piritów regenerowanych o przeciętnej zawartości siarki 42,3%. Wielu producentów nie stosowało tego surowca inaczej niż z domieszką importowanych surowców.

Przez pewien czas obawiano się stosować regenerowane piryty w fabrykach kontaktowych z obawy zatrucia katalizatora.

Doświadczenie jednak wykazało, że nawet przy stosowaniu 75% regenerowanych piritów proces można prowadzić miesiącami bez złych skutków dla katalizatora. Zaletę regenerowanych piritów stanowi, że nie zawierają one arsenu. Zainstalowane w czasie wojny fabryki pracują nadal i jest nadzieja, że regeneracja piritów z węgla może być w Anglii wydawnie wzmoczona.

Drugim wartościowym surowcem krajowym jest anhydryt — stosunkowo czysta forma siarczanu wapnia bez wody krystalicznej, występująca w wielu miejscach W. Brytanii. Wybudowana w r. 1930 fabryka w Billingham pracuje nadal i produkuje obecnie ca 100.000 t stuprocentowego kwasu siarkowego rocznie. Surowiec wydobywany w sąsiedztwie w ilości 2.400 t dziennie stosowany jest do produkcji kwasu siarkowego i siarczanu amonu. W razie potrzeby całkowite angielskie zapotrzebowanie siarczanu amonu może być pokryte z anhydrytu.

Siarczan amonu bywa również produkowany przy pomocy kwasu azotowego. Skuteczna metoda produkcji superfosfatu przez działanie na fosforyty mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego w stosunku 4:3 została opracowana przez Chemical Research Laboratory.

Zbadano również pustynne jeziora w Libii. W jeziorach tych występują wielkie ilości mikroorganizmów znanych jako bakterie powodujące redukcję siarczanów do siarczków. Reakcja ta zachodzi bardzo powoli. Aby proces ten okazał się ekonomiczny, należałoby przyspieszyć go o ca 1.000%. Chemical Research Laboratory bada bakterie z różnych stron świata i szybkość zachodzenia pod ich wpływem redukcji, wpływ otoczenia i innych czynników na przyspieszenie reakcji. Wydaje się, że na tej zasadzie uda się wypracować podstawy procesu technologicznego.

Możliwości zastąpienia importowanej siarki przez produkty krajowe istnieją więc w An-

glii, ale opracowanie tych metod obliczone jest na dalszą metę.

FOSFORAN MAGNEZU — NOWY NAWÓZ SZTUCZNY.

Chem. Techn. 3, 138 (1951).

W biegu prac badawczych w Rüdersdorf w NRD udało się przeprowadzić surowe fosforyty w formę rozpuszczalną przy pomocy soli odpadkowych przemysłu potasowego w temperaturze poniżej 1.000°. Zastosowanie praktyczne tych badań da poważną oszczędność kwasu siarkowego, dostarczy dla przemysłu rolnego lub na eksport duże ilości siarczanu potasu lub sodu (2,8 t K_2SO_4 lub 2,3 t Na_2SO_4 na każdą tonę kwasu fosforowego).

Produkt otrzymany posiada skład:

18—22% P_2O_5 (z czego 95% rozpuszczalne w kwasie cytrynowym),

12 — 14 % MgO

26 — 28 % CaO

28 — 30 % siarczanów

Na zasadzie dotychczasowych badań można przyjąć, że produkt stanowi stechiometryczną mieszaninę fosforanu trójmagnezowego i siarczanu potasu. Zawiera on ślady ważnych składników, jak mangan, miedź, wanad, chrom i cynk. Wytrąca się w formie ziarnistej, co ułatwia rozsiewanie zarówno ręczne jak maszynowe i zapewnia wysiew równomierny i niezależny od wpływów atmosferycznych. Pod względem chemicznym i fizjologicznym jest obojętny, bez smaku i zapachu, to też nie atakuje maszyn i aparatów i nie jest szkodliwy dla zdrowia przy produkcji, składowaniu i stosowaniu. Ze względów ekonomicznych zaletę stanowi również ciężar nasypowy tego nawozu, który wynosi 1,5 kg/l, a więc jest o ca 50% większy niż superfosfatu. Wartość nawozowa jest równa wartości superfosfatu. Zawartość magnezu posiada ważne znaczenie, gdyż magnez wzmaga asymilację kwasu fosforowego przez rośliny. Specjalnie korzystne jest to na podmokłych glebach, często ubogich w magnez. Omawiany nawóz jest kompletnie wolny od chloru, to też może być stosowany dla wszystkich roślin w jesieni lub późną wiosną bezpośrednio przed zasiewem lub jednocześnie z nim.

KRONIKA

I KONGRES NAUKI POLSKIEJ

Prace przygotowawcze do I Kongresu Nauki Polskiej trwały przeszło półtora roku. Toczyły się one w 11 sekcjach oraz 61 podsekcjach. Dla każdej podsekcji powołano grupę organizacyjną, w skład której weszli obok uczonych — praktycy i młodszy pracownicy naukowcy. Razem powołano 732 osoby. Każdą grupę organizacyjną liczyła od 7 do 27 osób. Prezydium podsekcji składały się z 2—4 osób, a na czele każdej z 11 sekcji również stanęły prezydium sekcji, każde złożone z 3—4 naukowców. W ten sposób zmobilizowano do pracy 803 osoby, a ponieważ do prac pomocniczych zaproszono jeszcze dalszych naukowców i praktyków, ogółem czynny udział w pracach przedkongresowych brało ponad 3 i pół tysiąca osób.

W okresie przygotowawczym ukazało się w prasie fachowej i naukowej 300 artykułów i rozpraw oraz 1574 artykułów i wzmianek w prasie codziennej. Prace podsekcji znalazły swój wyraz w 59 referatach podsekcyjnych i 11 referatach sekcyjnych. Na Kongres zostało zaproszonych 1600 osób, a prócz tego na poszczególne dni wydano dalsze 1500 zaproszeń.

Obrady Kongresu odbywały się w Warszawie w gmachu Politechniki i trwały 4 dni od 29.VI do 2.VII rb. Poza wszystkimi czynnymi naukowcami polskimi ze wszelkich dziedzin, brali w nim udział przedstawiciele — bojownicy postępowej nauki za granicą. Oprócz licznej delegacji z ZSRR nie zabrakło przedstawicieli nauki z Czechosłowacji, Chińskiej Republiki Ludowej, Węgier, Rumunii i NRD, a także Francji, Anglii, Włoch, Szwecji, Szwajcarii i Austrii. Był to prawdziwy parlament mózgów, parlament sił twórczych Polski.

W pierwszym i czwartym dniu Kongresu odbywały się sesje plenarne, dzień drugi i trzeci przeznaczono na obrady poszczególnych sekcji. Po południu w trzecim dniu odbyło się posiedzenie Sekcji Organizacji Nauki, które stanowiło podsumowanie pracy poszczególnych sekcji.

Konkretnymi dokumentami, które zamknęły plenarne obrady Kongresu były: list do Prezydenta Rzeczypospolitej, apel do uczonych całego świata, rezolucja w sprawie czynnego włączenia się naukowców do Planu 6-letniego i gorące poparcie udzielone przez wszystkich uczonych idei stworzenia Polskiej Akademii Nauk.

Narady sekcji chemicznej toczyły się w dniach 30.VI i 1.VII. Uczestniczyło w nich 150 osób, z których 49 zabierało głos w dyskusji. Charakteryzując tę dyskusję należy podkreślić następujące jej cechy:

- 1) szeroki wachlarz dyscyplin i bogactwo problematyki spowodowały, że mimo ograniczeń w czasie i wstępnych wytycznych — dyskusja była nieuporządkowana;
- 2) obok wniosków o zasadniczym znaczeniu zgłaszano wnioski o zupełnie specjalnym zasięgu, po-

siadające mniejszą wagę dla ogólnego rozwoju naszego życia gospodarczego;

- 3) większość dyskutantów stanowili naukowcy związani z przemysłem i dlatego w dyskusji dominował głos ruchowca, który dziś lub jutro ma przełożyć zapotrzebowania życia gospodarczego na język przemysłu
- 4) mimo bogactwa wniosków (ok. 120) i ich różnokierunkowości słabością obrad sekcji chemicznej był zbyt mały w nich udział nauki teoretycznej.

Uwzględniając rolę i znaczenie dyscyplin objętych sekcją chemiczną w ogólnie - krajowym życiu gospodarczym (przeszło połowa bowiem polskiej klasy robotniczej zatrudniona jest w poszczególnych dziedzinach przemysłu chemicznego), należy podkreślić, że sekcja ta skupiła w sobie zagadnienia, które w wachlarzu ogólnych problemów nauki najszerzej ujmują naszą rzeczywistość naukową i gospodarczą.

W dyskusji zarysowały się wyraźnie dwa zasadnicze kierunki:

- I. Tematyka prac obecnych i przyszłych oraz
- II. Analiza zasad planowania.

Podkreślono:

- a) Brak ogólnych planów w naszej nauce i niedostateczne koncentrowanie wysiłków w tych kierunkach, gdzie zachodzi tego potrzeba. Przemysł polski ma zaplecze w Planie, ale o nauce tego powiedzieć nie można.
- b) Ambicją naukowców polskich winno być usunięcie zasadniczych braków (zagadnienie kauczuku, aluminium, fosforu, związków potasowych itp), które mogłyby zahamować rozwój naszego Państwa, naszego narodu.
- c) Głównym kierunkiem prac badawczych winien być kierunek „na węgiel”, jako na podstawowy surowiec narodoowy. Należy jednak dbać również o pełne wyzyskanie innych zasadniczych surowców pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz nie zapominać o takich, jak sól kamienna, która jest podstawą do masowych prac badawczych pod kątem widzenia wykorzystania chloru. Sukcesem naszym w tej chwili jest zmobilizowanie tuf wulkanicznych dla produkcji cementu i związków potasowych. Należy jeszcze usprawnić prace badawcze nad wykorzystaniem niskoprocentowych rud np. niklu, chromu i in. Trzeba też koniecznie poddać naukowemu opracowaniu inicjatywy podejmowane przez nowatorów i racjonalizatorów z produkcji przemysłowej i gospodarczej.

Biorąc pod uwagę zasadnicze źródła tematyki chemicznych prac badawczych należy skoncentrować się wokół problemów:

- 1) które wynikają z wielkich potrzeb naukowych,
- 2) które mobilizują wykorzystanie rezerw surowcowych,
- 3) które wypływają z nurtu oddolnego, z nowych opracowań technologicznych oraz z wypracowa-

nia nowych metod przeprowadzania przemian chemicznych.

A poza tym:

- 4) Należy opracowywać tematy związane z wytwarzaniem produktów przejściowych niezbędnych do dalszego przerobu na produkty ważne dla gospodarki narodowej.
- 5) Plan prac badawczych musi być konkretny, winien ustalać sposób rozwiązania, czasokres trwania procesu oraz sposób jego sprowadzenia do realizacji technicznej.
- 6) Zwraca się uwagę na konieczność współpracy placówek badawczych wszelkich dziedzin chemii z placówkami nauk pokrewnych przez organizowanie wspólnych sesji naukowych, wzajemnych konsultacji itp., zwłaszcza w dziedzinie problemów granicznych poszczególnych nauk.
- 7) Należy poważnie odciążyć pracowników naukowych od prac administracyjnych, biurowych i innych mało lub wcale nie związanych z nauką i nauczaniem, aby mogli oni traktować pracę naukową jako swoje zasadnicze zajęcie.
- 8) W celu uaktywnienia badań naukowych i jak najszybszego przygotowania nowych kadr naukowych należy przyspieszyć załatwianie podań o stypendia na prace doktorskie, habilitacyjne i naukowe oraz spowodować jak najprędzej wydanie ustawy o aspiranturze krajowej. Prace aspirantów powinny być prowadzone nie tylko w zakładach naukowych wyższych uczelni, ale także w instytutach badawczych podległych resortom gospodarczym. Szczególny nacisk położyć należy na kształcenie kadr naukowych w uczelniach i instytutach Związku Radzieckiego.
- 9) Celem podniesienia poziomu nauczania chemii analitycznej i analizy technicznej na wyższych uczelniach trzeba opracować odpowiednie programy i metody nauczania.
- 10) W nowej organizacji nauki polskiej stworzyć odpowiednie miejsce dla mikrobiologii przemysłowej oraz możliwości dla kształcenia kadr w tej dziedzinie, w oparciu o wszystkie działy nowoczesnej biologii.
- 11) Wyodrębnić chemię analityczną w oddzielnej komórce organizacyjnej Polskiej Akademii Nauk.
- 12) Utworzyć przy Polskiej Akademii Nauk Komisję dla studiowania problemów kompleksowych, których rozwiązanie wymaga współpracy specjalistów z wielu dziedzin, jak np. wielka synteza, masy plastyczne, fototechnika i in.

W wyniku dyskusji najdobitniej zaakcentowano niedostateczny udział nauki teoretycznej w sekcji chemicznej i konieczność spotęgowania i poparcia jej wysiłków w związku z utworzeniem PAN. Nie ma nauki bez teorii. Przemysł bez teorii — to rzemiosło.

Pracownik naukowy powinien być prekursorem postępu technicznego, który wytycza zmiany kierunków gospodarczych korzystne dla narodu.

Obrazy sekcji chemicznej były w pewnym sensie zebraniem historycznym, jeśli chodzi o kierunek ba-

dań stosowanych oraz załączkiem dla ułożenia planu badawczych prac teoretycznych. Dla skoncentrowania w jedno tych dwóch ogniw, dla uzupełnienia i odpowiedniego przekucia teorii, trzeba wzbogacić życie nasze i doprowadzić do tego, aby twórcami następnego Planu narodowego byli naukowcy.

ORGANIZACJA POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Komitet Organizacyjny PAN na pierwszym posiedzeniu w dniu 3 lipca rb. dokonał wyboru prezydium w osobach: Prof. dr **J. Dembowski**, Prof. dr **K. Kuratowski** oraz Prof. dr **W. Michajłowa**.

Członkowie Komitetu Organizacyjnego podzielili się na 4 zespoły: Nauk Społecznych — pod przewodnictwem prof. dr **J. Chałasińskiego**, Nauk Biologicznych — pod przewodnictwem prof. dr **A. Listowskiego**, Nauk o Przyrodzie Nieożywionej — pod przewodnictwem prof. dr **St. Pieńkowskiego** oraz Nauk Technicznych — pod przewodnictwem prof. dr **W. Wierzbickiego**.

URUCHOMIENIE FABRYKI KWASU SIARKOWEGO W WIZOWIE

„Fabryka kwasu siarkowego w Wizowie otwiera nowy okres w historii przemysłu siarkowego w Polsce” powiedział wicepremier A. Zawadzki w dniu 16 czerwca rb. na otwarciu tego **pierwszego** w Polsce, a **czwartego** na świecie zakładu produkcji kwasu siarkowego z anhydrytu, surowca, który posiadamy w nadmiarze.

Produkcja Wizowa wynosić będzie znaczną część całej krajowej produkcji kwasu siarkowego.

Zastosowana tu metoda produkcji była w Polsce rozpracowana już w okresie przedwojennym przez niedawno zmarłego profesora Politechniki Warszawskiej Józefa Zawadzkiego z gronem współpracowników, nie doczekała się jednak realizacji przemysłowej w kraju kapitalizmu.

Uruchomienie w rekordowym tempie Wizowa i wyposażenie tych zakładów w najnowocześniejsze aparaty i urządzenia zaprojektowane i wykonane w kraju (przy wybitnej pomocy specjalistów radzieckich) jest faktem wielkiej doniosłości, gdyż stanowi wyrównanie krajowego deficytu kwasu siarkowego i uwolnienie się od importu surowca.

ZAKŁADY WŁÓKIEN SZTUCZNYCH W GORZOWIE

W dniu 7 lipca br. ruszyły Zakłady Włókien Sztucznych w Gorzowie. Gorzów podobnie jak Wizów stanowi nie tylko uruchomienie nowej produkcji, ale wprowadzenie nowej techniki opartej o nowoczesne zdobycze nauki, ugruntowanej wspaniałymi badaniami i osiągnięciami naszych inżynierów i technologów.

Wykonania aparatury i uruchomienia Zakładu, ze względu na przeciążenie zamówieniami Zakładów Przemysłu Maszyn Ciężkich, podjęła się **załoga fabryki we własnym zakresie**. I wykonała to zobowiązanie w terminie, gdyż podjęli je przedstawiciele polskiej

klasy robotniczej, budujący fabrykę dla siebie i szczęścia swoich dzieci, robotnicy, którzy nie zwykli rzucać słów na wiatr.

Gorzów rozpoczyna produkcją dzienną setek kilogramów włókna syntetycznego, w najbliższym czasie przejdzie na — tysiąc i parę tysięcy kilogramów. Fabryka w Gorzowie to potężny kombinat syntezy chemicznej, którego produkcja będzie niesłychanie bogata i szeroka. W dalszym ciągu przewiduje się tutaj produkcję przedzwy octanowej, uruchomienie produkcji wysokowartościowej folii, szeregu mas plastycznych, lakierów itp.

Uruchomienie Gorzowa stanowi przełom w rozwoju przemysłu włókien sztucznych.

KOMUNIKAT PKN

Zakład Chemii PKN przesłał w miesiącu kwietniu do zaopiniowania niżej wymienione projekty norm. Zainteresowani mogą zapoznać się z tymi projektami w Zakładzie Chemii PKN (Warszawa, Al. Stalina 7 pokój nr 76), bądź w instytucjach, które w drodze ankiety projekty te otrzymały. Są to:

1. PN/C-84065 Fosforan jednoamonowy spożywczy — opracowany przez mgr Krystynę Lasiewicz, przyjęty na posiedzeniu w dniu 18 grudnia 1950 r. przez Komisję Produktów Przemysłu Nieorganicznego w składzie inż. M. Reznar, inż. A. Puskiewicz, mgr. K. Lasiewicz, inż. J. Śledziński, dr A. Swinarski, mgr A. Paśś, inż. K. Olszewski, przesłany do zaopiniowania w dniu 4.4.51. (A4-1042) do: Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie, Ministerstwa Przemysłu Chemicznego w Warszawie i Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie.
2. PN/C-84054 Fosforan jednoamonowy techniczny — opracowany przez mgr Krystynę Lasiewicz, przyjęty na posiedzeniu w dniu 18 grudnia 1950 r. przez Komisję Produktów Przemysłu Nieorganicznego w składzie: inż. M. Reznar, inż. A. Puskiewicz, mgr K. Lasiewicz, inż. J. Śledziński, dr A. Swinarski, mgr. A. Paśś, inż. K. Olszewski, przesłany do zaopiniowania w dniu 4. 4. 51 r. (A4-1042) do: Ministerstwa Przemysłu Chemicznego, Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie i Państwowego Zakładu Higieny.
3. PN/C-O4511 Oznaczanie małych zawartości arsenu — opracowany przez inż. T. Bellena, przyjęty na posiedzeniu w dniu 9 grudnia 1950 r. przez Komisję Chemicznych Badań i Prób w składzie: prof. M. Struszyński, inż. J. Pfanhauser, inż. J. Minczewski, inż. Z. Łada, inż. I. Jęczalikowa, dr J. Kułasewski. Przesłany do zaopiniowania w dniu 4. 4. 51. (A4-1043) do: Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie, Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie, CZP Farmaceutycznego w Warszawie, Komisji Odczynników PKN, Ministerstwa Przemysłu Chemicznego, Ministerstwa Zdrowia i Ministerstwa Przemysłu Rolnego i Spożywczego.
4. PN/C-87005 Mączka fosforytowa 15% — opracowany przez inż. Króla, przyjęty na posiedzeniu w dniu 10 lutego 1951 przez Komisję Nawozów Sztucznych w składzie: inż. W. Kowalski, inż. St. Kotowicz, prof. W. Bobrownicki, inż. St. Czubek, dr T. Stobiecki. Przesłany do zaopiniowania w dniu: 5. 4. 51. (A4—1060) do: Ministerstwa Przemysłu Chemicznego, C.H.P. Chemicznego w Warszawie, Biura Sprzedaży Nawozów Sztucznych w Gliwicach, Zakładów Chemicznych w Kielcach, oraz Ministerstwa Rolnictwa i Reform Rolnych.
5. PN/C-87008 Superfosfat 16% i 18% opracowany przez inż. A. Swinarskiego, przyjęty na posiedzeniu w dniu 10 lutego 1951 r. przez Komisję Nawozów Sztucznych w składzie: inż. W. Kowalski, inż. St. Kotowicz, prof. W. Bobrownicki, inż. St. Czubek, dr. T. Stobiecki. Przesłany do zaopiniowania w dniu 5. 4. 51. (A4—1060) do: Ministerstwa Przemysłu Chemicznego, C.H.P. Chemicznego w Warszawie, Biura Sprzedaży Nawozów Sztucznych w Gliwicach, Zakładów Chemicznych w Kielcach i Ministerstwa Rolnictwa i Reform Rolnych.
6. PN/C-04113 Przetwory naftowe. Wykrywanie obecność selektywnych rozpuszczalników fenolu, krezolu i furfurołu w olejach smarowych — opracowany przez inż. Władysława Setkowicza przyjęty na posiedzeniu w dniu 15 listopada 1950 r. przez Komisję Paliw Płynnych i Smarów w składzie: dr St. Suknarowski, inż. R. Glaser i Ob. B. Błocki. Przesłany do zaopiniowania w dniu 5.4.51 (A4—1079) do: Ministerstwa Górnictwa, Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach, Centrali Produktów Naftowych w Warszawie i Akademii Górniczej w Krakowie.
7. PN/C—04004 Przetwory naftowe. Ciężar właściwy. Oznaczanie areometrem. Opracowany przez inż. Kazimierza Kachlika, przyjęty na posiedzeniu w dniu 19 lutego 1951 r. przez Komisję Paliw Płynnych i Smarów w składzie: inż. R. Glaser, inż. K. Kachlik, inż. B. Mielnikowa, dr Olga Geschwind i dr St. Suknarowski. Przesłany do zaopiniowania w dniu 5.4.51. (A4—1080) do: Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach, Centrali Produktów Naftowych w Warszawie, Akademii Górniczej w Krakowie i Głównego Urzędu Miar w Warszawie.
8. PN/C—04012 Przetwory naftowe. Lepkość. Pomiar metodą Vogel-Ossaga — opracowany na podstawie norm przedwojennych, przyjęty na posiedzeniu w dniu 19 marca 1951 r. przez Komisję Paliw Płynnych i Smarów w składzie: inż. R. Glaser, inż. K. Kachlik, dr St. Suknarowski, inż. St. Czapliński i inżynier M. Pruba. Przesłany do zaopiniowania w dniu 7.4.51 (A4—1139) do: Ministerstwa Górnictwa w Warszawie, Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach, Centrali Produktów Naftowych w Warszawie, Akademii Górniczej w Krakowie i Głównego Urzędu Miar w Warszawie.
9. PN/C—04014 Przetwory naftowe. Lepkość. Pomiar metodą Englera — opracowany na podstawie norm przedwojennych, przyjęty na posiedzeniu w dniu

- 19 marca 1951 r. przez Komisję Paliw Płynnych i Smarów w składzie: inż. R. Glaser, inż. K. Kachlik, inż. St. Czaplinski, inż. M. Pruba, dr St. Suknarowski. Przesłany do zaopiniowania w dniu 7.4.51 (A4—1140) do: Ministerstwa Górnictwa w Warszawie, Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach, Centrali Produktów Naftowych w Warszawie, Akademii Górniczej w Krakowie i Głównego Urzędu Miar w Warszawie.
10. PN/C—04066 Przetwory naftowe. Oznaczanie liczby kwasowej — opracowany przez inż. Romana Glasera, przyjęty na posiedzeniu w dniu 10 grudnia 1948 r. przez Komisję Paliw Płynnych i Smarów w składzie: inż. R. Glaser, inż. K. Kachlik, inż. B. Mielnikowa, inż. W. Setkowicz. Przesłany do zaopiniowania w dniu 7.4.51. (A4—1141) do: Ministerstwa Górnictwa, Głównego Instytutu Górnictwa, Centrali Produktów Naftowych i Akademii Górniczej.
 11. PN/C—04015 Przetwory naftowe. Wskaźnik lepkości (wiskoza). Pomiar opracowany przez inż. Władysława Setkowicza, przyjęty na posiedzeniu w dniu 12 czerwca 1950 r. przez Komisję Paliw Płynnych i Smarów w Krakowie w składzie: dr Olga Geschwind, inż. R. Glaser, inż. K. Kachlik, inż. B. Mielnikowa, inż. W. Setkowicz, dr St. Suknarowski. Przesłany do zaopiniowania w dniu 7.4.51 (A4—1141) do: Ministerstwa Górnictwa, Głównego Instytutu Górnictwa, Centrali Produktów Naftowych i Akademii Górniczej
 12. PN/C—04005 Przetwory naftowe. Ciężar właściwy. Oznaczanie piknometrem — opracowany przez inż. Kazimierza Kachlika, przyjęty na posiedzeniu w dniu 19 lutego 1951 r. przez Komisję Paliw Płynnych i Smarów w składzie: inż. R. Glaser, inż. K. Kachlik, inż. B. Mielnikowa, dr Olga Geschwind i dr St. Suknarowski. Przesłany do zaopiniowania w dniu 10.4.51. (A4—1177) do: Głównego Instytutu Górnictwa, Ministerstwa Górnictwa, Centrali Produktów Naftowych, Akademii Górniczej i Głównego Urzędu Miar.
 13. PN/C—04100 Przetwory naftowe. Liczba zesmalania. Oznaczanie. — opracowany przez inż. Władysława Setkowicza, przyjęty na posiedzeniu w dniu 15 listopada 1950 r. przez Komisję Paliw Płynnych i Smarów w składzie: dr Stefan Suknarowski, inż. R. Glaser i Ob. B. Błocki. Przesłany do zaopiniowania w dniu 11.4.51 (A4—1194) do: Ministerstwa Górnictwa, Głównego Instytutu Górnictwa, Centrali Produktów Naftowych i Akademii Górniczej.
 14. PN/C—04554 Oznaczanie ogólnej twardości wody metodą Clarka — opracowany przez inż. M. Wollfa, przyjęty na posiedzeniu w dniu 5 marca 1951 r. przez Komisję Technologii Wody w składzie: prof. T. Kirkor, dr Hermanowicz, inż. A. Chojnacki, inż. Kucharski, inż. Jęczalik, inż. Rytel, inż. B. Arndt, inż. Wolff, inż. Marlenko, mgr Zabowski. Przesłany do zaopiniowania w dniu 16.4.51 (A4—1250) do: Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie, Państwowego Zakładu Higieny w War-
 - szawie, Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie, Miejskich Zakładów Wodociągowych i Stowarzyszenia Dozoru Kotłów. „
 15. PN/C—04555 Oznaczanie ogólnej twardości wody metodą Blachera — opracowany przez inż. M. Wollfa, przyjęty w dniu 22 stycznia 1951 przez Komisję Technologii Wody w składzie: prof. T. Kirkor, inż. A. Chojnacki, inż. B. Arndt, inż. Kucharski, inż. Jęczalik, inż. Wolff, mgr Zabowski. Przesłano do zaopiniowania w dniu 17.4.51 (A4—1265) do: Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej, Państwowego Zakładu Higieny, Państwowego Instytutu Geologicznego, Stowarzyszenia Dozoru Kotłów, C. Z. Energetyki, Wodociągów Miejskich.
 16. PN/C—04010 Przetwory naftowe. Destylacja normalna. Pomiar. — opracowany przez inż. Romana Glasera, przyjęty na posiedzeniu w dniu 10.11.1948 r. przez Komisję Paliw Płynnych i Smarów w składzie: inż. R. Glaser, inż. K. Kachlik, inż. B. Mielnikowa, inż. W. Setkowicz. Przesłano do zaopiniowania w dniu 21.4.51 (A4 — 1299) do: Ministerstwa Górnictwa, Głównego Instytutu Górnictwa, Akademii Górniczej i Centrali Produktów Naftowych.
 17. PN/C—04000 Produkty naftowe. Pobieranie próbek. — opracowany przez inż. Kazimierza Kachlika, przyjęty na posiedzeniu w dniu 15 listopada 1950 r. przez Komisję Paliw Płynnych i Smarów w składzie: dr St. Suknarowski, inż. R. Glaser, Ob. B. Błocki. Przesłano do zaopiniowania w dniu 21.4.51. (A4—1326) do: Ministerstwa Górnictwa, Głównego Instytutu Górnictwa, Akademii Górniczej i Centrali Produktów Naftowych.

NOTATKA Z WYNALEZCZOŚCI PRACOWNICZEJ W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM ZA m. MAJ 1951 r.

Ilość projektów zgłoszonych w miesiącu sprawozdawczym wyniosła 318.

Korzyści z zastosowanych projektów w stosunku rocznym wyniosły 1 804 876.— złotych.

Do najciekawszych projektów należy zaliczyć następujące:

Ob. Kapusta Jan — bednarz z Nadodrzańskich Zakładów Przemysłu Organicznego „Rokita” — Brzeg Dolny — zastosował rozwiertak stożkowy, który zapobiega sypaniu się wiorów do beczki z rotaninami przy wierceniu otworów.

Ob. Dębski Antoni — ślusarz z Z.P.A. „Chorzów” — zastosował rurę odpylającą przy transporterze karbidu w azotniakowni eliminuje pylenie. Wybitna poprawa higieny miejsca pracy.

Ob. ob. Frączek, Zajączkowski i Flak — pracownicy Warsztatu Mechanicznego Zakładów Elektrochemicznych w Zabkowicach — dali ulepszenie polegające na wykonaniu nowych zaworów zwrotnych do pompy próżniowej o dwukrotnie większym przełocie i słabym docisku.

Ob. Godawa Marian — pracownik Zakł. Elektrochem. w Zabkowicach skonstruował „prężnowskaz”

przyrząd przy pomocy którego można przeprowadzić próby ciśnienia butli stalowych i zbiorników. „Prężnowskaz“ pozwala na badanie użyteczności butli stalowych na Zakładzie.

Ulepszenie ob. Nerlo — pracownika Zakładów Farmaceutycznych — dotyczy ampułkowania witaminy „C“ z wyeliminowaniem dostępu tlenu.

KRONIKA ZAGRANICZNA

Powszechnie ostatnio przyjęty pogląd, że stosowanie jednocześnie z nawozami sztucznymi nawożenia organicznego daje najlepsze rezultaty i że ich poszczególne działania dopełniają się wzajemnie, znalazł silne poparcie w badaniach uczonych ZSRR, którym towarzyszyły eksperymenty w terenie. Badania przeprowadzane przy plantowaniu bawełny wykazały, że dodatkowe stosowanie nawozów organicznych podwyższa działanie nawozów azotowych o 30 — 50%, fosforowych o 50 — 80%. Badacze radzieccy zwrócili jednocześnie uwagę na wielkie zalety granulowanych nawozów i proces ten został rozpracowany w ZSRR na wielką skalę. W charakterze organicznej domieszki do mineralnych nawozów stosowano tam odpadki lignitów, komposty torfowe, a także mieszano granulowany superfosfat z nawozami zwierzęcymi.

* * *

W Rumunii w ciągu ostatniego roku planu 5-letniego tj. w r. 1955 przewiduje się wydobycie ropy naftowej w ilości 10 mln ton, a gazu ziemnego w ilości — 3,9 mld m³, co oznacza przy ropy — 83%, a przy gazie — 104% wzrostu w stosunku do r. 1950. Wydajność rafinerii ma w r. 1955 wzrosnąć o 226% w stosunku do r. 1950. Dodatkowo ulepszenie procesu krakowania przyczyni się do 30% wzrostu wydajności benzyny. Na inwestycje w przemyśle naftowym przewidziano w planie 5-letnim 129 mld lei, a w przemyśle gazu ziemnego — 12,3 mld lei. Suma przewidziana na przemysł naftowy wynosi 10% ogólnego rumuńskiego budżetu inwestycyjnego. Na badania naukowe i geologiczne przewidziano 3,7 mld lei, tj. 2,8% tego budżetu

* * *

Jakkolwiek promienie pozafioletowe o niewielkiej intensywności, emitowane przez lampy fluoryzujące, posiadają zbyt słabe działanie bakteriobójcze w stosunku do bakterii i pleśni, działają one jednak powoli zabójczo na wirusy w otaczającym powietrzu. Mogą odgrywać pewną rolę w chorobach powodowanych przez wirusy przenoszone przez powietrze. Osiągnięto zniszczenie w 99% wirusa grypy przez stałe naświetlanie w ciągu 3 dni na stole laboratoryjnym.

* * *

Ze względu na to, że szybkie rozpowszechnienie stosowania izotopów promieniotwórczych w charakterze wskaźników w medycynie i przemyśle wymaga wy-

szkolonego personelu, w Harwell w Anglii powstała szkoła, którą ma za zadanie przeszkolenie pracowników laboratoriów w metodach stosowania ciał radioaktywnych. W pierwszym rzędzie chodzi o zwalczanie przesadnych pojęć o konieczności skomplikowanej aparatury dla pracy z tymi związkami. Przeszkolenie ma wskazać, jak stosunkowo prostymi środkami, jedynie przy zachowaniu odpowiednich ostrożności, można stosować wskaźniki promieniotwórcze oraz ma zapoznać słuchaczy z teoretycznymi i praktycznymi problemami, które napotkać mogą w swej pracy. Szkoła da słuchaczom podstawy fizyki jądrowej, zasady elektroniki w zastosowaniu do pomiarów promieniotwórczości i zapozna ich z ryzykiem efektów biologicznych przy tych badaniach.

* * *

W Ekwadorze prowadzone są badania zmierzające do oceny niedawno odkrytych złóż siarki. Istnieją pewne wątpliwości co do bogactwa tych pokładów i opłacalność ich eksploatacji uwarunkowana jest jedynie obecną wysoką ceną siarki. Nie przewiduje się eksploatacji na eksport, lecz tylko na zaspokojenie potrzeb miejscowych fabryk kwasu siarkowego, sody i sztucznego jedwabiu.

* * *

Jakkolwiek urodzaj buraków cukrowych w Austrii w r. 1950 przewyższył urodzaj roku poprzedniego, pozostaje on jeszcze o 35% poniżej stanu przedwojennego. Po wojnie skutkiem braku nasion, nawozów oraz kwalifikowanych pracowników (poprzednio głównie ze Słowacji) poziom przemysłu cukrowniczego w Austrii obniżył się do tego stopnia, że w r. 1949 importowano 121 128 ton cukru, a w I kwartale r. 1950 — 53 420 ton. W r. 1949 produkcja cukru wynosiła 61 000 t cukru. W roku bieżącym, ze względu na bardzo dobry urodzaj buraków cukrowych w NRD, Austria otrzymała z tego kraju 150 000 t buraków tytułem reparacji.

* * *

Wielki koncern norweski Norsk Hydro ogłosił, że po wieloletnich próbach wypracowano w laboratoriach zakładów ulepszoną metodę produkcji azotu, która przyczyni się do 25% podwyższenia wydajności bez zwiększenia zużycia energii elektrycznej. Obecna produkcja nawozów azotowych Norsk Hydro wynosi 1 000 000 t, a metoda, która przyczyni się do jej 25% wzrostu polega na raportach prasy na ulepszonej formie elektrolizy.

* * *

Fachowa prasa angielska stwierdza, że pierwiastek oznaczany dotychczas Nr 61 w tablicy Mendelejewa i zajmujący miejsce między neodymem a samarem, którego wyodrębnienie nie udawało się dotychczas, zo-

stał ostatecznie zidentyfikowany. Wyodrębnieniu jednego z izotopów tego pierwiastka w okresie półtrwania 3,7 lat i drugiego w okresie półtrwania 5,3 dnia a także badaniom, które doprowadziły do przeświadczenia o istnieniu trwałej formy tego pierwiastka, towarzyszy długotrwały i dotąd nie rozstrzygnięty spór o jego nazwę. Rywalizacja między nazwami: Illinium o symbolu Il, Florentinium o symbolu Fr i Prometheum o symbolu Pm trwa nadal.

* * *

Według raportów producentów produkcja siarki rodzimej w USA w październiku r. 1950 wynosiła 440 262 t, co stanowiło wzrost o 48 000 t w stosunku do tegoż miesiąca z r. 1949, jednak wyniosło mniej o 26 000 t niż produkcja we wrześniu 1950.

* * *

W Kanadzie budowana jest fabryka siarki z ropy naftowej, która ma produkować od 20 do 30 t siarki dziennie dla potrzeb miejscowego przemysłu papierniczego i włókien sztucznych.

* * *

W Berlinie podpisano w marcu br. umowę handlową między Republiką Ludową Węgierską a NRD. Umowa przewiduje podwójenie wymiany towarowej w stosunku do r. 1950, co ma ogromne znaczenie dla obu krajów. W ramach aktualnej umowy Węgry mają dostarczać do NRD głównie produkty rolne, obrabiarki i chemikalia. NRD ma wzamian eksportować do Węgier: maszyny, precyzyjne przyrządy mechaniczne i optyczne, produkty chemiczne i instalacje fabryczne.

* * *

W Instytucie Włókien w Paryżu w kwietniu br. odbyło się posiedzenie poświęcone nowoczesnym sztucznym włóknom celulozowym. Ostatnie badania pozwo-

liły na ustalenie możliwości produkcji włókien o strukturze analogicznej do struktury celulozy naturalnej, która służyła do ich przygotowania. Z analogii struktury wypływa analogia własności i nowe włókna są mało wrażliwe na działanie wody. Poza tym włókna te odznaczają się wysoką wytrzymałością (więcej niż 80 kg/mm²), dają się łatwo farbować i uodparniać na gnicie. Dzięki tym zaletom włókna syntetyczne celulozowe nadają się do produkcji delikatnych tkanin o dużej odporności na pranie i bardzo wytrzymałych, które mogą zastąpić wysokogatunkowe tkaniny bawełniane.

* * *

Największy rozkwit produkcji siarki włoskiej przypada na r. 1900, kiedy roczna produkca wyniosła 550 000 t i stanowiła około 94% produkcji światowej. Stopniowo następował spadek produkcji:

1933	1934	1935	1947
376 623	343 388	310 399	166 676 t

Powodem spadku była konkurencja siarki amerykańskiej, znacznie tańszej, gdyż siarka amerykańska występuje w stanie prawie czystym, włoska zaś zmieszana jest z kredą, wapieniem, gliną i innymi zanieczyszczeniami. Ruda zawiera tutaj wyjątkowo 40% czystej siarki, a przeciętnie 15% S. Poza tym węgiel jest we Włoszech bardzo drogi, a także wielki niedostatek energii elektrycznej. Ostatnio skutkiem braku siarki amerykańskiej, kraje zachodnio-europejskie muszą kupować siarkę sycylijską, co wpłynęło na zainteresowanie tego kraju sprawą wzmoczenia produkcji siarki. Już w pierwszych 10 miesiącach r. 1950 eksportowano z Włoch 180 914 t o ca 208% więcej siarki niż w odpowiednim okresie r. 1949 (58 084 t). W końcu roku 1950 eksport osiągnął 239 526 t, co stanowi wzrost w stosunku do r. 1949 (73 118 t) o ca 277%. Jednocześnie eksport ten przewyższył o 4% eksport z 1938.

Prowadzone są prace nad unowocześnieniem metod bardzo przestarzałych oraz poszukiwanie głębszych pokładów, które powinny się okazać bogatsze w siarkę.

PAŃSTWOWA KOMISJA PLANOWANIA GOSPODARCZEGO
OGŁOSIŁA, ŻE WYKONANIE PLANU PRODUKCJI NA II KWARTAŁ
1951 r. DLA MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO WYNIOSŁO 106% (W PORÓWNANIU Z II KWARTAŁEM 1950 r. — 128%).
