

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (31) VIII

NR 2

LUTY 1952

T R E Ś Ć :

	str.		str.
J. Ciborowski i B. Młodziński — O wypalaniu siarczków metodą fluidyzacji	49	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
I. Reifer i K. Tarnowska — Nowa metoda mikrooznaczania glukozy, sacharozy i skrobi w czystych roztworach	58	St. Ciborowski, Z. Plączek i W. Celler — Oznaczanie powierzchni ciał stałych	78
J. Bogucka, J. Iwanowska i H. Kąkol — Nowa metoda oznaczania witaminy B ₁₂ w Lactobacillus Lactis Dorner	65	N. Majchert-Planeta i J. Kalinowska — Przygotowanie powierzchni metali pod gumowanie	81
T. Stobiecki — Zagadnienie płynnych nawozów azotowych w oświetleniu ekonomicznym	66	DZIAŁ WYMIANY DOŚWIADCZEŃ	
M. Kamiński — Prace z dziedziny chemii opublikowane w latach 1876 — 1939 w czasopiśmie „Kosmos“ wydawanym przez Polskie Towarzystwo Przyrodników im. Kopernika	71	J. Minczewski — Oznaczanie wody odczynnikiem Karola Fischera	83
		M. Kwiatkowski — Normalny stół laboratoryjny	86
		ZE ŚWIATA	88
		KRONIKA	92
		Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ	97
		LISTY DO REDAKCJI	97
		ODZNACZENIA I NAGRODY PRYZNANE W DNIU 22 LIPCA 1951 R.	98
		PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII	



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

KOMUNIKAT SIT PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE W SPRAWIE KURSU KORESPONDENCYJNEGO DLA RUCHOWCÓW

W marcu br. rozpoczynamy rozsyłanie skryptów do Kolegów, którzy zgłosili się na Kurs Korespondencyjny dla Ruchowców.

W związku z tym zawiadamiamy, że wobec znacznego rozszerzenia objętości skryptu cena jego również uległa zmianie i wynosi za całość Kursu złotych 240.— Oczywiście należność ta jest płatna w ratach przy odbiorze sukcesywnie wysyłanych za pobraniem pocztowym skryptów. Zmieniliśmy również szatę zewnętrzną początkowo projektowaną i zamiast wysyłania oddzielnych niezbroszurowanych kart skryptu dostarczać je będziemy w postaci oprawnych zeszytów tak, aby każdemu uczestnikowi pozostała w jego bibliotece wartościowa książka.

Przypominamy Kolegom, którzy zgłosili swój udział w Kursie, że warunkiem otrzymywania skryptów jest **r e g u l a r n e o p ł a c a n i e s k ł a d e k** w jednym ze stowarzyszeń technicznych NOT.

Tych Kolegów, którzy nie zdążyli jeszcze zapisać się na Kurs, a chcieliby z niego skorzystać, zawiadamiamy, że jakkolwiek bardzo niewiele miejsc pozostaje już dla **u c z e s t n i k ó w r z e c z y w i s t y c h**, rozporządzamy jeszcze dość znaczną ilością skryptów dla **u c z e s t n i k ó w w o l n y c h**.

Komórki Konsultacyjne rozpoczną swą działalność po otrzymaniu przez uczestników pierwszych partii skryptu w siedzibach Oddziałów SIT Przem. Chem.: w Gliwicach (ul. Zwycięstwa 17) i w Poznaniu (ul. Lampego 21) oraz w siedzibie Zarządu Głównego SIT Przem. Chem. w Warszawie (ul. Czackiego 3/5).

Zgłoszenia i korespondencję w sprawach zapisów prosimy nadal kierować do Redakcji Czasopisma „Przemysł Chemiczny“, Warszawa, ul. Mysia 3 (pokój Nr 37).

KIEROWNICTWO KURSU

O wypalaniu siarczków metodą fluidyzacji

J. Ciborowski i B. Młodziński

Główny Instytut Chemii Przemysłowej

Podane są wyniki spalania pirytu krajowego metodą fluidyzacji zarówno sposobem periodycznym, jak i ciągłym. Okazuje się, że spalanie może tu przebiegać sprawnie przy nieznacznych współczynnikach nadmiaru powietrza. Regulując stosunek pirytu do powietrza można uzyskiwać w tym samym aparacie gazy o bardzo różnym procencie SO_2 . Badano systematycznie wpływ kilku parametrów jak: szybkości przepływu powietrza, wysokości słupa fazy fluidalnej, średnicy ziarn i temperatury spalania.

Описаны результаты обжигания местного пирита периодическим и непрерывным методом в кипящем слое. Процесс обжигания при небольших коэффициентах избытка воздуха протекает надлежащим образом. Регулируя отношение пирита и воздуха, можно получить в том же самом аппарате газы, содержащие различное количество SO_2 . Систематически исследовано влияние таких параметров, как скорость пропускания воздуха, высота столба флуидальной фазы, диаметра зерна и температуры обжигания.

The results of burning pyrites using fluidizing technique are given. The experiments were carried out batchwise or continuously. It was possible to keep the excess of air very low. Changing a ratio of air to pyrites it is possible to obtain gas of different % SO_2 in the same apparatus. The measurements elucidated the influence of several parameters like: air velocity, feed rate, height of fluidized phase, diameters of powder particles and temperature.

Wstęp

Jednym z ważniejszych zagadnień postępu technicznego stał się w ostatnich latach proces fluidyzacji jako doskonała metoda przeprowadzania przemian chemicznych lub fizycznych pomiędzy fazą stałą i gazową. Istota tej metody polega na zawieszeniu drobno zmielonego ciała stałego w płynącym w górę strumieniu gazu. Regulując szybkość przepływu można uzyskać niespodziewanie duże stężenia fazy stałej, a więc bardzo znaczną powierzchnię międzyfazową. Intensywne mieszanie i cyrkulacja ciała stałego daje możliwość uzyskania jednostajnej temperatury układu, a także łatwej wymiany ciepła między układem fluidalnym i ścianką aparatu. Jest to szczególnie ważne, gdy między fazą stałą i gazową zachodzi reakcja połączona z dużym efektem cieplnym.

W wyniku wymienionych zalet proces fluidyzacji znajduje coraz większe zastosowanie w przemyśle chemicznym i pokrewnych. Celem pracy omawianej w tym artykule było zastosowanie fluidyzacji do spalania siarczków, zwłaszcza ubogich piritów krajowych oraz innych ubogich materiałów siarkonośnych. Zalety fluidyzacji skłaniały do przypuszczenia, że szybkość spalania będzie znaczna, a co więcej przebiegać ona będzie w niewielkiej objętości „fazy fluidalnej“, co oznaczałoby możliwość redukcji nadmiaru zużywanego do spalania powietrza, a więc otrzymanie gazów o wysokim procencie dwutlenku siarki z surowców o niezbyt nawet dużej zawartości siarki. Pro-

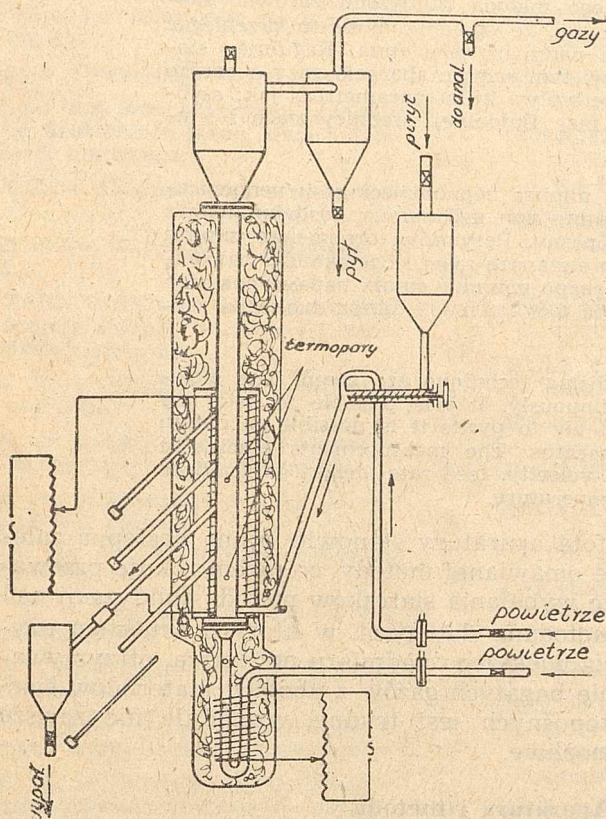
stota aparatury stanowić winna następną zaletę omawianej metody, co razem rokuje przewagę wypalania siarczków metodą fluidyzacji nad metodami dawnymi, w których skutkiem użycia większego nadmiaru powietrza, otrzymywanie bogatych gazów z ubogich materiałów siarkonośnych jest trudne, względnie nie zawsze możliwe.

Aparatura i metoda

Istotną część pieca do spalań pirytu oraz innych materiałów siarkonośnych, stanowiła kolumna o średnicy 5 cm, wysokości 1 m wykonana ze stali kwasoodpornej (rys. 1). Na dolnym kołnierzu tej rury osadzona była płytka porowata ze spiekanej stali, mająca za zadanie rozdzielanie dopływającego do kolumny powietrza.

Kolumna była zaopatrzona w 4 ukośne rurki przesypowe pozwalające odbierać wypalki z różnych wysokości, a mianowicie z wysokości 15 cm, 25 cm, 35 cm i 45 cm. W dolnej części do wysokości 50 cm kolumna była ogrzewana prądem elektrycznym (spirale kantallowe) regulowanym autotransformatorem. Cała kolumna, a więc i część ogrzewana były zaizolowane watą żużlową. Na szczycie kolumny znajdowało się rozszerzenie o średnicy 20 cm (rodzaj zbiornika) mające na celu zredukowanie prędkości liniowej gazów, a stąd zmniejszenie ilości porywanych wypalków. Wylot ze zbiornika był połączony z cyklonem mającym za zadanie dalsze odpylanie gazu. Układ dwóch równole-

głych rur odprowadzał gazy z cyklonu do atmosfery. Na przewodzie doprowadzającym powietrze umieszczony był zagrzewacz w postaci rury wypełnionej pierścieniami Raschiga ogrzewanej z zewnątrz prądem elektrycznym. W górnej części aparatury znajdował się zbiornik materiału surowego (pirytu) oraz transporter ślimakowy do zasilania surowcem dołu kolumny. Do wylotu rurek przepływowych można było przymocowywać zamknięty zbiornik umożliwiający ciągły odbiór wypalków z kolumny.



Rys. 1

Powietrze z kompresora przepływało przez zwężkę pomiarową, a następnie przez wymieniony wyżej zagrzewacz i wchodziło od dołu przez płytkę porowatą do kolumny. W kolumnie następowało wypalenie zawieszonego ładunku (zmielonego uprzednio materiału siarkonośnego). Gazy spalinowe przez komorę u szczytu kolumny oraz cyklon wypływały przez jedną z rur równoległych do atmosfery. W razie zatkania się jednego z przewodów odprowadzających przez resztki pyłu, kondensat wody oraz siarczany żelaza, można go było wyłączyć i oczyścić przepuszczając gaz przez drugą rurę. Tuż za cyklonem przez boczną rurkę część gazu była zasysana na bok w celu przeprowadzenia analizy.

Materiał surowy (piryt) ze zbiornika górnego podawany był transporterem ślimakowym na dno kolumny tuż nad płytką. W celu ułatwienia i ujednolinitenia zasilania, do przewodu doprowadzającego surowiec do kolumny była do-

dawana niewielka mierzona ilość dodatkowego powietrza (spulchnianie ładunku oraz pewne iniektorowanie). Wypalki przesypywały się przez odpowiednią rurkę „przelewową” do wymienionego zamkniętego zbiornika. Wyloty innych rurek „przelewowych” były wówczas zamknięte. Poziom słupa pyłu w kolumnie odpowiadał zatem położeniu rurki, przez którą odbywało się odbieranie wypalków.

W celu pomiaru temperatur procesu w kolumnie umieszczono kilka termopar (w osłonach z blachy ognioodpornej), a mianowicie: tuż pod płytką mierzącą temperaturę podgrzewanego powietrza oraz na wysokości 10 cm i 30 cm nad płytką mierzącą temperatury spalania w fazie fluidalnej.

Materiał surowy (siarkonośny), o ile był dostarczony w postaci kawałków, mielono a następnie przesiewano przez sita normalne Tylera. Do spalania używano frakcję otrzymaną na jednym z takich sit. W razie potrzeby materiał był poddawany wstępnemu suszeniu.

Gazy odlotowe były analizowane przez absorbcję w mianowanym roztworze ługu sodowego, przez co oznaczano sumę dwutlenku i trójtlenku siarki. Zawartość SO_2 w gazach określona była znaną metodą jodometryczną.

W celu uruchomienia pieca napełniono kolumnę odpowiednią ilością starych wypalków, przez które przepuszczano powietrze stosując intensywne ogrzewanie. Gdy temperatura fazy fluidalnej osiągnęła żadaną wartość (temp. zapłonu), rozpoczynano odprowadzenie materiału surowego. Jednocześnie zmieniając prąd grzejny regulowano temperaturę procesu. Skutkiem bowiem efektu cieplnego rozpoczętej reakcji (spalania) temperatura przy tym samym ogrzewaniu znacznie by się podniosła. Po pewnym czasie (około 2 godzin) proces można było uważać za ustalony. Zasadnicze pomiary polegały na pobieraniu w regularnych odstępach czasu kilku próbek gazu do analizy, a również i wypalków w celu stwierdzenia stopnia ich wypalania.

Poza tym w pierwszej fazie prac nad tym zagadnieniem przeprowadzono próby o charakterze periodycznym. Kolumnę napełniano odpowiednią ilością surowca. Transporter i rurki przelewowe były wyłączone. Z początku przepuszczano azot, jako gaz nieczynnny. Po osiągnięciu temperatur 450°C doprowadzano zamiast azotu powietrze. Rozpoczął się proces spalania i temperatura szybko osiągała wartość 550°C , a wtedy wyłączano prąd grzejny i proces szedł własnym ciepłem. Istotnym momentem tego procesu było mierzenie w regularnych odstępach czasu (co 5 minut) składu gazu, temperatury spalania oraz ciśnienia słupa pyłu na dno kolumny. W przeciwieństwie do procesu ciągłego w procesie periodycznym wielkości te ulegały zmianom.

Wyniki procesu periodycznego

Do badań periodycznych stosowano pirit krasnawy o zawartości siarki 42,18%, wody 5%.



Wszystkie próby wykazały charakterystyczną dwustopniowość procesu, co przedstawia rys. 2 (dla przykładu 350 g piryty przy szybkości liniowej przepływu powietrza — liczonej na pustą kolumnę i zimne powietrze — równej 12,3 cm/sek, oraz średnicy ziarn piryty odpowiadającym numerom 60—80 lub 0,178—0,247 mm). W czasie pierwszego okresu trwającego ok. 25 minut procent SO_2 (wraz z SO_3) w spalinach był stały i bardzo wysoki, bo wynosił ok. 18%. W okresie drugim procent ten spadał do ok. 14,5%. Pod koniec procesu zawartość $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ w gazach spadała do zera. Jednocześnie stwierdzono, że ciśnienie pyłu na dno kolumny zmniejszało się szybciej w okresie pierwszym niż w okresie drugim. W momencie zakończenia I okresu wynosiło ono 0,8 ciśnienia początkowego. Temperatura w okresie pierwszym szybko wzrastała od 450 do 550°C. Po wyłączeniu ogrzewania utrzymywała się ona w II okresie ok. 540°C. W ostatnim momencie można zauważyć charakterystyczny wzrost temperatury, a potem szybki jej spadek, co świadczy o zakończeniu spalania. Wypałki z okresu pierwszego miały barwę czarną i własności ferromagnetyczne (Fe_3O_4), zaś wypałki z okresu drugiego posiadały charakterystyczną czerwoną barwę i brak własności magnetycznych (Fe_2O_3). Podobną prawidłowość zauważono podczas spalania innych ilości piryty, przy różnej średnicy ziarna i różnych szybkościach przepływu powietrza.

Badano następnie proces spalania periodycznego przy różnych masach piryty o tej samej średnicy ziarna (0,178—0,247 mm) i stałej szybkości powietrza (12,3 cm/sek). W zakresie 250—400 g piryty wyniki wykazują w pewnym przybliżeniu jednakowy czas pierwszego okresu wypalania równy około 10—20 minut. Natomiast czas Θ_2 odpowiadający zakończeniu okresu drugiego, a więc gdy % SO_2 w spalinach spada szybko do zera, wzrastał oczywiście, z masą użytego piryty. Tablica 1 podaje przeciętnie % $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ z prób pobieranych co 5 minut w okresie pierwszym oraz drugim a także czas zakończenia II-okresu Θ_2 w minutach, przy różnych masach użytego do spalania piryty w gramach — mg, a także stosunek ciśnienia na dno w momencie końca I-go okresu P_1 do ciśnienia na początku procesu P_0 , a więc stosunek masy zawartego wtedy pyłu w aparacie.

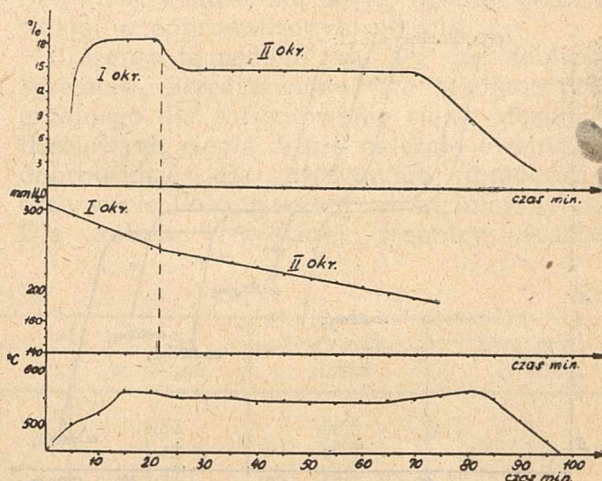
Analogiczny stosunek po zakończonym procesie wyniósł dla wszystkich przypadków ok. 0,6. Temperatury w pierwszym okresie wzrastały dość podobnie, natomiast w okresie drugim (po wyłączeniu prądu) były nieco niższe przy większych masach pyłu, co przedstawia tab. 1. Przy końcu procesu obserwowano charakterystyczny wzrost temperatury o 10—20°C a potem szybki jej spadek.

Badanie wpływu ziarna na proces spalania periodycznego jest utrudnione, gdyż nie można prowadzić prób przy tej samej prędkości powietrza dla piryty gruboziarnistego oraz

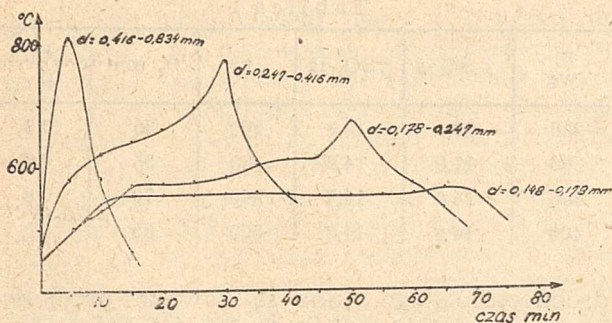
Tablica 1

m wg	% SO_2 -I	% SO_2 -II	t_2	Θ_2 min	$\frac{P_1}{P_0}$
250	16	13,9	580	35	0,8
300	17,9	14,6	560	55	0,7
350	18,4	14,7	540	70	0,8
400	16,6	14,2	520	85	0,8

drobnoziarnistego. Inne są bowiem prędkości krytyczne fluidyzacji¹⁾. Szybkość, która wystarcza do utrzymania w stanie fluidalnym piryty drobnego, jest za mała dla ziarn grubych. Stąd dla różnych frakcji otrzymanych z sit normalnych Tylera oznaczono te minima prędkości U_m (w temperaturze normalnej), a proces prowadzono przy prędkościach U o 40% wyższych od minimalnych. Otrzymane wartości podane są w tab. 2 dla 300 g użytego za każdym razem do spalania piryty. W czasie tej serii pomiarów otrzymano dla każdego rodzaju ziarna krzywą typu podanego na rys. 2. Czas I okresu Θ_1 wzrastał ze zmniejszeniem średnicy ziarna, a więc zmniejszeniem szybkości przepływu powietrza, co jest zrozumiałe. Dla ziarn najgrubszych był on nieuchwytny, dla innych jest podany w tablicy 2. Czas końca okresu II-go dla ziarn najdrobniejszych nie był mierzony, gdyż trwał zbyt długo, dla innych ziarn jest również podany w tablicy. Wreszcie w tab. 2 podane są przeciętne mierzone co 5 minut zawartości SO_2 (wraz z SO_3) w czasie I-go i II-go okresu. Zawartość SO_2 w II-gim okresie wykazuje pewien wzrost zwłaszcza dla ziarn średnicy większej od 0,148 mm. Krzywe temperatury dla różnych ziarn mamy przedstawione na rys. 3. Widoczny jest tam charakterystyczny wzrost temperatury na końcu procesu. Przy grubszym ziarnie otrzymuje się wyższe temperatury wskutek intensywnego spalania (większą prędkość, przepływy powietrza). Natomiast dla ziarn najdrobniejszych 0,074—0,148 mm skutkiem bardzo wolnego przepływu powietrza ciepło reakcji wytwarza się zbyt wolno, nie wystarczając do utrzymania temperatury zapłonu. Stąd dla tego ziarna prąd nie był wyłączony,



Rys. 2.



Rys. 3

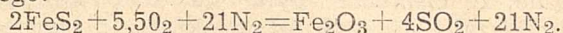
czyli piec trzeba było stale dogrzewać, w przeciwnieństwie do ziarn grubych, gdzie ciepło reakcji wystarczało do utrzymania wysokiej temperatury.

Badano następnie wpływ szybkości powietrza na spalanie periodyczne 300 g pyritu

o ziarnach nr 40—60 czyli 0,247—0,416 mm. również zawartość siarki w wypalkach z prób periodycznych. W wyniku siedmiu analiz otrzymano zawartość siarki w granicach od 1,5—2,0%.

Wnioski ze spalania periodycznego.

Na szczególną uwagę zasługuje zauważona dwustopniowość procesu spalania, a przede wszystkim fakt, że w okresie pierwszym otrzymuje się procenty SO_2 rzędu 18—19%, a więc wyższe od 16,4% odpowiadających zupełnemu spalaniu pyritu wg równania stechiometrycznego:



Oznaczałoby to, że w pierwszym okresie następuje głównie wypalenie siarki pochodzącej z rozkładu pyritu $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$, natomiast nieznaczne względnie częściowe utlenienie żelaza. Znajduje to potwierdzenie na wykresie

Tablica 2

N sita Tylera	Srednica ziarna w mm	U min cm/sek	U cm/sek	Θ_1	Θ_2	% SO_2 I	% SO_2 II
20—40	0,416—0,834	41,8	58,5	—	—	—	12,5
40—60	0,247—0,416	17,4	24,4	10	25	19,8	13
60—80	0,178—0,247	8,97	12,5	20	45	18,6	15,4
80—100	0,148—0,178	5,31	7,43	25	55	17,8	15,6
100—200	0,074—0,148	1,178	1,65	35	—	18,8	14,2

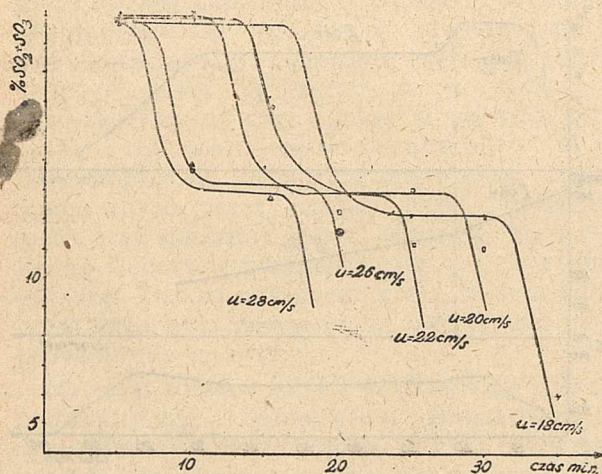
Aczkolwiek ogrzewanie było wyłączane w tej samej temperaturze (450°C), to jednak temperatura spalania zmieniała się wraz z szybkością powietrza.

Była ona tym wyższa im większy był przepływ powietrza, ustala się ona bowiem w zależności od szybkości wypalania siarki oraz ilości ciepła odprowadzonego ze spalinami i straconego przez przewodnictwo. Charakterystyczny skład gazów w pierwszym i drugim okresie podany jest na rys. 4. Widoczny jest stąd niewielki wpływ szybkości powietrza na procent $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ w gazach, natomiast zmienia się tylko czas pierwszego i drugiego okresu. Przeciętne składy gazów w pierwszym i drugim okresie podane są w tablicy 3. Oznaczano

ciśnien (rys. 2), który wskazuje, że w pierwszym okresie masa w kolumnie maleje znacznie szybciej niż w okresie drugim, oddawanie siarki przez fazę stałą przeważa znacznie nad pobieraniem tlenu. Zauważmy dalej, że jednak nawet w najbardziej korzystnych warunkach procesu procent SO_2 w gazach był niższy od

Tablica 3

szybk, cm/sek	I faza % $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$	II faza % $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$
18	18,8	12,2
20	19	13
22	19,1	13
26	19,05	13
28	19	13,05



Rys. 4.

21% odpowiadających zupełnemu spalaniu czystej siarki w powietrzu. Świadczyłoby to o tym, że jednak w pierwszym okresie ulega wypaleniu nie tylko sama siarka, ale następuje również częściowe utlenienie żelaza. Pogląd taki na mechanizm spalania znajduje jeszcze jedno potwierdzenie, a mianowicie w tym, że wypalki z pierwszego okresu posiadały kolor czarny i własności magnetyczne, odpowiadają zatem niższemu stopniowi utlenienia żelaza. Wypalki po zakończeniu procesu miały kolor czerwony i brak własności ferromagnetycznych (Fe_2O_3). Ostateczne utlenienie żelaza zachodzi najbardziej intensywnie prawdopodobnie na końcu procesu, gdy zawartość SO_2 w gazach spada, gdyż tylko w ten sposób daje się wytłu-

maczyć charakterystyczny skok temperatury w ostatnim momencie wypalania.

Wyciągnięcie wniosków co do wpływu różnych parametrów na intensywność wypalania jest dość trudne ze względu na niską dokładność analiz spowodowaną fluktuacjami, to znaczy nie dającymi się wyeliminować drobnymi, chwilowymi zakłóceniami spowodowanymi samą fluidyzacją. Wyniki badań przy zmiennej masie, zmiennej średnicy ziarna oraz zmiennej szybkości powietrza wskazują przynajmniej w pierwszym przybliżeniu, że istotnym parametrem jest szybkość powietrza. Chociaż bowiem średnica ziarna piryty odgrywała pewną rolę, to jednak konieczne było stosowanie niskich szybkości przepływu powietrza przy pirycie drobnoziarnistym, a znacznie wyższych przy pirycie o ziarnach grubych. Ze zwiększeniem szybkości przepływu powietrza otrzymywano gaz o bliskiej i dość wysokiej (w pierwszym okresie) zawartości SO_2 , co świadczy o równie dobrym spalaniu siarki przy małych i dużych szybkościach. Potwierdza to również fakt, że skład gazów zależy bardzo nieznacznie od masy pyłu. Czas spalania będzie zatem zależał głównie od szybkości przepływu powietrza.

Przy dużych szybkościach powietrza proces jest intensywniejszy, wydziela się więcej ciepła, stąd temperatura procesu jest wysoka. Może to mieć znaczenie, gdy niepożądana jest zawartość SO_3 w gazach. Jak wiemy prędkość przepływu dla danego ziarna nie może być dowolna, ale leży w określonych granicach. Stąd chcąc zmienić intensywność procesu do wielkości leżących poza granicami odpowiadającymi wymienionemu zakresowi szybkości powietrza, należy zmienić średnicę ziarna. Operując ziarnem bardzo drobnym musimy stosować małe szybkości powietrza, co oznacza niską intensywność procesu (małe ilości SO_2 otrzymanego w jednostce czasu z aparatu). Również temperatura procesu będzie niska wskutek dużego procentu strat ciepła przez ścianki. Może ona nawet spaść poniżej temperatury zapłonu. Z tego powodu pomimo, że proces spalania piryty jest silnie egzotermiczny, przy wypalaniu materiału bardzo drobnego może zająć potrzeba dogrzewania pieca przez cały czas procesu, a nie tylko przy rozruchu. Użycie grubego ziarna oznacza konieczność stosowania znacznie wyższych szybkości przepływu powietrza, skąd duża intensywność procesu, duża wydajność danego aparatu. Ponieważ straty ciepłne będą niewielkie w porównaniu z dużymi ilościami ciepła wytwarzanego

podczas intensywnego spalania, temperatura w piecu będzie wysoka. Niekiedy może to być niekorzystne, co pociągnie za sobą konieczność chłodzenia pieca podczas spalania. Skład gazów otrzymanych zarówno przy ziarnie drobnym jak i grubym jest w pierwszym przybliżeniu jednakowy, stąd przy wyborze ziarna kierujemy się raczej intensywnością. W praktyce, ze względu na wyższą intensywność i mniejsze koszty mielenia, korzystniejsze wydaje się być stosowanie ziarna grubego. Badania procesu periodycznego należy uważać raczej jako wstępne, służące do pierwszej orientacji w procesie. Właściwe wnioski dla celów praktycznych można będzie wysunąć z prób o charakterze ciągłym.

Wyniki badań procesu ciągłego

Prowadząc proces w sposób ciągły można było zbadać wpływ różnych parametrów na intensywność spalania piryty. W pierwszym rzędzie badany był wpływ temperatury spalania ustalonej przez odpowiednią regulację prądu ogrzewającego kolumnę. Stosowano przy tym piryty o zawartości 31,9% siarki i wielkości ziarn odpowiadających numerom 40—60 sit normalnych, czyli 0,247—0,416 mm. Zasilanie tym surowcem wynosiło 400 g piryty na godzinę, co jest równoważne 2,03 kg/dcm.³h. Wysokość słupa fazy fluidalnej (uwarunkowana odbieraniem wypałów z odpowiedniego przesypu, a zamknięciu pozostałych) wynosiła 35 cm. Przepływ powietrza zimnego wynosił tu 22,5 litr/min, co odpowiada pozornej prędkości liniowej 19,1 cm/sek. Wyniki pomiarów przeprowadzonych w kilku temperaturach przedstawione są w tablicy 4.

W temperaturach wyższych od 860°C nie można było już prowadzić badań skutkiem spiekania się ładunku, a stąd ustania fluidyzacji. W tabelce podane są procenty SO_2 i SO_3 w gazach spalinowych, a także zawartość siarki w wypałkach. Znajac ilość surowca wprowadzanego na jednostkę czasu i zawartość w nim siarki, można było obliczyć procent wyzyskania siarki, a więc siarki odprowadzonej w postaci $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ w stosunku do jej ogólnej ilości zawartej w doprowadzonym pirycie.

Procenty te podane są też w tablicy 4. Wreszcie przedstawiono tam też moc prądu grzejącego dla zorientowania się w stosunkach ilościowych ciepła, które należało ewentualnie doprowadzić dla utrzymania temperatury. Oczywiście ilość ta zależy od średnicy aparatu. Dla kolumn o większej średnicy skutkiem

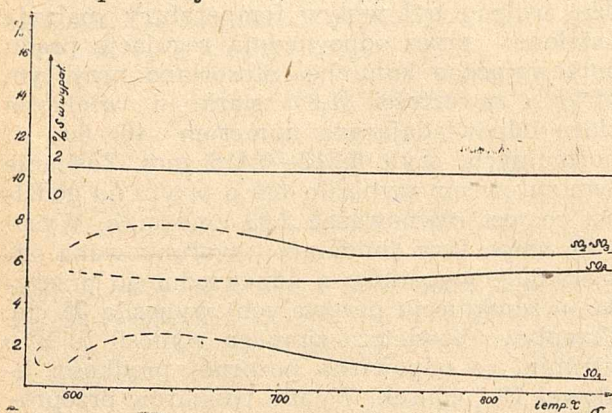
Tablica 4

t°C	% $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$	% SO_2	% SO_3	% S w wypał.	% wyzysk. siarki	Dogrzew. w KW.
600	6,7	5,5	1,2	1,53	96,5	0
690	7,3	5,2	2,2	1,42	96,8	0,3
740	6,5	5,3	1,2	1,47	96,7	0,8
800	6,6	5,7	0,8	1,46	96,7	1,6
860	6,7	5,8	0,8	1,46	96,7	2

Tablica 5

Zasilanie g/h	% SO ₂ + SO ₃	% SO ₂	% SO ₃	% siarki w wypał.	% wyzysk. siarki	Dogrzew. KW
985	16,0	14,9	1,1	9,85	80,7	0
840	15,9	14,9	1,0	3,28	93,7	0,05
715	13,8	12,9	0,9	1,84	96,7	0,2
502	9,6	9,0	0,7	1,80	96,7	0,6
404	7,8	7,3	0,5	1,82	96,7	1,1
296	5,7	5,3	0,4	1,79	96,7	1,7

mniejszych strat ciepła ogrzewanie może być zredukowane albo zgoła zbędne. Zawartość SO₂ i SO₃ w gazach w zależności od temperatury przedstawione są poglądowo na rys. 5. Widać, że suma SO₂ + SO₃ jest praktycznie stała niezależna od temperatury, natomiast ze wzrostem temperatury maleje procent SO₃ a nieznacznie wzrasta % SO₂. Zawartość siarki w wypałkach a stąd procent wypalenia siarki, jak wskazuje tablica 4, praktycznie nie zależy od temperatury.

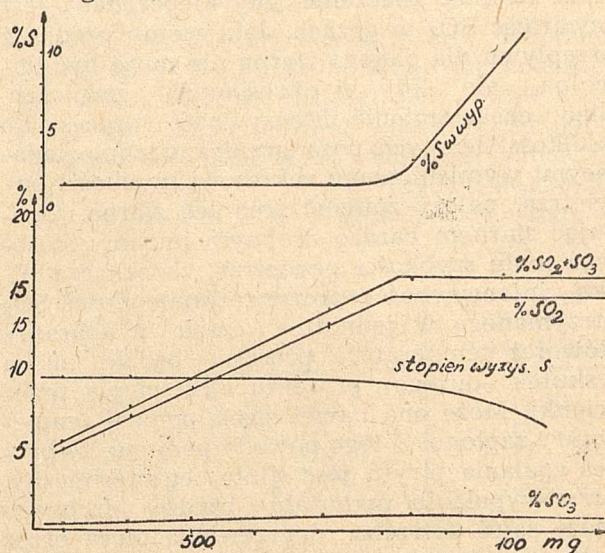


Rys. 5

Bardzo ważnym parametrem w procesie ciągłym jest tempo zasilania pieca surowcem. W celu zbadania wpływu zasilania przeprowadzono szereg prób z piritem o zawartości 40% S i średnicy ziarn 0,247–0,416 mm (nr. 40–60). Wysokość słupa fazy fluidalnej wynosiła 35 cm. Temperatura spalania była utrzymywana przez regulację prądu grzejnego na stałym poziomie i wynosiła 760°C. Prędkość przepływu powietrza wynosiła 24,5 l/min, co odpowiada prędkości liniowej pozornej 20,8 cm/sek. Zasilanie pieca było regulowane w zakresie od 296 do 985 g/min. Wyniki pomiarów są przedstawione w następującej tablicy 5 oraz na rys. 6. Wyniki te wskazują, że przy bardzo wysokim zasilaniu otrzymuje się bardzo mocne gazy — odpowiadające spalaniu bez nadmiaru powietrza.

Jednakże wtedy procent siarki w wypałkach jest dość znaczny, a stąd względnie niewysokie

wyzyskanie siarki. Wobec spalania dużej ilości surowca w jednostce czasu, a więc i otrzymywania dużej ilości gazów, wytwarzać się będą znaczne ilości ciepła, a stąd temperatura układu będzie wysoka — czyli odpadnie potrzeba ogrzewania kolumny. Przy dalszym zmniejszeniu zasilania zarówno procent SO₂ jak i SO₃ maleje, co jest wynikiem zmniejszenia się stosunku ilości materiału do stałej ilości przepływającego powietrza. Natomiast procent siarki w wypałkach spada do wartości ok. 1,8%, a stąd procent wypalania siarki wynosi tu ok. 96,7%. Podgrzewanie kolumny musi być zwiększone, gdyż skutkiem zmniejszenia zasilania w jednostce czasu wytwarzać się będzie mniej ciepła spalania. Tablica 5 oraz rys. 6 wskazują wyraźnie jak przez zmianę stosunku ilości piritu do ilości powietrza można łatwo regulować skład gazów.



Rys. 6

W toku dalszej pracy badany był wpływ wysokości słupa fazy fluidalnej na przebieg procesu spalania. Wypalano pirit o zawartości siarki 40% o tym samym jak poprzednio ziarnie (nr 40–60, 0,247–0,416 mm) oraz tej samej prędkości przepływu powietrza (20,8 cm/g).

Tablica 6

Wysokość cm	% SO ₂ + SO ₃	% SO ₂	% SO ₃	% S w wypałk.	% wyzysk. siarki	Dogrzew. KW
25	13,2	12,3	0,9	2,0	96,2	0,10
35	13,8	12,9	0,9	1,8	96,7	0,25
45	14,3	13,4	0,9	1,6	96,9	0,38

Temperatura spalania wynosiła również 760°C , a zasilanie surowca było ustalone i równe 715 g/h. Badania przeprowadzono przy trzech poziomach słupa pyłu, a mianowicie: 25, 35, 45 cm. Spalanie przy niższym słupie przy wymienionych parametrach było niemożliwe (ze względu na niemożność utrzymania temperatury 760°C i spiekanie się ładunku). Wyniki pomiarów są przedstawione w tablicy 6.

Wyniki te wskazują, że ze wzrostem wysokości słupa pyłu, a więc i czasu zetknięcia się powietrza z pirytem, rośnie zawartość SO_2 w gazach odlotowych, a maleje procent siarki w wypalkach. Wyższe słupy fazy fluidalnej przy tym samym zasilaniu i przepływie powietrza dają więc lepsze wyzyskanie siarki. Natomiast ponieważ większa jest wtedy objętość sfery spalania, większe będą straty ciepła, a więc trzeba w skali laboratoryjnej powiększyć dogrzewanie kolumny dla utrzymania stałej temperatury procesu.

Tablica 7

Szybkość cm/s	% SO_2 + SO_3	% SO_2	% S w wypalk.	% wy- zyskania S	Współ. nadm. pow. n
12,75	16,2	15,2	3,3	94,5	0,8
14,0	16,4	15,5	2,4	95,0	0,9
16,15	15,1	14,2	2,0	96,0	1,0
18,1	13,86	13,3	1,81	96,5	1,1
19	12,7	12	1,98	96,0	1,2

Przeprowadzono następnie szereg prób przy zmiennej szybkości przepływu powietrza przy ustalonym zasilaniu, średnicy ziarna i wysokości słupa fazy fluidalnej. Do prób użyto pirytu o zawartości siarki 40% i o ziarnach nr 60—80 (0,178—0,247 mm) przy zasilaniu 600 g/h oraz wysokości słupa pyłu równej 35 cm i temperaturze 710° . Wyniki przedstawione są w tablicy 7, gdzie w ostatniej kolumnie podane są też obliczone współczynniki nadmiaru powietrza n.

Przeprowadzono również próby z pirytem nr 40—60 (0,247—0,416 mm) przy znacznie większym zasilaniu 1010 g/h, a względnie niewielkich prędkościach powietrza 17—25 cm/sek, wysokości słupa 35 cm i temperaturze 760°C . W tych warunkach gdy ilość powietrza jest nie wystarczająca do zupełnego wypalenia pirytu, otrzymano wypalki o dużej zawartości siarki, co przedstawia tablica 8.

Tablica 8

Szybkość pow. cm/s	% SO_2 + SO_3	% SO_2	% S w wypalk.	% wyzysk. s	Współ. nadm. pow. n
17	17,0	16,2	19,7	56,5	0,6
20,4	16,8	16,1	18,6	67,0	0,7
25	—	15,6	12,8	69,8	0,9

Wyniki wskazują, że przy wzroście szybkości przepływu powietrza, polepsza się procent wyzyskania siarki, tzn. maleją straty siarki w wypalkach. Natomiast procent SO_2 w gazie odlotowym

maleje skutkiem rozcieńczenia tych gazów przez nadmiar powietrza. Przy wystarczającej ilości powietrza procent S w wypalkach jest niewielki ok. 2%. Natomiast przy współczynniku nadmiaru powietrza $n < 1$ w wypalkach musi zostać większa ilość siarki. Wyniki tablicy 7 wskazuje, że spalanie może przebiegać sprawnie przy ilości powietrza równej niemal teoretycznej, co stanowić może zasadniczą zaletę fluidyzacji.

Dla zbadania wpływu średnicy ziarna na spalanie ciągłe — przeprowadzono kilka prób przy wysokości słupa fazy fluidalnej 35 cm oraz przy szybkości powietrza większej o 20% od minimalnej, przy stałym współczynniku nadmiaru powietrza 1,25 i ziarnach od nr 60—100. Otrzymane wyniki przy tym samym stosunku ziarna do powietrza i prędkości wyższej o stały procent od minimalnej wskazują, że procent SO_2 w gazach maleje od 13,0 do 10,0% przy zmniejszeniu średnicy ziarna. Oznacza to, że wtedy gorsze są warunki przenikania masy przy drobniejszym ziarnie, podobnie jak stwierdzono²⁾, że wtedy pogarsza się również przenikanie ciepła.

Tablica 9

Ziarno nr	% wag.
20 — 40	35
40 — 60	25
60 — 80	15
80 — 100	10
100	15

Wreszcie przeprowadzono próby z mieszaną różnych ziarn o składzie przedstawionym w tablicy 9. Badanie było przeprowadzone przy różnych szybkościach i różnym zasilaniu. Temperatura procesu wynosiła 760°C , a wysokość słupa fazy fluidalnej była równa 35 cm. Otrzymano wyniki przedstawione w tablicy 10.

Wyniki przy zasilaniu 1150 g/h odpowiadają nie wystarczającej ilości powietrza, dlatego otrzymano znaczny procent siarki w wypalkach, natomiast przy zasilaniu zmniejszonym do 720 g/h a zwiększonej prędkości przepływu powietrza, stosunek powietrza do pirytu jest już zadawalający, straty w wypalkach są już dużo mniejsze, a stąd wyższy stopień wyzyskania siarki. Na zakończenie należy zaznaczyć, że ilość pyłu zbieranego w cyklonie była różna zależnie od grubości ziarna i szybkości powietrza. W przeprowadzonych doświadczeniach wahała się w granicach 5—10%.

Wnioski z badań spalania ciągłego

Otrzymane wyniki ze spalania ciągłego pozwoliły wysunąć wnioski co do wpływu ważniejszych parametrów. W pierwszym rzędzie interesuje nas wpływ temperatury spalania na przebieg procesu. Temperatura ta jest wynikiem równowagi dynamicznej między ciepłem wytwarzanym w czasie reakcji i oddawanym

Tablica 10

Pow. cm/sek.	Pow. l/min.	Zasilanie g/l	% SO ₂ + SO ₃	% SO ₂	% S w wyp.	% wyzysk. siarki	Spółcz. nadm. pow.
23,8 28,5	28,1 34	1150 720	17,8 13,6	17,1 13,3	18,9 2,4	55,0 95,0	0,63 1,22

gazom spalinowym oraz wymienianym ze ścianką. W warunkach bardzo intensywnego spalania straty te będą stosunkowo nieznaczne, stąd temperatura 'wysoka i może nawet zająć wtedy potrzeba chłodzenia kolumny z zewnątrz w celu niedopuszczenia do zbyt wysokiego wzrostu temperatury. Odgrywa tu również rolę średnica kolumny. Przy dużych średnicach powierzchnia ścian przypadająca na jednostkę objętości jest niewielka, stąd straty ciepła będą względnie mniejsze, a temperatura wyższa niż w kolumnie o małej średnicy. Przy małej bowiem średnicy wskutek wielkich strat ciepła zachodzi często potrzeba ogrzewania dodatkowego w celu zachowania wysokiej temperatury ścianek. Temperatura procesu może się wahać w określonych granicach.

Dolna granica (odpowiadająca punktowi zapłonu) wynosi 450—500°C, górna granica — około 900°. W tej temperaturze zachodzi spiekanie się ładunku, skutkiem czego fluidyzacja staje się niemożliwa. Odpowiednia izolacja lub chłodzenie a także ewentualne podgrzewanie powietrza surowego umożliwia łatwą regulację temperatury spalania w fazie fluidalnej.

Wyniki badań (tab. 4) wskazują, że suma SO₂ + SO₃ praktycznie się nie zmienia ze wzrostem temperatury, maleje natomiast udział SO₃ w tym procencie, co może być wyjaśnione niekorzystnym przesunięciem się równowagi i zmniejszeniem się własności katalitycznych Fe₂O₃. Procent siarki w wypałkach ani procent wyzyskania praktycznie nie zależą od temperatury. W przypadku gdy gazy mają być użyte do produkcji kwasu siarkowego korzystniejsze byłoby prowadzenie procesu w niższych temperaturach, co umożliwia uzyskanie pewnego procentu SO₃, a także zmniejsza zużycie aparatury. Wielką zaletą procesu fluidyzacji jest łatwość zasilania pirytem. Zwiększanie zasilania przy zachowaniu stałej prędkości liniowej powietrza umożliwia łatwe podwyższenie procentu SO₂ w gazach w dość szerokich nawet granicach w tej samej aparaturze. Stąd więc ten sam aparat może służyć do otrzymywania zarówno gazów ubogich 5—6% jak i bogatych 15%. Mamy tu nawet możliwość przy bardzo wielkim zasilaniu otrzymania bardzo skoncentrowanych gazów np. 18% kosztem niepełnego wypalenia siarki. Wypałki zaś mogłyby być użyte do wypalenia w stopniu drugim, w celu otrzymania gazów słabszych. Możliwość takiego procesu jest potwierdzona poprzednio przeprowadzonymi badaniami periodycznymi. Przy odpowiedniej konstrukcji pieca można by otrzymać w jednym aparacie dwa stężenia gazów. Regulacja tempa zasilania

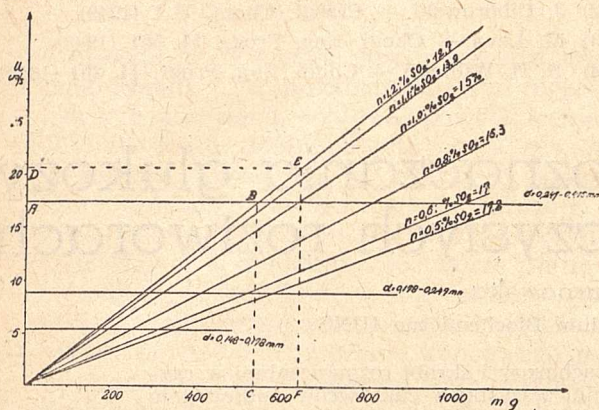
jest bardzo prosta (transporter, inżektorowanie). Maksymalna osiągnięta w tych doświadczeniach wydajność aparatu może być określona liczbą 1400 kg pirytu (40%) na godzinę i m³ objętości aparatu (fazy fluidalnej). Oczywiście przy bardzo wysokim zasilaniu wzrośnie wartość siarki w wypałkach, a więc spadnie procent wyzyskania siarki z surowca. Należy więc pracować przy pewnym optymalnym zasilaniu, dostatecznie wysokim, ale takim, przy którym procent siarki w wypałkach będzie niższy od granicznej dopuszczalnej wartości (wys. 2%). W każdym razie te optima zasilania w przeliczeniu na jednostkę czynnej objętości aparatu są tu wysokie w porównaniu z innymi metodami wypalania siarczków.

Badania wykazują dalej, że korzystniejsze jest spalanie w fazie fluidalnej większej wysokości. Rośnie czas zetknięcia między fazami, a stąd i procent siarki w gazach. Zauważmy jednak, że po osiągnięciu pewnej wysokości dalszy jej wzrost może już powodować niewielki wzrost procentu SO₂. Rośnie natomiast nadciśnienie powietrza, które musi podtrzymać w zawiesinie ten słup fazy fluidalnej. Stąd też możemy mówić o optymalnej wysokości słupa pyłu, przy której koszty dmuchania powietrza nie będą jeszcze za wysokie, zaś procent SO₂ w gazach wystarczający. Optimum to da się określić na drodze bilansu ekonomicznego.

Prędkość przepływu powietrza może być łatwo zmieniana w procesie spalania metodą fluidyzacji w określonych jednak granicach. Dolną granicą jest szybkość krytyczna potrzebna do utrzymania pirytu w stanie fluidalnym, górną będzie szybkość przy której nastąpi wywianie pyłu z aparatu. Przy małych szybkościach (niewiele wyższych od krytycznej) procent SO₂ w gazie będzie wysoki. Procent wyzyskania siarki praktycznie nie zależy od szybkości przepływu powietrza z warunkiem, że zasilanie pirytu nie będzie za wysokie, tak że współczynnik nadmiaru powietrza nie spadnie poniżej jedności. Aby otrzymać bogate gazy należy więc pracować przy szybkości przepływu powietrza niewiele wyższej od krytycznej. Zasilanie pirytu może być dostosowane do tej szybkości. Powinno być ono możliwie wysokie, ale górną granicą będzie tu ilość pirytu przypadająca stechiometrycznie na zużywane powietrze. Okazuje się bowiem, że wydajność wyzyskania siarki jest jeszcze znaczna przy współczynniku nadmiaru powietrza bliskim jedności (tab. 7).

Jeżeli natomiast jeszcze powiększyć zasilanie pirytem, należy podwyższyć również przepływ powietrza, aby stosunek powietrza do pirytu nie spadł poniżej wartości odpowiadającej mi-

nimalnemu współczynnikowi nadmiaru powietrza. Oznacza to zmianę stężenia fazy fluidalnej, co może wywołać niekiedy niekorzystne skutki.



Rys. 7

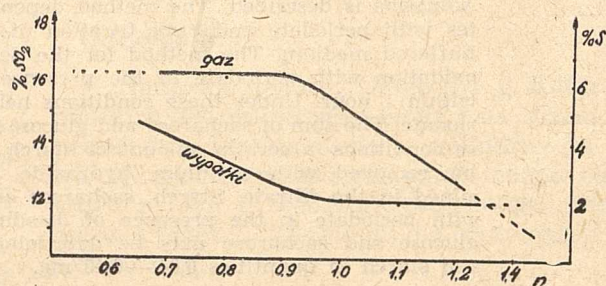
Wiąże się z tym także średnica ziarn zasilanego piritu. Ze wzrostem tej średnicy jak wiemy dolna granica szybkości (szybkość krytyczna) musi być znacznie podwyższona. W celu otrzymania bogatych gazów należy utrzymać odpowiedni stosunek piritu do powietrza, a stąd zasilanie aparatu grubym piritem musi być wysokie. Natomiast przy użyciu bardzo drobnego piritu, gdzie szybkość krytyczna jest niska, maksymalne dopuszczalne zasilanie gwarantujące dobry stopień wyzyskania siarki będzie niewielkie. Zastosowanie piritu o ziarnach grubych umożliwia zatem osiągnięcie dużej wydajności spalania (intensyfikacja procesu). Użycie grubego piritu będzie tu więc bardzo korzystne. Stanowi to zasadniczą zaletę metody fluidyzacji, która nie wymaga tak drobnego i kosztownego mielenia jak metody stosujące palniki pyłowe. Pewne ułatwienie w stosunkach między szybkością a zasilaniem, może dać wykres przedstawiony na rys. 7.

Na jednej osi oznaczone są tam prędkości liniowe powietrza U , a na drugiej — zasilanie piritu G . Następnie wykreślono tam pęk promieni z początku układu.

Każdy z tych promieni odpowiada innemu stosunkowi piritu do powietrza (innemu współczynnikowi nadmiaru powietrza n), a więc w przybliżeniu stałemu procentowi ($SO_2 + SO_3$) w gazach. Procent ten dla $n > 1$ będzie maleł przy wzroście współczynnika nadmiaru, zaś stopień wypalenia będzie praktycznie stały. Natomiast przy $n < 1$ procent ($SO_2 + SO_3$) w gazie będzie już praktycznie stały, ale przy zmniejszaniu n , maleć będzie stopień wypalania siarki, a więc wzrastać procent S w wypalankach.

Na wykresie tym wprowadzono następnie szereg linii poziomych, z których każda odpowiada prędkości krytycznej (minimalnej) dla innego ziarna. Im większe ziarno tym wyżej leży odpowiadająca mu prędkość minimalna, przy której ładunek nieruchomy przejdzie w stan fluidalny. Wykres taki pozwala łatwo

znaleźć zasilanie potrzebne dla otrzymania zadanego gazu z piritu o określonej grubości ziarn. Przypuśćmy więc, że z ziarn o średnicy $d = 0,247 - 0,416$ mm, chcemy otrzymać gaz o 12,7% ($SO_2 + SO_3$). Punkt A (rys. 7) odpowiada więc minimalnej prędkości, przy której ziarna te będą fluidyzować. Prowadzimy odciek AD do punktu przecięcia się z promieniem odpowiadającym 12,7% SO_2 . Na osi odciętych znajdujemy punkt C wskazujący minimalne zasilanie potrzebne do osiągnięcia zadanego gazu. Jeżeli dla bezpieczeństwa zwiększymy nieco szybkość do wartości wyższej od krytycznej i określoną punktem D, wtedy prowadząc linie DEF znajdziemy łatwo zasilanie piritem odpowiadające punktowi F i potrzebne do osiągnięcia zadanego gazu. Z wykresu tego możemy się dalej zorientować łatwo, jak zmieni się skład gazu, jeżeli zwiększymy zasilanie przy zachowaniu stałej szybkości gazu lub też przy dowolnej zmianie obu tych parametrów. Wykres taki nie jest zbyt dokładny, pozwala prowadzić obliczenia przybliżone, ale umożliwia orientację co do kierunku zmian w tym układzie zależnym od kilku wymienionych parametrów. Ułożony on został na podstawie otrzymanych wyników i zauważonych prawidłowości. Dodatkowy wykres (rys. 8) przedstawia również przybliżoną zależność procentu SO_2 w gazach oraz S w wypalankach w zależności od współczynnika nadmiaru powietrza. Należy zaznaczyć że przy układaniu (rys. 7, 8) założono w przybliżeniu, że cała siarka w gazach znajduje się w postaci SO_2 .



Rys. 8

Z innych cech procesu należy zaznaczyć prostotę aparatury (patrz pionowa kolumna bez części ruchomych) stanowiącą dużą zaletę fluidyzacji, a także względnie wysokie współczynniki cieplne, które umożliwiają przeponowe ogrzewanie lub chłodzenie kolumny. Z trudności, które należy przezwyciężyć przy rozwinięciu technicznym procesu, trzeba wymienić pylenie, zwłaszcza przy użyciu zbyt drobnego piritu, które powoduje tworzenie się w przewodach za cyklonem kwaśnych osadów siarczanowych. Specjalne znaczenie będzie posiadała metoda fluidyzacji w przypadku spalania materiałów ubogich w siarkę, które w pie-

cach spotykanych typów spalać się nie dają. Problemowi temu będzie poświęcona następna publikacja.

Autorzy wyrażają podziękowanie inż. Wrońskiemu Stanisławowi praktykantowi z Głównego Instytutu

Chemii Przemysłowej za cenną pomoc przy montażu aparatury i przeprowadzaniu pomiarów.

Literatura

- 1) J. Ciborowski — Przegl. Chem. 6, 164 (1948).
- 2) J. Ciborowski — Przegl. Chem. 7, 1 (1949).
- 3) M. Leva — Chem. Eng. Progr. 44, 551 (1948).
- 4) R. H. Wilhelm — Chem. Eng. Progr. 44, 201 (1948).

Nowa metoda mikrooznaczania glukozy sacharozy i skrobi w czystych roztworach

I. Reifer i K. Tarnowska

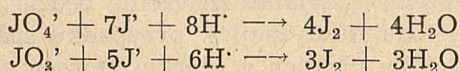
Zakład Biochemii i Laboratorium Biochemiczne IUNG.

Opisano mikrometodę oznaczania glukozy, sacharozy i skrobi rozpuszczalnej w czystych roztworach. Metoda polega na utlenianiu wszystkich cukrowców nadjodaniem i na odmiareczkowaniu w buforowym środowisku nadmiaru nadjodanu tiosiarczanem. Oznaczanie glukozy przeprowadza się przez utlenianie nadjodaniem w obecności węglanów w temperaturze 25°C. W tych warunkach sacharoza i skrobia nie reagują z nadjodaniem. Sumę sacharozy i glukozy oznacza się w środowisku kwaśnym. Ponieważ skrobia rozpuszczalna ulega wówczas częściowej hydrolizie redukując nadjodan, usuwa się ją wodorotlenkiem kadmu i w przesączu oznacza glukozę i sacharozę. Skrobia, sacharoza i glukoza utleniane są w roztworze dwusodowego fosforanu w temperaturze 100°. Według tej metody oznacza się glukozę i sacharozę w ilościach od 0,05 do 0,75 mg, a skrobię w ilościach od 0,04 do 0,4 mg.

Описан микрометод определения глюкозы, сахарозы и растворимого крахмала в чистых растворах. Метод основан на окислении всех углеводов периодатом и на титровании избытка периодата тиосульфатом в буферной среде. Определение глюкозы основано в этом случае на окислении периодатом в присутствии карбоната в температуре 25° С. В этих условиях сахароза и крахмал не реагируют с периодатом. Общее количество сахарозы и крахмала определяется в кислой среде. Так как растворимый крахмал восстанавливает периодат, подвергаясь одновременно гидролизу, его можно устранить гидроокисью кадмия и тогда в фильтрате определяется содержание глюкозы и сахарозы. В растворе динатриевого фосфата крахмал, сахароза и глюкоза окисляются в температуре 100° С. Пользуясь этим методом можно определить глюкозу и сахарозу в абсолютных количествах от 0,05 до 0,75 мг, а крахмал — в количестве от 0,04 до 0,4 мг.

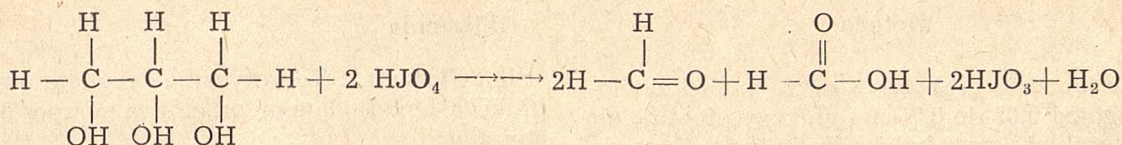
A method for the determination of glucose, saccharose and soluble starch in pure solutions is described. The method depends upon the oxidation of the carbohydrates with periodate and back titration of excess of periodate with thiosulphate in buffered medium. The method for the determination of glucose depends upon the oxidation with periodate in the presence of carbonate at a temperature of 25°C within 1 hour. Under these conditions neither starch nor saccharose react with periodate. The sum of saccharose and glucose is determined in acid medium. Under these conditions a certain amount of starch reacts with periodate. It therefore must be removed with cadmium hydroxide. Glucose plus saccharose are then determined in the filtrate. Starch, saccharose and glucose are all quantitatively oxidised with periodate in the presence of disodium phosphate. According to this method glucose and saccharose may be determined in amounts between 0,05 — 0,75 mg and starch in quantities 0,04 — 0,40 mg.

L. Malaprade (1) opracował metodę oznaczania wielowodorotlenowych alkoholi jak np. glicerolu, manitolu, sorbitolu i innych polegającą na utlenianiu alkoholi w kwaśnym roztworze przy pomocy nadjodanu potasu, który w reakcji ulega redukcji do jodanu. Niezużyty nadmiar odczynnika Malaprade odmiareczkował w kwaśnym roztworze tiosiarczanem po dodaniu jodku potasu. Ujemną cechą tej metody jest miareczkowanie obok nadjodanu również i jodanu, który w reakcji z alkoholami nie bierze udziału. Jak wiadomo w kwaśnym roztworze nadjodan i jodan ulegają redukcji do wolnego jodu.



E. Müller i O. Friedberger (2) stwierdzili już w 1902 roku, że nadjodan w obecności roztworów kwaśnych węglowodanów ulega redukcji do jodanu, a wydzielony z jodkiem potasu wolny jod odpowiada wyłącznie różnicy między JO_4' i JO_3' . Fleury i jego współpracownicy (3) udoskonaili metodę opracowaną przez Malaprade i zastosowali ją do oznaczania α -glikoli, cukrów, kwasu winowego, glukonowego i sacharowego. W temperaturze pokojowej i w roztworach słabo kwaśnych reakcja przebiega w sposób następujący:

Po zakończeniu reakcji dodaje się kwaśnego węglanu sodu i nadmiar nadjodanu redukuje małym nadmiarem arseninu, który następnie miareczkuje się mianowanym roztworem jodu w obecności skrobi.



Metoda ta stosowana jest z powodzeniem w makroanalizie. W mikroanalizie nie może jednak być stosowana, ponieważ powstające na powietrzu małe ilości obojętnych węglanów z węglanów kwaśnych wytwarzają podjodyn, który uniemożliwia ilościowe wydzielanie jodu z nadjodanu po zadaniu roztworu jodkiem potasu. Nawet w obojętnym roztworze nie można metody tej wykorzystać w mikroanalizie, ponieważ w tych warunkach wolny jod wydziela się bardzo powoli i uchwycenie końcowego punktu miareczkowania następuje duże trudności na skutek ciągłego pojawiania się niebieskiej barwy jodu ze skrobią.

Rappaport, Reifer i Weinmann (4) opracowali mikrometodę oznaczania nadjodanu w obecności jodanu, która polega na tym, że w obecności buforów octanu i kwasu octowego lub mieszaniny jedno- i dwuzasadowych soli fosforowych w pH od 4,4—6,5 nadjodan ulega szybko ilościowej redukcji do jodanu.

Obecność nawet nadmiernych ilości jodanu nie przeszkadza tu w reakcji i końcowy punkt miareczkowania uchwycić można łatwo i z wielką dokładnością (0,01 ml n/200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Autorzy wykorzystali tę metodę do mikrooznaczania glukozy w osoczu i krwi i stwierdzili, że czułość jej jest dwukrotnie większa aniżeli w popularnej metodzie Hagedorna-Jensena, ponieważ współczynnik w metodzie nadjodanowej jest prawie dwukrotnie mniejszy. Oznaczenie glukozy można przeprowadzić w zasadowym roztworze węglanu sodu lub też w kwaśnym roztworze w obecności kwasu siarkowego.

Metoda opracowana przez Rappaporta i współpracowników nie nadaje się do oznaczania glukozy i innych redukujących cukrów w materiale roślinnym, ponieważ ten ostatni zawiera prawie zawsze obok cukrów redukujących również i cukry nie redukujące, które w warunkach utleniania w kwaśnym roztworze ulegają całkowitej hydrolizie. W środowisku zasadowym i temperaturze podanej przez powyższych autorów małe ilości cukrów nie redukujących również ulegają hydrolizie i utlenieniu, co wyklucza dokładne oznaczanie cukrów redukujących. W temperaturze 25°C sacharoza natomiast nie ulega hydrolizie, a glukoza w przeciągu 1 godziny jest ilościowo utleniona. Zaznaczyć należy, że w temperaturach między 25° — 50° ilość przereagowanej sacharozy jest znikoma i nie przekracza 0,5% w czasie ogrzewania przez 20 minut. Istotnie w próbach zawierających małe ilości cukrów nie redukujących obok większych ilości glukozy, ilość zużytego nadmiaru nadjodanu jest tak mała, że leży w granicach błędów metody, który wynosi $\pm 1\%$. Natomiast w próbach, w których sacharoza znajduje się w ilościach wielokrotnie więk-

szych aniżeli glukoza, błąd w oznaczeniu cukrów redukujących wynosi od 5 — 10%. Fakt ten oczywiście uniemożliwia korzystanie z tej metody w temperaturach powyżej 25°C.

Skrobia w warunkach wyżej opisanych (temp. 25°C w roztworze węglanu sodu) nie ulega hydrolizie. Natomiast w temp. 100°C w kwaśnych i zasadowych roztworach zużywa nadjodan w mniejszym lub większym stopniu. Całkowitej hydrolizy i utleniania skrobi dokonać można w temperaturze 100°C w obecności dwuzasadowych fosforanów w czasie 20 minut.

Zasada metody: glukoza, sacharoza i skrobia rozpuszczalna ulegają w odpowiednich warunkach hydrolizie i ilościowemu utlenianiu nadjodanem. Glukozę utlenia nadjodan w temperaturze 25°C w środowisku węglanu sodu w czasie 1 godziny, glukozę i sacharozę w roztworze rozcieńczonego kwasu siarkowego w temperaturze 100°C w czasie 20 minut. Jeżeli próba zawiera skrobię rozpuszczalną, należy ją strącić wodorotlenkiem kadmu, ponieważ około 10% skrobi ulega również rozkładowi. Skrobię, sacharozę i glukozę utlenia się nadjodanem w obecności dwuzasadowego fosforanu sodu w temperaturze 100°C w czasie 15 minut. Zimne próby zobojętnia się odpowiednimi ilościami kwasów lub zasad, dodaje buforu w celu otrzymania pH około 6,0 i po dodaniu kilku kryształków jodku potasu miareczkuje się wydzielony wolny jod roztworem tiosiarczanu.

Odczynniki

1. Nadjodan potasu. Około 1,1 g KJO_4 rozpuścić w 200 ml wrzącej wody i na zimno uzupełnić destylowaną wodą w cylindrze do 1 litra. (Nadjodan potasu otrzymać można bardzo łatwo z jodu i wodorotlenku potasu metodą opisaną przez L. Vanino (5) dla otrzymania nadjodanu sodu).

2. 5% węglan sodu

3. 5% kwas octowy lodowaty

4. bufor fosforanowy: 4,2 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 1 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w wodzie i uzupełnić w cylindrze do 100 ml

5. 1 N kwas siarkowy

6. 1 N wodorotlenek sodu

7. siarczan kadmu: 26,2 g $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ + 132 ml 1 n H_2SO_4 dopełnić wodą destylowaną do 1 litra

8. 0,55 n wodorotlenek sodu

9. 20% roztwór $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

10. jodek potasu in substantia

11. n/200 tiosiarczan sodu. (Na litr roztworu dodać 6 ml 1 n NaOH i przechowywać w ciemnej butelce)

12. 0,25% roztwór skrobi rozpuszczalnej.

Metoda

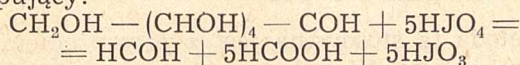
1. *Oznaczanie glukozy.* 5 ml roztworu zawierającego od 0,05 do 0,75 mg glukozy pipetuje się do szerokiej probówki Hagedorna - Jensena (przekrój 40 mm, wysokość 200 mm), odmierza dokładnie pipetą 10 ml roztworu zawierającego równe ilości 5% węglanu sodu i nadjodanu potasu. Probówki umieszczone w odpowiednim statywie wstawia się na 1 godzinę do łaźni wodnej o temperaturze 25°C. Następnie umieszcza się probówki w wodzie o temp. 10°C lub mniej, dodaje się 5 ml 5% kwasu octowego, wstrząsa, dodaje 3 ml buforu i wstrząsa ponownie, przy czym wydziela się dwutlenek węgla. Po dodaniu kilku kryształków jodku potasu (10 mg) wstawia się probówkę na około 1 minutę do zimnej wody i następnie miareczkuje wydzielony jod roztworem n/200 tiosiarczanu. Pod koniec miareczkowania dodaje się kilka kropli skrobi i z chwilą zaniku niebieskiej barwy miareczkowanie jest zakończone. Próbę ślepą oznacza się w sposób analogiczny z tym, że zamiast glukozy pipetuje się do probówki 5 ml wody destylowanej. Wygodnie jest posługiwać się mikrobiuretą o poj. 10 ml z podziałką 0,02 ml. W warunkach wyżej opisanych obecność sacharozy i skrobi nie przeszkadza w oznaczaniu glukozy.

2. *Oznaczanie sumy glukozy i sacharozy.* Do 5 ml roztworu zawierającego w sumie nie więcej aniżeli 0,750 mg i nie mniej aniżeli 0,05 mg obu cukrowców dodaje się 2 ml 1 n kwasu siarkowego i 5 ml nadjodanu potasu. Próby umieszcza się w łaźni z wrzącą wodą na okres 20 minut. Po ostudzeniu w zimnej wodzie dodaje się 2 ml 1 n wodorotlenku sodu, 3 ml buforu, kilka kryształków jodku potasu (chłodzenie w zimnej wodzie niepotrzebne) i miareczkuje jak wyżej. Jeżeli w próbie znajduje się skrobia rozpuszczalna, wtedy należy ją strącić wodorotlenkiem kadmu, ponieważ do pewnego stopnia reaguje ona z nadjodanem w wyżej opisanych warunkach. W tym celu należy odpipetować 10 ml próby, odmierzyć dokładnie pipetą 4 ml siarczanu kadmu i 2 ml 0,55 n NaOH. Po ogrzewaniu na wrzącej łaźni wodnej przez 3 minuty sączy się zimny roztwór do 25 ml kolbki miarowej, przemywa osad wodą i napełnia kolbkę do znaku. Do oznaczenia używa się 5 ml. Ślepą próbę oznacza się identycznie, z tym, że zamiast roztworu badanego używa się 10 ml wody destylowanej.

3. *Oznaczenie sumy glukozy, sacharozy i skrobi.* Do 5 ml roztworu zawierającego w sumie nie więcej niż 0,4 mg cukrowców odmierzają się pipetą 10 ml mieszaniny zawierającej równe ilości 20% dwuzasadowego fosforanu sodu i nadjodanu potasu. Próby umieszcza się w łaźni z wrzącą wodą na okres 20 minut. Po ostudzeniu w zimnej wodzie dodaje się 4 ml 5% kwasooctowego itd. jak w wypadku oznaczania sacharozy.

Obliczenie

1. *Glukoza.* Teoretycznie reakcja między glukozą i nadjodanem przebiega w sposób następujący:

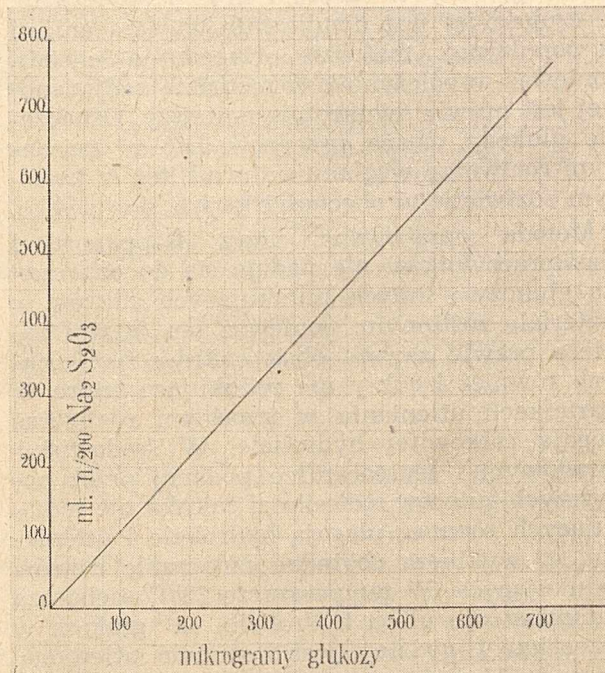


czyli 180,16 g glukozy reaguje z 1150,1 g nadjodanu potasu albo 0,100 mg glukozy.....
 $115.01/180.16 = 0,6383 \text{ mg KJO}_4$. Empirycznie stwierdzono, że 0,100 mg glukozy zużywa 1,10 ml n/200 KJO₄:

$1000 \text{ ml n/200 KJO}_4 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot 575.05 \text{ mg}$
 $1 \cdot 1 \text{ ml n/200 KJO}_4 \cdot \cdot \cdot 1 \cdot 1 \times 575.05/1000 = 0.6325 \text{ mg KJO}_4$.

Jak widać, różnice w teorii i praktyce dla 0,100 mg glukozy są w granicach błędu analizy miareczkowej. Niestety ilość zużytego nadjodanu opada nieco ze wzrostem ilości utlenionej glukozy. Tak np. 0,700 mg glukozy zużywa 7,45 ml n/200 KJO₄, co wynosi 4,284 mg KJO₄, podczas gdy teoretyczna ilość użytego nadjodanu powinna wynosić $7 \times 0,6383 = 4.468 \text{ mg}$.

Obliczenia przeprowadza się przeto najdokładniej z wykresów, które podają na osi rzędnych ilości użytych ml n/200 tiosiarczanu, a na osi odciętych bezpośrednio już ilość glukozy w mikrogramach. Od ilości użytego tiosiarczanu w próbie ślepej należy odjąć ilość odmiareczkowanego n/200 Na₂S₂O₃ w zadaniu i z wykresu 1 odczytać zawartość glukozy w mikrogramach.



Wykres 1

Ilość glukozy w zależności od ilości n/200 Na₂S₂O₃

2. *Sacharoza.* Wykres 2 podaje stosunek ml n/200 tiosiarczanu do ilości sacharozy w mikrogramach. Jeżeli próba zawiera również glukozę, należy odczytać ilość glukozy z wykresu 1, przenieść na wykres 3 i odczytać ilość ml n/200 Na₂S₂O₃, która odpowiada utlenionej

glukozy w środowisku kwaśnym, w którym oznacza się sumę glukozy i sacharozy. Odczytaną ilość ml odjąć od całej ilości tiosiarczanu użytego w kwaśnym roztworze, a pozostała różnica pozwoli z wykresu 2 odczytać ilość sacharozy w próbce. Dla ilustracji podajemy następujący przykład. Badana próba zużyła 2,45 ml n/200 tiosiarczanu w utlenianiu samej glukozy. Z wykresu 1 wynika, że ilość ta odpowiada 0,230 mg glukozy. W kwaśnym środowisku użyto 6,30 ml n/200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Z wykresu 3 odczytamy, że 0,230 mg glukozy odpowiada 2,40 ml tiosiarczanu. $6,30 - 2,40 = 3,90$ ml n/200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, co z wykresu 2 odpowiada 3,95 mg sacharozy.

Jeżeli dozwolony jest błąd w oznaczeniu do $\pm 2\%$, najwygodniej będzie korzystać ze stałych współczynników niezależnie od ilości użytego tiosiarczanu.

F glukozy = 93

F sacharozy = 100,5

F glukozy utlenionej razem z sacharozą w kwaśnym roztworze = 94,5.

W przykładzie przytoczonym powyżej:

1. $2,45 \times 93 = 0,228$ mg glukozy
2. $2,28 : 94,5 = 2,41$ ml n/200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
3. $6,30 - 2,41 = 3,89$ ml n/200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
4. $3,89 \times 100,5 = 0,391$ mg sacharozy.

Jak widać różnice między odczytem z wykresu i obliczeniem na podstawie stałych współczynników nie przekraczają 1%.

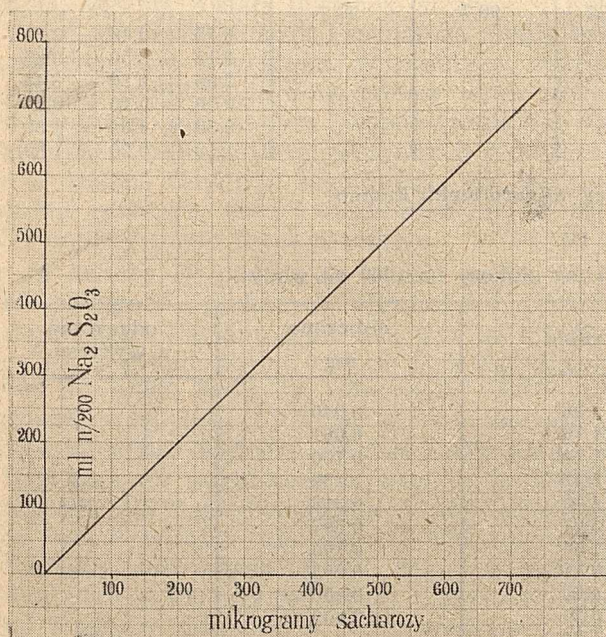
3. Obliczenie skrobi:

$$\left[(A - B) - (\text{ml glukozy z wykresu 4} + \frac{\text{mg sacharozy}}{65}) \right] \cdot 70$$

gdzie A = ml n/200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w próbce ślepej

B = ml n/200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w zadaniu

„ml glukozy z wykresu 4” oznacza ilość ml



Wykres 2

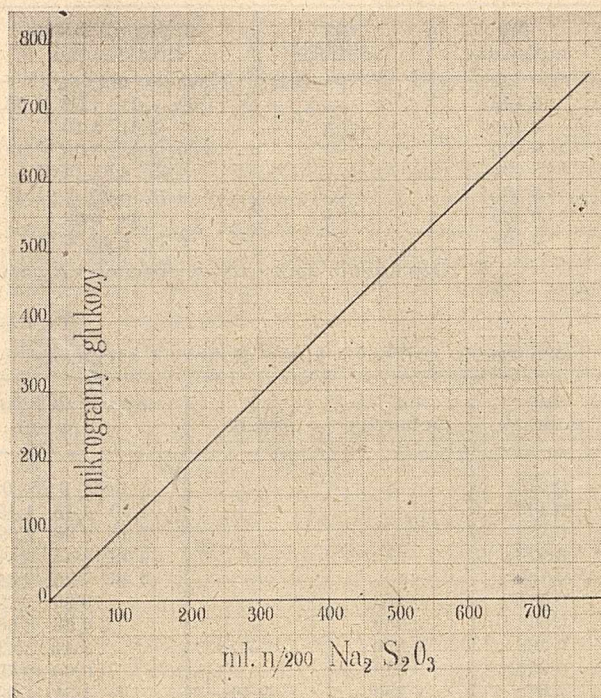
Ilość sacharozy w zależności od ilości n/200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

n/200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ z wykresu 4 dla ilości znalezionej glukozy. Wykresy podajemy poniżej.

Dokładność metody

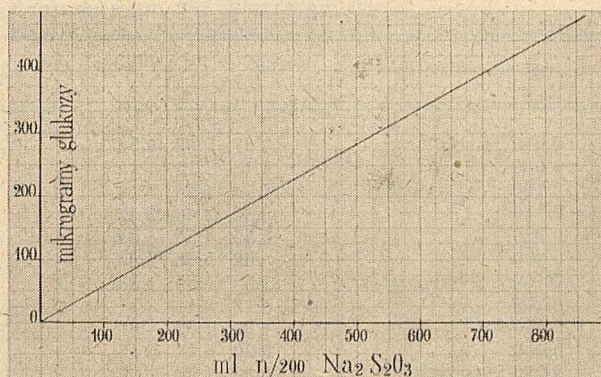
W analizie glukozy posługiwano się preparatem firmy Hoffmann-La Roche. Sacharozę i skrobię rozpuszczalną oczyszczono w laboratorium i strącano z roztworu acetonu względnie alkoholu. Do oznaczenia glukozy przygotowywano roztwory zawierające 140 mg na 1000 ml. Roztwór sacharozy zawierał 100 mg na 1000 ml, a roztwór skrobi 80 mg na 1000 ml. Roztwory zawierały kroplę toluenu i przechowywane były w lodówce. Co kilka dni sporządzano świeże roztwory wszystkich cukrowców. W tablicy I podane są wyniki oznaczenia glukozy w ilościach od 0,07—0,7 mg w czystych roztworach, jako też w obecności sacharozy i skrobi.

Jak wynika z tablicy I, opisana metoda pozwala na dokładne oznaczenie glukozy w obecności sacharozy i skrobi w granicach $\pm 1\%$,



Wykres 3

Ilość ml, którą należy odjąć od sumy ml użytych w kwaśnym roztworze w celu odczytania mikrogramów sacharozy z wykresu 2



Wykres 4

Wykres przeliczony dla glukozy w obliczeniu skrobi

Tablica I
0.140 mg glukozy w 1000 ml wody destylowanej

mg glukozy	mg sacharozy	mg skrobi	użyto n/200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w ml	średnia	F empir.	F z wykresu
0.070	—	—	0.77, 0.76, 0.78, 0.76	0.77	90.9	91,7
0.070	1.50	—	0.78, 0.74, 0.75, 0.78	0.77		
0.140	—	—	1.51, 1.52, 1.52, 1.51	1.52	92.1	92.0
0.140	1.50	—	1.54, 1.50, 1.52, 1.51	1.53		
0.140	—	1.50	1.53, 1.52, 1.51, 1.52	1.52		
0.280	—	—	3.00, 3.05, 3.03, 2.99	3.02	92.7	92.5
0.280	1.50	—	3.00, 2.99, 3.03, 3.05	3.02		
0.420	—	—	4.55, 4.54, 4.51, 4.51	4.53	92.7	93.0
0.420	1.50	—	4.56, 4.50, 4.51, 4.59	4.54		
0.560	—	—	6.01, 5.99, 5.94, 5.96	5.95	94.0	93.5
0.560	1.50	—	6.01, 6.01, 5.99, 5.97	5.99		
0.700	—	—	7.43, 7.42, 7.37, 7.40	7.40	94.6	94.0
0.700	1.50	—	7.37, 7.34, 7.43, 7.43	7.38		
0.700	—	7.5	7.43, 7.47, 7.40, 7.42	7.43		

Oznaczenie glukozy w obecności węglanu sodu w temp. = 25°. Czas = 60 minut.

Tablica II
100 mg sacharozy w 1000 ml wody destylowanej

mg sacharozy	mg skrobi	użyto ml n/200 tiosiarczanu	średnia	F empir.	F z wykresu
0.100	—	1.02, 1.01, 1.02, 1.02	1.02	98.0	99.6
0.100	7.5	2.01, 2.10	2.07		
0.300	—	3.06, 3.02, 3.05, 3.09	3.05	98.4	100.2
0.400	—	4.05, 4.04, 4.02	4.04	99.3	100.5
0.500	—	4.98, 5.00, 5.01	4.99	100.2	100.8
0.500	7.5	5.99, 6.08	6.04		
0.700	—	6.91, 6.90, 6.88	6.89	101.6	101.4

Oznaczenie sacharozy w obecności kwasu siarkowego. Temp. = 100°. Czas = 20 minut.

Tablica III
Oznaczenia glukozy i sumy glukozy i sacharozy w obecności H_2SO_4 . Temp. = 100°. Czas = 20 minut.

mg glukozy	mg *) sacharozy	mg skrobi	użyto n/200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w ml	F empir.	F z wykresu	obliczono n/200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ przy pomocy stałych F
0.070	—	—	0.77, 0.75, 0.74	93.3	93.3	
0.140	—	—	1.50, 1.48, 1.49, 1.47	93.9	94.6	
0.280	—	—	2.93, 2.96, 2.99, 2.94	94.5	95.2	
0.420	—	—	4.40, 4.43, 4.41, 4.43	95.0	95.5	
0.700	—	—	7.26, 7.23, 7.24, 7.23	96.7	97.7	
0.070	0.250	—	3.28, 3.29			0.75 + 2.49 = 3.24
0.014	0.050	—	0.68, 0.66			0.15 + 0.50 = 0.65
0.280	0.050	—	3.44, 3.43			2.96 + 0.50 = 3.46
0.056	0.010	—	0.69, 0.70			0.59 + 0.10 = 0.69
0.070	0.250	2.40	1.31, 1.30			0.30 + 1.00 = 1.30
0.280	0.050	0.300	1.41, 1.38			1.19 + 0.20 = 1.39

*) Skrobię odseparowano przed oznaczaniem przy pomocy wodorotlenku kadmu.

Tablica IV
80 mg skrobi, 100 mg sacharozy i 140 mg glukozy na 1000 ml wody

mg cukrowców	użyto ml n/200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	średnia	obliczono mg	odczytano z wykresu 4
0.040 skrobi	0.57, 0.58, 0.58	0.58	0.040	
0.080 „	1.18, 1.14, 1.15	1.16	0.081	
0.160 „	1.14, 1.15, 1.14	1.14	0.160	
0.240 „	3.40, 3.44, 3.42	3.42	0.239	
0.320 „	4.55, 4.55, 4.54	4.55	0.318	
0.400 „	5.68, 5.68, 5.65	5.67	0.397	
0.100 sacharozy	1.54, 1.54, 1.53	1.54	0.100	
0.200 „	3.12, 3.11, 3.11	3.11	0.202	
0.300 „	4.62, 4.62, 4.61	4.62	0.300	
0.400 „	6.20, 6.24, 6.16	6.20	0.403	
0.070 glukozy	1.33, 1.32, 1.30	1.32		1.33
0.140 „	2.62, 2.66, 2.64	2.64		2.60
0.280 „	5.05, 5.08, 5.03	5.05		5.05
0.420 „	7.28, 7.28, 7.27	7.28		7.42

Tablica V

Oznaczenie sumy skrobi, sacharozy i glukozy w obecności dwuzasadowego fosforanu. Temp. = 100°. Czas = 20 minut.

mg skrobi	mg sacharozy	mg glukozy	użyto ml n/200 Na ₂ S ₂ O ₃	średnia	obliczono ml. n/200 Na ₂ S ₂ O ₃
0.320	0.010	0.014	4.93, 4.93, 4.94	4.93	4.56 + 0.15 + 0.26 = 4.97
0.080	0.100	0.140	5.47, 5.47, 5.46	5.46	1.15 + 1.54 + 2.66 = 5.35
0.080	0.020	0.014	1.98, 1.99, 1.99	1.99	1.15 + 0.31 + 0.54 = 2.00
0.016	0.100	0.230	6.95, 6.96, 6.94	6.95	0.23 + 1.54 + 5.08 = 6.85

jeżeli uwzględnimy z wykresu 1 wzrost współczynnika ze wzrostem ilości utlenionej glukozy. W wypadkach kiedy dozwolony jest błąd w oznaczaniu do $\pm 2\%$, wygodniej jest korzystać ze stałego współczynnika $F = 93,0$

Tablica II zawiera analizy sacharozy w czystych roztworach i w obecności skrobi. Z tablicy tej wynika, że współczynnik dla sacharozy także rośnie z ilością utlenionego dwucukrowca, jednak podobnie jak w wypadku glukozy można przyjąć stały współczynnik $F = 100,5$, jeżeli w analizie dozwolony jest błąd w granicach $\pm 2\%$. Z tablicy tej również wynika, że skrobia ulega w dużym stopniu hydrolizie i utlenieniu nadjodanem w warunkach oznaczania sacharozy, wobec czego musi być usunięta przed analizą. W praktyce problem ten nie odgrywa żadnej roli, ponieważ w materiale roślinnym skrobia znajduje się w formie nierozpuszczalnej, ponadto w trakcie oznaczania rozpuszczalnych cukrowców ekstrakty roślinne są „odbiałczane” wodorotlenkami ciężkich metali, które między innymi strącają również skrobię. Tablica III zawiera wyniki analiz glukozy w czystych roztworach w warunkach utleniania sacharozy oraz mieszanin obu cukrowców. Poza tym w tabeli III umieszczone są wyniki analiz glukozy i sacharozy z roztworów zawierających skrobię, która została usunięta przy pomocy wodorotlenku kadmu. Jak z tablicy wynika, skrobia została ilościowo strącona z roztworu, po czym glukoza i sacharoza mogły być utlenione bez przeszkód. W praktyce można zastąpić przeliczenia z wykresów nieco mniej dokładnym ale stałym współczynnikiem dla glukozy $F = 94,5$. 10 ml wszystkich 3 cukrowców zadano Cd(OH)₂, zagotowano itd., przesączono, przemyto osad i uzupełniono do 25 ml. Do analizy użyto 5 ml przesącza.

W tablicy IV podane są wyniki analiz skrobi, sacharozy i glukozy w obecności dwufosforanu sodu i węglanu sodu. Jak wynika z tablicy IV w granicach od 0,04 do 0,40 mg skrobi, 100 ml n/200 Na₂S₂O₃ odpowiada 0,070 mg skrobi, względnie 0,100 mg skrobi odpowiada 1,44 ml n/200 Na₂S₂O₃. Analiza sacharozy w tych samych warunkach wykazuje, że współczynnik dla tego dwucukrowca jest odmienny od współczynnika dla skrobi. 100 ml n/200 Na₂S₂O₃ odpowiada 0,065 mg sacharozy, względnie 0,100 mg sacharozy odpowiada 1,54 ml Na₂S₂O₃. Glukoza w tych warunkach zachowuje się inaczej aniżeli skrobia i sacharoza, ponieważ współczynnik nadjodanu rośnie ze wzrostem ilości utlenionej glukozy. Z tego po-

wodu w przeliczeniu mg glukozy na ml n/200 Na₂S₂O₃ należy wyniki odczytać z wykresu IV.

W końcu w tabeli V przedstawione są wyniki oznaczenia sumy skrobi, sacharozy i glukozy. Jak wynika z tablicy, oznaczenia przebiegają łatwo i zgodnie z analizami w tablicy IV. W analizie sumy cukrowców należy jedynie przestrzegać, aby ilość ogólna wszystkich cukrowców nie przekraczała sumy 0,400 mg przy czym stosunek ilości poszczególnych cukrowców w analizie może oczywiście być dowolny.

Dyskusja

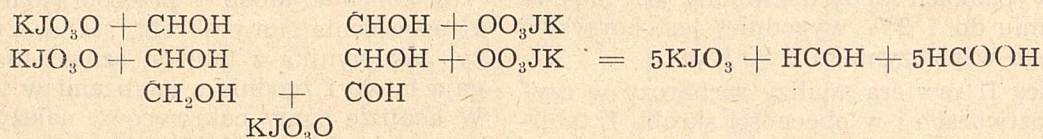
Opisana metoda zezwala na ilościowe oznaczenie glukozy, sacharozy i skrobi w czystych roztworach z dokładnością w granicach $\pm 1\%$. Utlenienie glukozy, które przeprowadza się w temperaturze 25°, a więc w warunkach bardzo łagodnych, jest reakcją specyficzną dla związków zawierających grupy hydroksylowe przyległe do atomów węgla (alfa-glikole). Za wyjątkiem jednocukrowców, redukujących dwucukrowców i wielowodorotlenowych alkoholi inne związki w tych warunkach z nadjodanem nie reagują. Rappaport i Reifer (6) wykazali, że w odbiałczonych przesączach osocza i krwi można dokładnie oznaczyć glukozę w kwaśnym roztworze i że inne nie strącone związki w przesączu nie ulegają utlenieniu nadjodanem. Wyniki metody nadjodanowej zgodne są w zupełności z wynikami powszechnie używanej zmodyfikowanej przez Fujita Akiji i Danzo Iwatake metody Hagedorna-Jensena (7). Pracując nad materiałem, który nie zawiera dwucukrowców, Rappaport i Reifer nie zwrócili uwagi na to, że w tych warunkach również sacharoza ulega ilościowemu utlenieniu. Porównawcze analizy wyżej opisaną metodą z metodami klasycznymi w materiale roślinnym opisane będą w następnej pracy.

Dokładne ilościowe oznaczenie skrobi jest problemem do tej pory niezupełnie rozwiązanym. W wyniku hydrolizy w kwaśnych roztworach ulegają rozkładowi również i inne związki, które następnie reagują ze środkami utleniającymi w oznaczaniu redukujących cukrowców. Hydroliza enzymatyczna również nie daje jednoznacznych wyników, ponieważ preparaty diastatyczne różnią się między sobą w zależności od surowca, z którego są przygotowane i wykazują wyraźne rozbieżności w ich działaniu na skrobię. Diastaza otrzymana ze słoju hydrolizuje obok skrobi również hemicelulozy. Hydroliza kwasem solnym trwa 2 i pół godziny a w metodzie hydrolizy diastatycznej połączo-

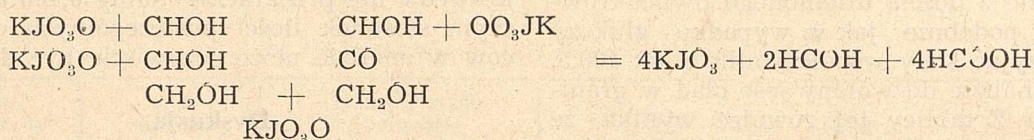
nej z hydrolizą kwasową należy dodatkowo ogrzewać roztwór z enzymem w temperaturze 50° przez dalszą godzinę.

Poza tym wyniki analiz metodą kwasnej hydrolizy są od 3 do 4% wyższe aniżeli wyniki otrzymane po hydrolizie diastazą. Jeżeli analizowany materiał roślinny zawiera mało skrobi i dużo pentozanów, wtedy wyniki analiz po hydrolizie kwasem mogą być 10 a nawet 20 razy za wysokie.

W metodzie wyżej opisanej pentozany nie przeszkadzają w oznaczaniu skrobi, ponieważ



Reakcja na aldozy



Reakcja na ketozy

ta ostatnia rozpuszcza się łatwo w zimnych roztworach kwasu solnego i może w ten sposób być oddzielona od nierozpuszczalnych pentozanów. Po zobojętnieniu roztworu oznacza się rozpuszczalną skrobię razem z jedno- i dwucukrowcami przy pomocy nadjodanu w obecności dwuzasadowego fosforanu. Hydroliza i utlenianie wszystkich rozpuszczalnych cukrowców odbywa się przy tym ilościowo w temperaturze 100° w czasie 20 minut. Analiza jest więc kilkakrotnie przyspieszona i usunięte są trudności metody kwasowej hydrolizy.

Mimo długotrwałych starań i cierpliwej pracy nie zdołano ustalić takich warunków oznaczania glukozy i sacharozy, w których obecna skrobia nie brałaby udziału w reakcji z nadjodanem. Zmienne ale względnie duże ilości skrobi reagują z nadjodanem w środowisku obojętnym lub zasadowym, najmniej skrobi ulega utlenieniu w roztworach kwaśnych. Jeżeli analizowana próba zawiera więcej aniżeli 10-krotną ilość skrobi w odniesieniu do jedno- i dwucukrowców, wtedy ilość zużytego nadjodanu jest wystarczająco duża, aby w zupełności uniemożliwić interpretację uzyskanych wyników. Skrobię należy przeto usunąć wodorotlenkiem kadmu i w przesączu oznaczyć sumę glukozy i sacharozy.

Wyżej opisana metoda pozwala na przeprowadzenie pełnej analizy skrobi w czystych roztworach w czasie nie przekraczającym 30 minut.

Ujemną stroną metody jest konieczność korzystania z wykresów, jeżeli wymagana jest dokładność w granicach $\pm 1\%$. Ilość nadjodanu użytego w utlenieniu nie jest wprost proporcjonalna do ilości cukrowców w próbce. W ilościach od 0,075 do 0,75 mg glukozy współczynnik wzrasta do około 4% wraz ze wzro-

stem ilości cukrowców. Jeżeli natomiast w analizie dopuszczalny jest błąd do $\pm 2\%$, wtedy można korzystać ze stałego współczynnika w obliczeniu wyników, przy czym oczywiście współczynniki będą różne dla różnych cukrowców.

Rappaport i Reifer (8) wykazali, że dla wielowodorotlenowych alkoholi i aldoz ilość użytych w reakcji cząsteczek nadjodanu = $n-1$, gdzie n odpowiada ilości atomów węgla w reagującym alkoholu lub cukrowcu. Np. aldoheksom odpowiada $6-1=5$ cząsteczek nadjo-

danu. W ketozach natomiast liczba cząsteczkowa nadjodanu wynosi $n-2$. Różnice te można wytłumaczyć, uwzględniając budowę aldoz i ketoz, nadjodan bowiem utlenia grupy CH_2OH do aldehydu mrówkowego, natomiast grupy $=\text{CHOH}$ do kwasu mrówkowego. Grupa ketonowa $=\text{CO}$ nie ulega utlenieniu nadjodanem i z jedną cząsteczką wody tworzy cząsteczkę kwasu mrówkowego.

Na podstawie powyższej zależności między aldozami lub ketozami i nadjodanem można z łatwością obliczyć teoretyczny współczynnik określający stosunek między ilością użytego tiosiarczanu a ilością cukrowców w zadaniu.

$$1000 \text{ ml } n \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{\text{Ciężar cząsteczkowy cukrowca}}{2 \times \text{ilość moli KJO}_4}$$

$$1 \text{ ml } n/200 \quad ,, \quad \frac{\text{ciężar cząsteczkowy cukrowca}}{2 \times \text{ilość moli KJO}_4 \times 1000 \times 200}$$

$$\text{dla aldoz: (glukoza)} \cdot \frac{180 \times 16}{2 \times 5 \times 200000} = 0.09$$

$$\text{dla ketoz: (fruktoza)} \cdot \frac{180 \times 16}{2 \times 4 \times 200000} = 0.1125$$

1 ml $n/200$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odpowiada 0,09 mg glukozy, względnie 0,1125 mg fruktozy.

Rappaport i Reifer wykazali, że empiryczny współczynnik dla aldoz wynosi 0,0945, a dla ketoz 0,114.

Pomijając małe odchylenia w praktyce od współczynnika, który nieco rośnie ze wzrostem ilości utlenionych cukrowców, w niniejszej pracy potwierdziliśmy spostrzeżenia Rappaporta i Reifera a mianowicie, że współczynnik dla glukozy wynosi 0,0945. Jak wynika z wykresu 2 współczynnik empiryczny dla sacharozy wynosi 0,101 i pokrywa się w zupełności z wymaganiami teorii: $0,09 (\text{glukoza}) + 0,1125 (\text{fruktoza}) = 0,2025: 2 = 0,1013$.

Współczynniki w roztworach zasadowych (kwaśny węglan sodu) są różne dla skrobi, sacharozy i glukozy. Najmniej nadjodanu zużywa skrobia a najwięcej glukoza. Najprawdopodobniej aldehyd mrówkowy i kwas mrówkowy ulegają dalszemu utlenieniu i na każdą cząsteczkę utlenionej glukozy przypadają dalsze 3 a na cząsteczkę sacharozy — 2,75 cząsteczki nadjodanu. Ilościowe oznaczenia aldehydu i kwasu mrówkowego oraz kwasu szczawowego i dwutlenku węgla wyjaśnia prawdopodobnie charakter reakcji w roztworach obojętnych i zasadowych i równocześnie przyczynią się do wyjaśnienia nierozwiązanych jeszcze zagadnień struktury wielocukrowców.

Literatura

1. L. Malaprade, Bull. Soc. Chim. **69**, 325 (1926) i I. M. Kolthoff, „Die Massanalyse“ II Berlin 1931, str. 413 i 491.
2. Mueller i Friedberger, Ber Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2655 (1902).
3. Fleury i Lange Compt. rend. **195**, 1935 (1932) i J. pharm. chim. **17** 196, 313; 409 (1933).
4. Rappaport, Reifer i Weinmann, Mikr. Acta **I/3** 290 (1937).
5. L. Vanino, Handbuch der praep. Chemie **I** 332 (1925).
6. Rappaport i Reifer, Klin. Woch. **40** 11392 (1937).
7. Fuiiti Akiji i Danzo Iwatake, Bioch. Z. **242** 43 (1932).
8. Rappaport i Reifer, Mikr. Acta **II/4**, 273 (1937).

Nowa metoda oznaczania witaminy B₁₂ z Lactobacillus Lactis Dorner

J. Bogucka, J. Iwanowska, H. Kąkol

Dział Chemiczno-Farmaceutyczny Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie
(Doniesienie tymczasowe)

W ciągu ostatnich trzech lat wielu badaczy opracowywało mikrobiologiczne oznaczanie witaminy B₁₂. Ogłoszone prace wskazują, że oznaczania nefelometryczne i acydymetryczne nie dają wyników zadawalających. Lepsze i dokładniejsze wyniki otrzymano mierząc strefy wzrostu mikroorganizmu powstające na płycie Petriego po dodaniu czynnika wzrostowego do wgłębień w podłożu zaszczerpiionym Lactobacillus Lactis Dorner.

W pracy niniejszej początkowo próbowano oznaczać witaminę B₁₂ acydymetrycznie, nie otrzymano jednak zgodnych wyników, wobec czego zastosowano technikę odmienną od wyżej przytoczonej, a zbliżoną do używanej przy mianowaniu penicyliny wprowadzając dwie modyfikacje a mianowicie:

1. barwienie podłoża w celu lepszego uwiocznienia stref wzrostowych,

2. cylinderki szklane zamiast metalowych.

Użycie cylinderków szklanych o większej średnicy pozwoliło otrzymać strefy wzrostowe większe i wyraźniejsze od stref otrzymywanych przy stosowaniu cylinderków metalowych.

Przy uwzględnieniu wspomnianych modyfikacji w doświadczeniach używano następujących pożywek i posługiwano się następującą techniką.

Pożywki

A. Pożywka pasażowa: mleko odtłuszczone 1.000 ml sok pomidorowy o pH = 6,5 100 ml ekstrakt drożdżowy z 5 g drożdży piekarskich.

B. Pożywka płynna tzw. hodowlana wg. Cuthbertsona.

C. Pożywka stała agarowa: pożywka ta składa się z pożywki płynnej (pożywka hodowlana bez witaminy B₁₂) z dodatkiem 2% lub 1% względnie 1,5% agaru.

Wszystkie trzy pożywki agarowe barwiono karmelem.

Pożywkę zawierającą 2% agaru używano jako dolną warstwę podłoża. Pożywkę z 1%-owym agarem do której przed wylaniem na płytkę dodawano 0,13%-owego roztworu kwasu askorbinowego ((1 ml na 100 ml pożywki) używano jako warstwę górną.

Do pożywki z 1,5%-owym agarem dodawano również 0,13%-owy roztwór kwasu askorbinowego (1 ml na 100 ml pożywki) i używano ją jako jednolite podłoże.

Przygotowanie szczepu

Szczep Lactobacillus Lactis Dorner z 24-o godzinnej pożywki pasażowej przenoszono w ilości 1 ml do 10 ml pożywki hodowlanej. Po 18 godzinach 1 ml zawiesiny bakteryjnej dodawano ponownie do 10 ml pożywki hodowlanej. Po upływie następnych 18 godzin zawiesinę bakteryjną odwirowywano w ciągu 15 minut przy 3.500 obrotach. Płyn dekantowano i odwirowany szczep przemywano dwukrotnie roztworem soli fizjologicznej. Przemyty szczep zawieszano w 2-ch ml roztworu soli fizjologicznej. 1 ml tej zawiesiny dodawano do 100 ml pożywki stałej z 1%-owym agarem lub do 100 ml pożywki stałej z 1,5%-owym agarem.

Przygotowanie płytek

Używano płytek Petriego o średnicy 14 cm i wysokości 2 cm.

Na płytki wylewano:

- 1) po 46 ml pożywki stałej z 2%-owym agarem a po 30 minutach na ten agar wylewano po 10 ml pożywki stałej z 1%-owym agarem.

Płytki pozostawiano na 30 minut dla skrzepnięcia agaru i ostygnięcia płytek.

- 2) albo też po 30 ml pożywki stałej 1,5%-owym agarem, pozostawiając płytki również na przeciąg 30 minut.

Po upływie tego czasu na powierzchni agaru ustawiano cylinderki szklane, umieszczając na płytce po 8 cylinderków o średnicy 14 mm albo po 12 cylinderków o średnicy 7 mm.

Wszystkie cylinderki posiadały dolny brzeg ścięty od strony wewnętrznej pod kątem około 20° i dokładnie oszlifowany.

Po upływie 30 minut dodawano:

- 1) przy użyciu cylinderków o średnicy 14 mm: do 4 cylinderków po 1 ml roztworów standartowych o różnych stężeniach, a do pozostałych 4 również po 1 ml roztworu badanego w różnych rozcieńczeniach.
- 2) przy użyciu cylinderków o średnicy 7 mm: do 4 cylinderków po 0,3 ml roztworów standartowych, a do pozostałych 8 po 0,3 ml roztworów badanych.

W pierwszym przypadku wykonywano 4 równoległe oznaczenia na 4 płytkach, w drugim doświadczenie przeprowadzano na 2 płytkach.

Stężenie witaminy B_{12} w roztworach standartowych wynosiło: 0,025; 0,05; 0,1 i $0,2 \mu g$ w 1 ml. Preparat badany rozcieńczano do stężenia witaminy B_{12} analogicznego do stężenia roztworu standartowego.

Pomiaru średnicy stref wzrostowych dokonywano po upływie 18—24 godzin. Stwierdzono, że wielkość średnicy strefy wzrostowej jest wprost proporcjonalna do logarytmu stężenia witaminy B_{12} .

Stosując opisany sposób postępowania opracowano:

1. oznaczanie witaminy B_{12} w czystych preparatach ampułkowych,
2. oznaczanie witaminy B_{12} w ekstraktach wątrobowych, przy czym zaobserwowano, że fenol dodawany do ekstraktów wątrobowych w celach aseptycznych nie wpływa hamująco na tworzenie się stref wzrostowych.

Dla porównania wyników otrzymanych z *Lactobacillus Lactis* Dorner przeprowadzono doświadczenia ze szczepem *Lactobacillus Leichmanii* 313 z tymi samymi preparatami. W doświadczeniach używano tych samych pożywek: płynnej i agarowej co dla *Lactobacillus Lactis* Dorner. Stwierdzono, że przy badaniu niektórych ekstraktów wątrobowych użycie *Lactobacillus Leichmanii* jest korzystniejsze.

Literatura

1. Caswell, Koditschek, Hendlin J. Biol. Chem. **180**, 125 (1949).
2. Cuthbertson J. Biol. **44**, V. (1949).
3. T. Korzybski W. Kuryłowicz. Metody badania penicyliny. Warszawa, 1949 r.
4. Cuthbertson Pegler Lloyd Analyst **76**, 133, (1951).

Zagadnienie płynnych nawozów azotowych w oświetleniu ekonomicznym*)

T. Stobiecki

Podano wstępny projekt zastosowania w praktyce rolniczej w Polsce sztucznego płynnego nawozu azotowego jako uzupełnienia nawozów stałych. Przeanalizowano w formie przybliżonej nakłady i korzyści z tym związane. Zwrócono uwagę na najważniejsze czynności konieczne dla realizacji nawożenia płynnego.

Описан вступительный проект применения в польской сельскохозяйственной практике искусственных жидких азотных удобрений, как дополнение к твердым удобрениям. Проанализированы связанные с этим приблизительные расходы и прибыли. Рассмотрены важнейшие необходимые операции связанные с реализацией проекта употребления жидких удобрений.

A preliminary scheme of introduction of liquid nitrogenous fertilisers, as supplementary to solid fertilisers into Polish agriculture has been given. Approximate costs and advantages of this scheme have been analysed. The attention is drawn to the principal operations necessary to realise liquid fertilisation.

W s t ę p

Oddawanie przez przemysł azotowy azotu na cele nawozowe w postaci amoniaku i roztworów związków azotowych datuje się od kilku lat. Poważna część tego amoniaku używana jest do amonifikacji superfosfatu. W Związku Radzieckim sprawa jest podobno przedmiotem badań. Zagadnienie uznawane jest za interesujące. Nie inaczej przedstawia się ten problem w innych krajach europejskich. We Francji i Czechosłowacji dokonano prób chemiczno-rolniczych z dodatnimi rezultatami. Czy próby takie były czynione w innych krajach i czy płynne nawozy azotowe zostały tam zastosowane w praktyce rolniczej chociażby na małą skalę — informacji narazie nie udało się uzyskać; raczej należy są-

dzić, że nie, w dostępnych statystykach sprzedaży nie dostrzeżono bowiem pozycji, które by na to wskazywały. Azot dostarczany w postaci płynnej, szczególnie amoniakalnej, jest znacznie tańszy od azotu dostarczonego w innych formach. Koszta inwestycji są niższe. Fakty te uzasadniają atrakcyjność form płynnych dla krajowej gospodarki. Rolnictwo nasze konsumuje coraz więcej azotu z dalszą poważną tendencją zwykłą w Planie 6-letnim. Zagadnienie celowości wprowadzenia nowych asortymentów nawozów azotowych było awizowane w naszym chemicznym piśmiennictwie fachowym^{1,2,3,4}). Zainicjowane zostały również przed

*) Streszczenie referatu wygł. w dn. 8.II.51 na Konferencji w S.G.G.W. w Warszawie.

kilku laty stosowne badania chemiczno - rolnicze^{5,6,7}). Dzięki nim wiedza nasza w tym zakresie posunęła się silnie naprzód i zagadnienie dojrzało do rozstrzygnięć zarówno przemysłowych jak i rolniczych w sensie wprowadzenia form płynnych do praktyki rolniczej. Pewne zagadnienia wymagają jeszcze opracowania, niemniej jednak zasadnicze decyzje powinny zapisać jak najszybciej z uwagi na obecną fazę realizacji inwestycji w produkcji azotu głównie w trzeciej fabryce związków azotowych i z uwagi na konieczność wcześniejszego zaplanowania inwestycji pomocniczych. — Celem niniejszego artykułu jest wstępne naświetlenie ekonomicznej strony zagadnienia w oparciu o określone założenia technologiczne oraz przewidywany bilans nakładów i oszczędności.

Rodzaje płynnych nawozów azotowych i ich celowość

Przez płynne nawozy azotowe w szerszym pojęciu tego słowa rozumiemy asortyment płynnych produktów azotowych dostarczany przez kluczowe fabryki związków azotowych z przeznaczeniem na cele nawożenia. Składają się na niego zarówno gotowe nawozy sztuczne jak i surowce, które w innych zakładach produkcyjnych posłużą do wyrobu nawozów mieszanych stałych, a może i w dalszej przyszłości płynnych. Przemysł planujący całokształt sztucznej produkcji azotu interesuje się oczywiście w swych pracach asortymentem w tym szerszym pojęciu. W krajowych warunkach obecnych oraz wytyczonych Planem 6-letnim na asortyment ten składają się następujące produkty: woda amoniakalna, amoniak skroplony, roztwory wodne saletry amonowej, wapniowej oraz mocznika, roztwór wodny amoniaku i azotanu amonowego, roztwór wodny amoniaku i mocznika, roztwory azotanu amonu i mocznika w płynnym amoniaku. Celowość ewentualnego zastosowania zarówno z punktu widzenia technologicznego jak i chemiczno - rolniczego kształtuje się dla poszczególnych produktów odmiennie. Zastosowanie wody amoniakalnej i amoniaku skroplonego zbadane zostało w tym stopniu, iż skuteczność ich działania w praktyce rolniczej nie budzi wątpliwości. Amonifikowanie superfosfatu w sensie nieznacznego dodatku amoniaku znajduje się już w stadium realizacji. Amonifikowanie silniejsze jest narazie sprawą otwartą. Amonifikowanie torfu jest w stadium interesujących badań technologicznych i chemiczno - rolniczych^{8,9,10}). Roztwór wodny amoniaku i mocznika jest produktem, którego wartość użytkowa nie budzi wątpliwości jakkolwiek wymaga zbadania. Pod względem technologicznym i kalkulacyjnym produkt ten jest bardzo korzystny. Odpada kosztowna i niewygodna faza krystalizacji mocznika. Odpada mocznik jako nawóz stały, która to forma z powodu higroskopijności budzi pewne wątpliwości. Dzięki korzystnemu układowi prężności par produkt będzie mógł w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia zawierać w postaci roz-

tworu ok. 30% azotu. (eksperymentalnie wyprodukowany w Chorzowie). Zawartość azotu można jeszcze podwyższyć przez zastosowanie go w postaci zawiesiny drobno krystalicznego mocznika*). Zaznaczyć w końcu należy, że wprowadzenie mocznika jako nawozu umożliwi przez obniżenie kosztu przy masowej produkcji rozwój wytwórczości artykułów technicznych opartych na nim oraz eksport mocznika. Inne z wymienionych produktów płynnych zasługują na zbadanie chemiczno - rolnicze oraz **szczegółowe i wszechstronne przekalkulowanie celowości ewentualnego zastosowania**. Amoniak skroplony jest niewątpliwie produktem najlepiej kalkulującym się i w dalszej przyszłości znajdzie prawdopodobnie również u nas zastosowanie w rolnictwie. Wysiłki niezbędne dla wprowadzenia nawozów płynnych w praktyce należy skoncentrować narazie na dwu produktach: przede wszystkim na wodzie amoniakalnej 24—25%-owej (ok 20% N) — następnie na roztworze wodnym amoniaku i mocznika (ok. 30% N). Wniosek taki wypływa ze skoordynowania założeń chemiczno - rolniczych, technologicznych i kalkulacyjnych. — Woda amoniakalna jest od dawna dostępna. W roku 1952 będziemy już dysponowali w zakładach azotowych nadwyżkami amoniaku; z chwilą zaś uruchomienia w r. 1953 pierwszego stadium produkcji trzeciej fabryki związków azotowych będziemy mieli do dyspozycji dalsze bardzo poważne jego ilości. Mocznik w skali technicznej będziemy mieć nieco później. Wprowadzenie jednak obu wymienionych produktów wymaga już obecnie, o czym już wspomniano na wstępie, szybkiego rozpoczęcia stosowanych prac przygotowawczych od strony konsumpcji.

Istnieje szereg momentów uzasadniających celowość stosowania nawozów płynnych. Najważniejszym z nich jest niższy koszt własny azotu w stosunku do nawozów stałych. Na podstawie kalkulacji krajowych oraz danych z literatury można przyjąć, iż koszt azotu w amoniaku wynosi ok. 60% kosztu azotu w saletraku. Koszt azotu w moczniku w roztworze będzie w mniejszym wprowdźcie stopniu ale również poważnie niższy od kosztów azotu w moczniku stałym. Dalsze korzyści są następujące: obniżka kosztów inwestycyjnych w nowych fabrykach azotowych połączona z oszczędnością zużycia deficytowych surowców jak np. stal kwasoodporna, oszczędność na opakowaniu papierowym, niższe koszty eksploatacji przy ekspedycji, w transporcie, u dystrybutora i u konsumenta. Produkty płynne pozwolą bowiem na wyższy stopień zmechanizowania prostymi stosunkowo środkami, co stanowi moment szczególnie ważny w naszych warunkach. Zapewniają one możliwość łatwiejszego dostosowania form płynnych do transportu wodnego, możli-

*) Jak np. w produkcie wprowadzonym na rynek pod nazwą Urea - Amonia - Liqueur o łącznej zawartości 45% N, w tym 30% w formie amoniakalnej i 15% w formie mocznikowej.

wość wykorzystania poważnego parku cysternowego, beczkowego oraz zbiornikowego na inne cele gospodarcze w razie potrzeby; możliwość wykorzystania amoniaku zaraz po uruchomieniu nowych syntez nawet w wypadku, jeżeli syntezy te wyprzedzą dalsze oddziały przetwórcze.

Program realizacji

Dla zorientowania się w ekonomicznej stronie zagadnienia przyjęto orientacyjnie następujące cyfry zużycia azotu w postaci płynnej poczynawszy od r. 1952 — ok. 1.500 t, ok. 5.000 t, ok. 10.000 t, ok. 20.000 t, ok. 35.000 t. Opierając się na cyfrze końcowej zestawiono program wstępny celem zorientowania się w skali nakładów i oszczędności oraz zakresu dodatkowych inwestycji związanych z magazynowaniem i transportem. — 35.000 t azotu przypadające na r. 1956 będzie mogło być dostarczone w postaci wody amoniakalnej (22.000 t N) oraz w postaci wodnego roztworu amoniaku i mocznika (13.000 t N) tzn. łącznie w postaci amoniaku 28.500 t. N i 6.500 t N w postaci mocznika. Stanowi to w zaokrągleniu masę towarową 153.000 t rocznie, czyli przy 330 dniach produkcji w roku 463 t na dobę. Proponowana ilość azotu w postaci płynnej będzie mogła być zużyta przez Państwowe Gospodarstwa Rolne oraz Spółdzielnie Produkcyjne jako najbardziej predestynowane do wprowadzenia u siebie nowoczesnego zmechanizowanego nawożenia płynami. Ilość ta będzie prawdopodobnie stanowić ok. 15% całego azotu jakie otrzyma rolnictwo w r. 1956 (w tym 2,8% stanowi forma amidowa, reszta amoniakalna). Nie spowoduje ona zakłócenia w stosunkach ilościowych poszczególnych form azotu, ponieważ w roku tym już po włączeniu gatunków płynnych w proponowanych ilościach formy półsaletrzana (saletrzak i saletra amonowa) oraz saletrzana (saletra wapniowa) stanowić będą ponad 60% całego azotu. W roku gospodarczym 49/50 produkcja krajowa i import stanowiły zaledwie 35,5%.

Realizacja nakreślonego programu wymaga odpowiedniego dostosowania programu inwestycyjnego ze strony producenta oraz dostosowania się dystrybucji i konsumentów. Zmiany i inwestycje dodatkowe uzależnione są w swych szczegółach od ostatecznej ilości azotu, jaki dostarczony będzie w postaci płynnej oraz od jego definitywnych asortymentów. Podane zostaną najważniejsze cyfry z tego zakresu dostosowane do naszkicowanego programu wstępnego. Zmiany u producenta będą polegać na stosownym zmniejszeniu instalacji kwasu azotowego, zmniejszeniu instalacji do produkcji azotanu amonowego, stosownych zmian instalacji mocznikowej i in. Zmiany te dają oszczędności finansowe i materiałowe poważnego rzędu. Ograniczeniu ulegną magazyny na formy stałe, dobudowane zostaną zbiorniki. Dystrybucja będzie musiała dysponować poważnym parkiem cysternowym oraz zbiornikami terenowymi, konsumenci odpowiednimi siewnikami oraz

beczkowozami, prowizorycznie beczkami. Zbiorniki nie mogą być traktowane jako inwestycja całkowicie dodatkowa, ponieważ stan i wielkość magazynów terenowych są niewystarczające i przy zainstalowaniu zbiorników zmniejszy się odpowiednio rozbudowa magazynów na nawozy stałe. Zmiany u konsumenta dotyczą przede wszystkim techniki pracy. Siewników nie należy traktować jako inwestycji całkowicie dodatkowych, ponieważ ich park równolegle z przewidzianym wielkim wzrostem konsumpcji nawozów musi i tak ulec znacznemu powiększeniu. Dodatkowe inwestycje na zbiorniki a szczególnie na środki transportowe mają charakter poważny nie tyle w sensie finansowym ile wykonawczym. Być może, iż inwestycje te nie będą mogły być zrealizowane przez przemysł krajowy w pełni, a tylko częściowo. Może trzeba będzie częściowo oprzeć się na imporcie, względnie cały program przesunąć w czasie. Trudności materiałowe nie powinny być jednak przyczyną zaniechania jak najszybszego wprowadzenia w pewnym zakresie postaci płynnych.

Dla programu powyższego obliczono, iż potrzeba będzie 463 cystern 15-tonowych (przy założeniu średniego obiegu 15 dni, bez uwzględnienia możliwości transportu wodnego) dla przewiezienia masy towarowej z fabryk do zbiorników konsygnacyjnych w terenie. Zbiorniki te umieszczone będą w 280 ośrodkach wysoko produkcyjnych. W każdym z tych ośrodków zainstalowane zostaną przy bocznicach kolejowej 2 nowoczesne żelazne zbiorniki kuliste, jeden o pojemności ok. 400 m³ na wodę amoniakalną, drugi — ok. 150 m³ dla roztworu wodnego amoniaku i mocznika. Przyjęto, iż wysiew będzie odbywał się wiosną przedsięwzięcie przez okres 4 tygodni. Każdy punkt konsygnacyjny będzie dysponował masą towarową ok. 550 ton (125 ton N tj. 1/280-ta masy rocznej). Będzie to pełna zawartość zbiorników, która nagromadziła się w ciągu roku regularnych dostaw plus masa towarowa bieżącej produkcji dosyłana z fabryk w okresie wysiewu tj. okresie opróżniania zbiorników. Dla uproszczenia przyjęto, iż 1 punkt konsygnacyjny będzie obsługiwał teren w promieniu 5 km oraz, że powierzchnia tego terenu użytkowana rolniczo będzie stanowić 68% powierzchni geometrycznej czyli odsetek ogólnej powierzchni ziem użytkowanych rolniczo w stosunku do powierzchni kraju. Przy takim założeniu punkt konsygnacyjny będzie musiał obsługiwać 5.330 ha, co stanowi dawkę 23,5 kg/ha. Założono, iż dla wysiewu tej ilości na jeden punkt konsygnacyjny potrzebny będzie jeden 4-tonowy beczkowóz motorowy zaopatrzonej w pompę mechaniczną względnie kompresor, który odbywać będzie po 5 kursów dziennie przez okres 4 tygodni. Razem potrzeba będzie 280 beczkowozów, przy czym w pierwszych fazach realizacji nawożenia płynnego będą mogły być użyte do tego celu beczki żelazne o pojemności ok. 200 l. W rekapitulacji przytoczonych danych technika realizacji

wstępnego planu obrotu nawozami płynnymi byłaby następująca: fabryka ekspediuje swą całą produkcję w ciągu całego roku w miarę jej narastania (zbiorniki buforowe fabryczne będą miały pojemność równą 15-dniowej produkcji); towar wychodzi z fabryki cysternami wprost do zbiorników terenowych albo poprzez cysternowce kursujące na głównych drogach wodnych; teren magazynuje 11-miesięczną produkcję; w okresie konsumpcji towar poprzez opróżnianie w tym czasie zbiorniki przepływa do bezpośredniego użycia.

Względy fizjograficzne i agrotechniczne spowodują stosowne modyfikacje nakreślonego programu wstępnego. Masa towarowa a wraz z nią ilość zbiorników terenowych oraz środków transportowych zmniejszy się, jeżeli rolnictwo zdecyduje się na odbiór części amoniaku w postaci amonifikowanego superfosfatu lub jeżeli okaże się celowa amonifikacja torfu i zostanie zrealizowana na skalę techniczną. W wyniku szczegółowej analizy ilość składów konsygnacyjnych może ulec zmniejszeniu lub powiększeniu przy czym mogą okazać się celowe różna ich wielkość i dostosowanie ich zasięgu w poszczególnych wypadkach do lokalnych potrzeb glebowych, planów produkcyjnych i warunków drogowych. Przyjęto, iż każdy punkt konsygnacyjny będzie posiadał oba gatunki nawozów w stosunku odpowiadającym produkcji; być może jednak, iż zalecenia chemiczno-rolnicze spowodują może częściowo inne jeszcze rozwiązania. W wyniku szczegółowego zbadania zagadnienia transportu u konsumenta modyfikacji ulec może wycena zapotrzebowania na beczkowsy. — Szczegółowe zbadanie przez specjalistów poszczególnych dziedzin wszystkich elementów zagadnienia złoży się na ostateczny plan techniczny całej akcji. Bilans tego planu nie będzie jednak prawdopodobnie w sposób zasadniczy odbiegać od bilansu finansowego i materiałowego programu wstępnego i tym samym program ten spełni swoje zadanie pierwszej cyfrowej orientacji o skali i ważności zagadnienia.

Nakłady i oszczędności

W tabeli zestawiono nakłady i oszczędności związane z naszkicowanym programem.

Poszczególne pozycje tabeli zostały obliczone na podstawie cen bieżących i kalkulacji wynikowych; przy pozycjach oznaczonych „około” — na podstawie cen przybliżonych względnie danych szacunkowych. W nakładach przyjęto szacunkowo tylko 50% kosztów zbiorników,

ponieważ jak już wspomniano, jest to tylko częściowo inwestycja dodatkowa. Nie uwzględniono trudnych do wyszacowania korzyści powstałych ze zwolnienia części własnych środków transportowych na skutek zainstalowania beczkowsów motorowych. Nie uwzględniono w nakładach pozycji siewników z powodu trudności uzyskania cyfr choćby orientacyjnych oraz ponieważ będzie to również inwestycja tylko częściowo dodatkowa. Oszczędność na koszcie własnym azotu obliczono wychodząc z założenia, iż w wypadku niezrealizowania produkcji nawozów płynnych cały azot amoniakalny (28.500 ton) zostanie najprawdopodobniej przerobiony na saletrzak. Koszt dodatkowy w wypadku ewentualnego wyprodukowania tego saletrzaku zamiast amoniaku stanowi równowartość uzyskanej oszczędności. Nie uwzględniono niewątpliwych korzyści finansowych uzyskanych na moczniku przez zastosowanie go w formie płynnej z powodu braku ścisłych danych kalkulacyjnych. Jak już wspomniano przy moczniku główne korzyści leżą jednak w innej płaszczyźnie. Nie uwzględniono oszczędności, jakie wynikają z eliminacji kwasu azotowego jako półproduktu, przy wytwarzaniu którego powstają straty tlenków azotu. Podkreślić należy, iż przy opakowaniu papierowym ważniejszą może od oszczędności finansowej jest oszczędność materiałowa. W pozycji oszczędności nie uwzględniono korzyści na obniżce robocizny przy załadunku, transporcie i u konsumentów. Zwolnienie sił roboczych na wszystkich trzech wymienionych szczeblach ma jednakowo doniosłe znaczenie. Przyjęto ostrożnie jedynie zużycie przedsięwzięcia w okresie wiosennym w ciągu czterech tygodni. Okres ten jednak niewątpliwie będzie dłuższy, co łącznie z ewent. częściowym zastosowaniem pogłównym wpłynie na zmniejszenie pojemności zbiorników. Podobny wpływ wywoła również zastosowanie form płynnych pod rzepak w lecie, co nie zostało uwzględnione w obliczeniach. Oszczędność może również wzrosnąć, jeżeli ulegnie podwyższeniu procentowy udział formy amoniakalnej lub jeżeli uda się wprowadzić amoniakat o wyższej zawartości azotu od proponowanego. Ilość cystern będzie mogła być mniejsza przy uruchomieniu transportu wodnego, który będzie ekonomiczniejszy w eksploatacji, a prawdopodobnie również i w inwestycjach. Zaznaczyć należy, iż główne trudności, jakie wystąpiły przy próbach uruchomienia transportu wodnego dla nawozów stałych, nie będą miały miejsca przy formach

Nakłady	tys. zł.	Oszczędności	tys. zł.
463 cystern (po 15 t.)	23.150	na inwestycjach fabrycznych	ok. 10.000
280 zbiorników (po 400 m ³) 50% kosztów	ok. 12.600	na koszcie własnym azotu za rok produkcji	37.500
280 zbiorników (po 150 m ³) 50% kosztów	ok. 7.000	na opakowaniu za rok prod. (elimin. worków)	2.800
280 beczkowsów (po 4 t.)	ok. 19.600		
Razem	62.350	Razem	50.300

płynnych. Istotnym dla tego zagadnienia jest fakt, iż np. 50% masy towarowej nawozów azotowych dostarczanych w sezonie wiosennym 51 roku Państwowym Gospodarstwem Rolnym stanowią dostawy do okręgów znajdujących się przy szlakach wodnych. — Zaznaczyć należy, iż w oszczędnościach na inwestycjach fabrycznych mieści się zmniejszenie importu stali kwasoodpornej, co stanowi oszczędność dewizową. Ewentualne zmiany w programie realizacji, które awizowano w poprzednim ustępie, mogą wpłynąć również na zaniżenie lub podwyższenie poszczególnych pozycji obu stron bilansu. Reasumując powyższe stwierdzić należy, iż chwilowy brak możliwości gruntownego przeanalizowania niektórych fragmentów zagadnienia względnie chwilowa ich płynność spowodują po usunięciu tych przeszkód korektę naszkicowanego bilansu najprawdopodobniej w sensie wzrostu nakładów i tym samym przedłużenie okresu amortyzacji. Nawet jednak gdyby okazało się, że okres ten przedłuży się znacznie, to na podstawie cyfr posiadanych i dokonanej już analizy wstępnej wynika niezbicie wielka korzyść gospodarcza, jaką da wprowadzenie nawozów płynnych.

Wnioski końcowe

Rozważanie omawianego problemu od strony ekonomicznej prowadzi do tego samego wniosku, co wyniki wykonanych dotychczas badań chemiczno - rolniczych, iż płynne formy nawozów azotowych stanowią korzystną innowację sztucznego nawożenia i do jej realizacji należy jak najszybciej przystąpić. Konieczne jest kolektywne przeprowadzenie szczegółowej analizy wszystkich aspektów agrotechnicznych i ekonomicznych. Równolegle przystąpić należy do prac przygotowawczych związanych z realizacją. Szczególnie szybko powinny być prowadzone prace związane z realizacją programu małego przypadającego na r. 52 i 53, przy czym na pierwszy plan wysuwa się zagadnienie zaopatrzenia rolnictwa w odpowiednią ilość specjalnych siewników. Jeżeli wyprodukowanie w kraju pierwszej partii siewników okaże się niemożliwe, należałoby rozpatrzyć możliwość zaopatrzenia w drodze importu. Do wyników szczegółowej analizy i decyzji na nich opartej trzeba będzie dostosować wszelkie plany zabiegające się z zagadnieniem. Wszystkie prace chemiczno - rolnicze i studia techniczno - ekonomiczne, jakich wymaga problematyka, winny być prowadzone w jak najszerszym zakresie. Badania chemiczno - rolnicze i technologiczne powinny być prowadzone również nad tymi gatunkami nawozów płynnych, których produkcja chwilowo pozostała na dalszym planie. Byłoby bardzo celowe zebranie większej ilości danych o stanie, w jakim znajdują się omawiane zagadnienia zagranicą.

Zmiany nowatorskie sięgające dość głęboko w istniejące przyzwyczajenia budzą zazwyczaj

zrozumiałą nieufność, szczególnie jeżeli mają charakter pionierski nie tylko w skali krajowej, co właśnie można powiedzieć o nawozach płynnych. Nasz przemysł azotowy i rolnictwo znajdują się jednak w tym wypadku w korzystniejszym położeniu od wielu innych dziedzin. Pewne istotne okoliczności zdecydowanie osłabiają istniejące obawy i uzasadniają podjętą inicjatywę. Najważniejsze z nich są:

1. poważna rola naszego kraju jako producenta rolniczego;
2. konieczność wprowadzenia nowoczesnych ekonomicznych, zmechanizowanych metod w technice rolniczej jako integralnie związanych z całym postępem rolnictwa;
3. wyjątkowo wysoki poziom nauki chemii rolnej i gleboznawstwa w Polsce;
4. wyjątkowo wysoki poziom naszego przemysłu azotowego, który dał technice azotowej pionierskie prace i rozwiązania konstrukcyjne.

W referacie nie rozwijano argumentacji technologicznych ograniczając się jedynie do konkluzji. Przy ich zestawieniu korzystano z cennych wskazówek Profesorów: Inż. W. Bobrownickiego, Dr E. Błasiaka, Dr S. Pawlikowskiego oraz Inż. L. Sobolewskiego, Dyr. Inż. K. Leidlera i Inż. W. Łukasiewicza.

Literatura:

1. W. Bobrownicki i T. Stobiecki — „Przegląd Chemiczny“ 29 (VI) 174, (1948)
2. T. Stobiecki — „Przemysł Chemiczny“ 28 (V) 138 (1949)
3. „Nawozy płynne“ Wiadomości Rynku Chemicznego (1948) 6,
4. „Chemia dla rolnictwa“ Wiadomości Rynku Chemicznego (1949) 10,
5. T. Lityński i współpr. Komunikaty w Sprawozdaniach PAU (1949) Nr 8, (1950) Nr 9
6. T. Lityński, J. Sołtys i A. Zembaczyński: „O głównym nawożeniu buraków pastewnych“ Prace rolniczo - leśne P. A. U. Nr 51 (1950)
7. Praca zbiorowa pod red. Prof. Dr M. Górskiego Roczniki Nauk Roln. i Leśnych (1951)
8. Prof. Dr A. Maksimow „Zastosowanie torfu w rolnictwie“ Nakł. P.W.R. i L.
9. Prof. Dr A. Maksimow i Z. Grudziński „Sorbcja amoniaku gazowego i jonu amonowego przez torfy“ Roczn. Gleboznawstwa T. I. 1950 „Torfy amonifikowane“ (w druku)
10. Prof. Dr S. Pawlikowski „Badania nad amonifikacją torfu“ (w druku)

Prace z dziedziny chemii opublikowane w latach 1876-1939 w czasopiśmie „Kosmos” wydawanym przez Polskie Towarzystwo Przyrodników im. Kopernika

zestawił

M. Kamiński

Polskie Towarzystwo Przyrodników im. Kopernika powstało w r. 1874. Zostało ono zorganizowane przez grupę osób reprezentujących szeroki wachlarz nauk przyrodniczych od botaniki i zoologii przez geografie, geologie, mineralogie do chemii i fizyki.

W rok później a mianowicie 8 listopada 1875 roku zapadła na posiedzeniu zarządu decyzja wydawania własnego organu pt. „Kosmos”, a na pierwszego redaktora naczelnego powołano wybitnego chemika Bronisława Radziszewskiego.

Wymieniony profesor kierował czasopismem z krótką przerwą w latach 1889—1891 aż do r. 1909. Nie był on jedynym chemikiem na stanowisku redaktora „Kosmosu”, bo piastował je również później przez kilka lat Stanisław Tołłoczko.

Współpraca chemików w wydawaniu czasopisma „Kosmos” jest zrozumiała, jeśli się zważy, że brali oni bardzo żywy udział w całej działalności Polskiego Towarzystwa Przyrodników im. Kopernika. Wyraziło się to między innymi również w zorganizowaniu w r. 1894 w ramach wymienionego towarzystwa odrębnej sekcji chemicznej z przewodniczącym Prof. Br. Radziszewskim, zastępcą przewodniczącego Prof. Br. Pawlewskim i sekretarzem Dr M. Kowalskim.

Pierwszy tom „Kosmosu” ukazał się w roku 1876. Obejmował on różne działy, które zresztą w następnych latach często były zmieniane, mianowicie: rozprawy naukowe, kronikę naukową, kronikę towarzystw naukowych, sprawozdania z literatury zagranicznej i krajowej, streszczenia referatów wygłaszanych na posiedzeniach Towarzystwa im. Kopernika itd. Przez pewien okres czasu w „Kosmosie” umieszczana była poza tym kronika naftowa, w ramach której poza informacjami natury ogólnej, były również drukowane krótkie artykuły naukowe, często z dziedziny wówczas aktualnej chemii i technologii nafty.

Kosmos ukazywał się we Lwowie aż do roku 1939 i do tego czasu zostało wydanych 64 jego tomów (roczników). Ostatni tom z tego okresu (64-ty) na skutek wybuchu wojny obejmuje jedynie dwa zeszyty i to wyłącznie serii B.

Istotą czasopisma „Kosmos” były przede wszystkim rozprawy naukowe, które jednak zwłaszcza w pierwszym okresie istnienia pisma obejmowały nie tylko prace oryginalne, ale rów-

nież artykuły przeglądowe o ujęciu syntetycznym. Dopiero w r. 1927 nastąpił ścisły rozdział prac nadsyłanych do teki redaktorskiej i „Kosmos” zaczął się ukazywać w dwóch seriach, z których seria A obejmowała wyłącznie rozprawy naukowe oryginalne, natomiast seria B była poświęcona przeglądowi zagadnień naukowych.

W „Kosmosie” nie brak było rozpraw i artykułów z dziedziny chemii, w kronice naukowej referowane były liczne prace chemiczne, zaś na posiedzeniach Towarzystwa im. Kopernika wygłaszane były często odczyty z tej dziedziny wiedzy przyrodniczej.

Artykuły ogłaszali autorzy z różnych dzielnic kraju, rzecz zrozumiała jednak, że z racji siedziby „Kosmosu” we Lwowie najsilniej reprezentowany był ośrodek lwowski. Często jednak ogłaszane były również wyniki badań chemicznych z innych ośrodków zarówno krajowych, jak zagranicznych. „Kosmos” dawał również możliwości publikowania artykułów wielu skromnym, często mało znanym badaczom, szeroko po prowincji zamieszkałym. Był on więc pismem, które odegrało ważną rolę w rozwoju polskiej myśli przyrodniczej, a w tym również i chemicznej.

Spośród dalekich ośrodków, z których napływały prace i artykuły chemiczne wymienimy kilka. W r. 1885 ogłoszona została drukiem praca Rasińskiego „O cząstkowej destylacji w strumieniu pary wodnej”, nadesłana z pracowni chemicznej słynnego Mendelejewa z ówczesnego Petersburga. Zannotować możemy następnie artykuły z roku 1876 Boguskiego i Kajandera, datowane z petersburskiego laboratorium uniwersyteckiego, które być może również należy odnieść do pracowni Mendelejewa. Wróblewski nadsyłał swoje prace do Kosmosu ze Strassburga, Marchlewski z Zurychu i Manchesteru, Kowalski z Berna Szwajcarskiego, Zawidzki z Lipska, Fischer i Miłoszewski z Rygi, Bielecki z Paryża, Świętosławski z Kijowa itd. W r. 1910 ogłoszona została w Kosmosie praca Mirosława Kernbauma pt. „O rozkładzie wody pod wpływem β — promieni radu i promieni nadfioletowych”, wykonana w pracowni Marii Skłodowskiej-Curie, w fakultecie nauk ścisłych Sorbony w Paryżu.

Z innych badaczy niewymienionych powyżej, którzy często prace swoje drukowali w „Kosmosie” podać należy nazwiska chemików: Br. Lachowicza, Br. Pawlewskiego, Br. Radziszewskie-

go, R. Załozieckiego, St. Niementowskiego, L. Brunera, St. Tołłoczki. Sporadycznie publikowali w „Kosmosie” poza tym W. Syniewski, St. Bądziński, K. Dziewoński, J. Zawadzki, S. Opolski, M. Centnerszwer, T. Miłobędzki, W. Lampe, E. Sucharda itd. Spośród wybitnych fizyków wymienimy tutaj poza wspomnianymi wyżej Zygmunt Wroblewski i J. Kowalskim, Wł. Natanson, M. Smoluchowski, A. Witkowski itd.

Do roku 1908 prace w „Kosmosie” ogłaszane były wyłącznie w języku polskim. Od tego roku wprowadzona została zasada, umieszczania również streszczeń w języku obcym: angielskim, francuskim lub niemieckim.

Po r. 1918 sytuacja w „Kosmosie” uległa zmianie. Powstały specjalne czasopisma chemiczne, które siłą faktu odciążyły „Kosmos” i od tego czasu datuje się zmniejszenie ukazywania się w tym piśmie prac chemicznych.

Poniżej zestawiamy prace i artykuły z wszystkich dziedzin chemii, które ukazały się w „Kosmosie” do roku 1939. Wydaje się to celowe, chociażby z tego względu, że po zniszczeniach wojennych kompletami tego pisma dysponują jedynie wyjątkowo nasze biblioteki. W zestawieniu poniższym czytelnik znajdzie poza chemią również szereg prac z dziedziny fizyki i innych nauk, ale jedynie takich, które mogą naszym zdaniem szczególnie zainteresować czytelnika-chemika. W pewnych przypadkach ściśle rozgraniczenie prac chemicznych od innych nauk nie było możliwe lub wysoce utrudnione. Jeśli więc jakaś praca została pominięta lub umieszczona niesłusznie, niech przyczyna wyżej podana będzie wytłumaczeniem autora zestawiającego poniższy spis. Tytuły prac podane zostały w spisie z zachowaniem ówczesnej pisowni. Tomy (roczniki) „Kosmosu”, w których brak rozpraw czy artykułów chemicznych, zostały w spisie pominięte.

T. 1. r. 1876.

1. Boguski J. J. O szybkości z jaką zachodzą przemiany chemiczne, str. 528—549 i 575—587.
2. Boguski J. J. i Kajander M. O wpływie wagi cząstki kwasów na wielkość współczynnika szybkości przemian chemicznych, str. 587—590.

T. 2. r. 1877.

1. Bandrowski E. T. O kwasie aetylenowym, str. 140—142.
2. Dunin-Wasowicz M. O wodzie ozonowej wyrobianej podług metody p. dra Lendora w Berlinie, str. 424—435.

T. 3. r. 1878.

1. Wroblewski Z. O ilości stałej rozchodzenia się bezwodnika kwasu węglowego w czystej wodzie, str. 301—309.

T. 4. r. 1879.

1. Lachowicz Br. O zależności punktu wrzenia od budowy drobinowej węglowodorów tłuszczowych, str. 397—414 i 432—443.
2. Dunin-Wasowicz M. Kilka słów o Verrykena metodzie do wyśledzenia trucizn metalicznych

przy toksykologiczno-chemicznych poszukiwaniach, str. 443—449.

T. 5. r. 1880.

1. Lachowicz Br. Kilka uwag nad wpływem budowy drobinowej na ciężar gatunkowy związków tłuszczowych, str. 87—92.

T. 6. r. 1881.

1. Lachowicz Br. O wpływie rozczynników i temperatury na optyczną gatunkową skręcalność połączeń organicznych, str. 387—397.

T. 7. r. 1882.

1. Nawratil A. Chemiczno-techniczne rozbiory galicyjskich olejów skalnych, str. 120—127 i 375—385.
2. Pawlewski Br. O krytycznych temperaturach płynów, str. 1—19.

3. Pawlewski Br. O stałości trójmetrylo-karabinolu, str. 401—404.

4. Pawlewski Br. Zastosowanie temperatur krytycznych do analitycznych celów, str. 130—131 i 303—322.

T. 8. r. 1883.

1. Pawlewski Br. O oznaczeniu gęstości pary, str. 93—99.

T. 9. r. 1884.

1. Ciastoń A. Rozkład nafty w czasie destylacji, str. 546—547.
2. Lachowicz Br. Indygo, jego własności i sposoby otrzymywania, str. 140—150 i 205—216.
3. Onufrowicz A. O wyrobie barwników z nafty bałuckiej, str. 216—222.
4. Onufrowicz A. O fabrykacji olejów smarowych z nafty, str. 372—376.
5. Pawlewski Br. Kilka uwag o nafcie galicyjskiej, str. 25—32.
6. Pawlewski Br. Oznaczenie chloru, bromu, jodu w mieszaninach, str. 71—74.
7. Pawlewski Br. Dalsze uwagi nad handlowymi naftami galicyjskimi, str. 538—546.
8. Radziszewski Br. O ozonie, str. 44—49.
9. Redlich L. Porównanie produktów destylacji ropy naftowej na wolnym ogniu i z parami wodnymi, str. 391—393.

T. 10. r. 1885.

1. Krzyżanowski K. O galicyjskim oleju skalnym, str. 281—300, 336—343 i 417—436.
2. Natanson E. i Wł. Badania nad dysocjacją dwutlenku azotu, str. 128—136 i 151—167.
3. Pawlewski Br. Nafta kłęczańska, str. 323—332.
4. Pawlewski Br. O zmianie wagi przy gotowaniu kartofli, str. 471—472.
5. Pawlewski Br. Notatki z laboratorium technologii chemicznej szkoły politechnicznej we Lwowie, str. 85—89.
6. Rasiński F. O. O cząstkowej destylacji w strumieniu pary wodnej, str. 259—261.

T. 11. r. 1886.

1. Krzyżanowski K. J. Przyczynek do oznaczenia wartości nafty za pomocą destylacji, str. 741—745.
2. Krzyżanowski K. J. Porównanie punktu zapalności nafty z punktem zapłnienia przyrządu Abela, str. 745—746.
3. Natanson W. i E. Dalsze badania nad dysocjacją dwutlenku azotu, str. 309—326.
4. Radziszewski Br. O charakterystyce reakcji chemicznych w roślinach i zwierzętach, str. 430—431.

5. Silberstein H. Synteza alkaloidów, str. 58—69, 213—221, 300—307, 406—419 i 478—529.
 6. Szul L. O otrzymywaniu sadzy z ciężkich olejów naft galicyjskich, str. 419—426.
 7. Wispek P. O technicznym zastosowaniu odpadków naftowych, str. 327—357.
 8. Załoziecki R. Kwestia olefinów w nafcie galicyjskiej, str. 403—406.
T. 12. r. 1887.
 1. Natanson E. O oziębianiu się dwutlenku węgla towarzyszącem rozprężaniu się tego gazu, str. 415—436.
 2. Załoziecki R. O odbarwnikach i odbarwianiu wosku ziemnego, str. 225—259.
 3. Załoziecki R. Uwagi nad otrzymywaniem cerezyn z ozokerytu za pomocą kwasu siarkowego, str. 259—266.
T. 13. r. 1888.
 1. Boguski J. J. Próba wyrugowania wpływu zmiany objętości naczyń w oznaczeniach ściśliwości cieczy, str. 243—247.
 2. Dłuski J. Piwa lwowskie, str. 16—23.
 3. Filemonowicz J. Kwestia naftenów, str. 29—34.
 4. Filemonowicz J. Ulepszenie destylacji, str. 34.
 5. Mejro A. O wpływie rocieńczenia i zanieczyszczenia kwasu siarkowego na odbarwiania nafty, str. 232—243.
 6. Rucker J. Zasady kuminilowe, str. 347—353.
 7. Schramm J. O przedstawieniach atomów w drobinach, str. 209—221.
T. 14. r. 1889.
 1. Boguski J. J. O zmianach oporu elektrycznego czterotlenku azotu pod wpływem temperatury, str. 134—140.
 2. Lachowicz Br. O powinowactwie chemicznem i istocie wartościowości, str. 32—47.
 3. Pawlewski Br. O steatycie galicyjskim, str. 347—350.
T. 15. r. 1890.
 1. Bandrowski Fr. i Seńkowski M. O przeróbce mazi ponafkowej na wazelinę, str. 447—463.
 2. Niementowski St. O niektórych nitrowanych diazamidozwiązkach, str. 155—160.
 3. Niementowski St. i Różański Br. Synteza kwasu izatowego, str. 146—154.
 4. Pawlewski Br. O ozokerycie truskawieckim, str. 48—58.
 5. Pawlewski Br. Notatka o nafcie galicyjskiej, str. 161—163.
 6. Pawlewski Br. Analiza wody towarzyszącej ropie, str. 513—514.
T. 16. r. 1891.
 1. Lunge G. i Marchlewski L. P. Ciężary właściwe kwasów solnych różnych koncentracji, str. 193—199.
 2. Syniewski W. Maż jako materiał opałowy, str. 305—363.
T. 18. r. 1893.
 1. Kowalski J. Teoria dysocjacyjna elektrolitów i jej znaczenie dla chemii teoretycznej, str. 155—166.
 2. Kozłowski Wł. M. Pierwotna synteza białka w roślinach, str. 167—179 i 211—219.
 3. Krusenstern K. Zasady systematyki pierwiastków chemicznych, str. 103—118.
 4. Pawlewski Br. O kwasie chlorooctowym, str. 50.
 5. Pawlewski Br. O termicznych właściwościach produktów naftowych, str. 229—231.
 6. Polezieniusz F. E. Syntezy cukrów, str. 349—381.
 7. Załoziecki R. Badania atmosfery gazowej kopalni wosku ziemnego, str. 275—283.
T. 19. r. 1894.
 1. Estreicher T. O niezmienności ciężarów atomowych w połączeniach chemicznych, str. 260—270.
 2. Pietrzycki A. O nowym sposobie oznaczania wilgoci ciał stałych, tudzież cieczy hygroskopijnych, str. 402—431.
 3. Pawlewski Br. O budowie benzolu, wedle pracy J. W. Brühla, str. 354—363.
 4. Polzeniusz F. E. Barwniki organiczne, str. 94—116 i 289—331.
T. 20. r. 1895.
 1. Klecki W. Rozwój i zadania współczesnej mikrobiologii chemicznej, str. 23—59.
 2. Polzeniusz F. E. Acetylen, str. 166—172.
 3. Syniewski W. O ciepłe parowania niektórych frakcyj ropy z Kleczan, str. 532—535.
- Poniżej zestawiamy referaty ogłoszone w T 20-tym Kosmosu, a przedstawione na sekcji chemicznej i farmaceutycznej VII Zjazdu lekarzy i przyrodników polskich:
4. Bądryński St. O zmianach w składzie substancji mineralnej mleka równoległe do anormalności w czynnościach gruczołów mlecznych, str. 433—437.
 5. Bruner L. O ciepłe topliwości niektórych związków organicznych, str. 394—395.
 6. Jaworowski A. Porównanie wartości niektórych związków aromatycznych jako odczynników na miedź, str. 444—446.
 7. Jaworowski A. i Szredzińska R. Przyczynek do nauki o dochodzeniu alkaloidów przy pomocy aldehydów i ketonów, str. 446—447.
 8. Kłossowski Z. W sprawie badań i przyrządzania wód mineralnych sztucznych, str. 413—419.
 9. Kowalski M. i Niementowski St. Przyczynek do znajomości kimuryny, str. 398.
 10. Kowalski M. i Niementowski St. O amidynach kwasów antranilowych, str. 399.
 11. Lachowicz Br. O działaniu zasad anilinowych na zbenzoinę, str. 396.
 12. Lachowicz Br. O działaniu zasad organicznych na anidy kwasowe, str. 396—397.
 13. Łagodziński K. i Hardine D. O syntezie dwuosynaphtakrydonu, str. 381—383.
 14. Łagodziński K. O β — antrachinonie, str. 384.
 15. Marchlewski L. W sprawie budowy glukozy, maltozy i mączki, str. 419—429.
 16. Niementowski St. i Orzechowski B. Synteza związków chinolinowych z kwasu antranilowego i tłuszczowych aldehydów, str. 397—398.
 17. Niementowski St. Syntezy związków chinazolinowych, str. 399—401.
 18. Niementowski St. O nowym typie ciał akridynowych, str. 400—401.
 19. Nowiński B. Ferrum carbonicum saccharatum, str. 440—444.
 20. Pawlewski Br. O rozpuszczalności pewnych ciał organicznych, str. 410—412.

21. Pawlewski Br. O redukcji dwunitrodwuazoamidobenzolów, str. 412—413.
22. Radziewanowski K. Przyczynę do znajomości działania chlorku glinowego, str. 389—394.
23. Tołłoczko St. O utlenianiu mentenu, str. 407—408.
24. Tuleja J. O produktach kondensacji hydrazobenzolów i benzydiny z kwasami organicznymi, str. 401—407.
25. Załoziecki R. O nienasyconych węglowodorach w nafcie, str. 430—432.
26. Zawalkiewicz Z. Nowa metoda piknometrycznego oznaczania gęstości tłuszczów miękkich, str. 437—439.
27. Znatowicz Br. O świetle gazowo-żarowym własnego pomysłu, str. 439—440.
T. 21. r. 1896.
1. Bruner L. Przechłodzenie i przesycenie, str. 95—107.
2. Wróblewski A. Kontrola chemiczna produktów spożywczych w kantonie Berneńskim w Szwajcarii, str. 27—43.
3. Załoziecki R. O zmienności gazowych nienasyconych węglowodorów, str. 543—553.
T. 22. r. 1897.
1. Bruner L. Elektrochemia ciał organicznych, str. 290—296.
T. 24. r. 1899.
1. Huppenthal K. O wzbogacaniu się ziemi w azot atmosferyczny i o alinicie, str. 444—472.
2. Lachowicz Br. O zawisłości punktów wrzenia izomerycznych połączeń organicznych od budowy ich drobin i ściślej związku tego stosunku z innymi własnościami fizycznymi, str. 473—527.
3. Niemczycki St. O jednostce ciężarów atomowych, str. 344—349.
4. Zawidzki J. O przewodnictwie elektrolitycznym kilku sinków złożonych, str. 596—597.
5. Zawidzki J. O solach rodo-aminkobaltowych, str. 598—599.
T. 25. r. 1900.
1. Bandrowski E. Chemia powietrza, str. 535—551.
2. Dziewoński K. Sprawozdanie z porównawczego rozbioru kilku rop galicyjskich, str. 477—483.
3. Estreichier T. O nowo odkrytych składnikach atmosfery, str. 552—567.
4. Niemczycki St. Polonium i Radium, str. 174—182.
5. Witkowski A. O cieplem powietrza, str. 568—577.
T. 27. r. 1902.
1. Gruchała J. O związku między punktami topienia a wrzenia w homologicznych szeregach węglowodorów, str. 508—511.
T. 28. r. 1903.
1. Sieradzki Wł. O hemolizynach, cytotozynach, precypitynach i innych pokrewnych substancjach, oraz o znaczeniu ich dla biologii, str. 269—288.
T. 30 r. 1905.
1. Godlewski T. O budowie i rozpadaniu się atomów, str. 421—442.
2. Sławiński K. O budowie produktów otrzymanych przez działanie kwasu podchlorawego na kamfen, str. 493—528.
3. Tarczyński S. Studium nad kondensacją kwasu benzilowego z dwuatomowymi fenolami, str. 169—200.
T. 31. r. 1906.
1. Tołłoczko St. Rzut oka na powstanie i rozwój elektrochemii współczesnej, str. 131—147.
T. 32. r. 1907.
1. Horthyński F. Znaczenie kosmiczne radu, str. 51—61.
2. Morozewicz J. Przyczynki do znajomości węgla wapniowego, str. 487—495.
3. Morozewicz J. Próba racjonalnego słownictwa glinokrzemianów, str. 496—499.
T. 33. r. 1908.
1. Zawadzki J. Teoria dysocjacji elektrolitycznej w roztworach niewodnych, str. 575—603.
2. Zakrzewski K. Teoria elektronowa metali, str. 190—202.
T. 34. r. 1909.
1. Gałęcki A. O roztworach koloidalnych, str. 290—318.
2. Marchlewski L. Ze studiów nad chemią chlorofilu, str. 863—923.
3. Opolski S. O podtlenku węgla, str. 207—209.
T. 35. r. 1910.
1. Adwentowski K. Zachowanie się tlenku azotu w temperaturach niskich, str. 602—620.
2. Bądyński St. O kwasach oksyproteinowych i ich roli w przemianie białka w ustroju, str. 680—694.
3. Bolland A. O oznaczaniu współczynników załamania światła ciał krystalicznych przez zanurzenie ich w cieczach wskaźnikowych ze stanowiska praktyki analitycznej, str. 513—516.
4. Browiński J. O losach cholesteryny w organizmie zwierzęcym, str. 557—561.
5. Bruner L. Badania dynamiczne nad reakcją bromowania, str. 550—556.
6. Centnerszwer M. Kilka doświadczeń nad biernością tlenku względem fosforu, str. 526—537.
7. Fischer W. J. i Miłoszewski P. Rozpuszczalność pikrynianu sodu w roztworach soli sodowych, str. 538—542.
8. Goldsobel A. J. i Sonnenberg E. O tak zwanej reakcji Nylandera na cukier gronowy, str. 571—584.
9. Kernbaun M. O rozkładzie wody pod wpływem β — promieni radu i promieni nadfioletowych, str. 90—105.
10. Korczyński A. O związku między barwą a budową chemiczną połączeń organicznych, str. 106—134.
11. Korczyński A. O niektórych prawidłowościach w dziedzinie soli nitrofenolów, str. 467—468.
12. Kronik M. O aldehydzie orto-tolylactowym i jego pochodnych, str. 590—593.
13. Loria St. O magnetycznym zjawisku Kerra w ferromagnetycznych związkach i stopach metali, str. 621—640.
14. Majewski I. O analizie pirytów na miedź, str. 597—601.
15. Marchlewski L. i Robel J. Barwiki azotowe 2,4 — dwumetylopyrrolu i hemopyrrolu, str. 562—570.
16. Martynowicz Z. O siarczku p — ksylilu i jego pochodnych, str. 594—596.
17. Popielski L. O fizjologicznych i chemicznych własnościach wasodilatyny, str. 517—525.
18. Strzelecka M. O działaniu amoniaku na siarczokyaniany aromatyczne, str. 585—589.
19. Świętosławski W. Termochemiczna analiza kilku znanych tautomerów, str. 469—477.

20. Thugutt St. J. O reakcyach barwnikowych na kalcyt i aragonit, str. 506—512.
21. Tołłoczko St. O szybkości rozpuszczania krystalograficznie różnych przekrojów gipsu, str. 649—661.
22. Tołłoczko St. i Meyer M. Ciepło topnienia kilku nieorganicznych rozpuszczalników w związku z drobinowym obniżeniem ich punktu krzepnięcia, str. 641—648.
23. Tołłoczko St. i Tokarski J. O szybkości narastania i rozpuszczania kryształów jako zjawisku odwracalnym, str. 662—674.
24. Weyberg Z. Wielościany wzrostu, rozpuszczania i regeneracji alunu glinowo-potasowego i glinowo-amonowego w wodnych roztworach chlorowodoru i kwasu azotowego, str. 487—494.
25. Wysoczański Br. Permutyty czyli zeolity sztuczne, str. 367—373.
26. Zatorski B. Soda i glina z kryolitu; przyczynek do dziejów przemysłu chemicznego w Królestwie Polskim, str. 478—486.
27. Zawidzki J. i Schagger A. O cieple rozpuszczania stopów azotanu potasowego z azotanem sodowym, str. 498—505.
28. Znatowicz Br. Pierwsza w Polsce pracownia chemiczno-badawcza, str. 448—457.
T. 36. r. 1911.
1. Bekier E. i Bruner L. Zawartość radu w minerałach kałuskich, str. 747—753.
2. Thugutt St. J. Przyczynek do mikrochemii doloemitów wyżyny Kielecko - Sandomierskiej, str. 409—417.
T. 37. r. 1912.
1. Bielecki J. i Wurmser R. O działaniu promieni ultrafioletowych na skrobię, str. 679—689.
2. Fischler J. Stan dzisiejszy teorii dysocjacji elektrolitycznej, str. 436—454.
3. Hlasko M. i Szakow L. Badania współczesne nad oznaczaniem ciężarów atomowych, str. 254—280.
4. Kamecki St. Przyczynek do prac o naturze amy-lazy, str. 455—471.
T. 38. r. 1913.
1. Bielecki J. i Henri V. Badania ilościowe nad absorpcją promieni ultrafioletowych przez alkohole, kwasy, estry, aldehydy i ketony tłuszczowe, str. 374—382.
2. Bielecki J. i Henri V. Badania ilościowe nad absorpcją promieni ultrafioletowych przez jednosasadowe kwasy tłuszczowe i ich estry, str. 383—401.
3. Bielecki J. i Henri V. Badania ilościowe nad absorpcją promieni ultrafioletowych przez nasycone i nienasycone kwasy tłuszczowe, str. 627—642.
4. Bielecki J. i Henri V. Badania ilościowe nad absorpcją promieni ultrafioletowych przez ketony, dwuketony, i aldehydy tłuszczowe, str. 765—766.
5. Bruner L. O chemicznym działaniu światła, str. 339—354.
6. Drogoś A. Uruchomienie fosforu i potasu w glebie przez czynniki biologiczne, str. 1364—1365.
7. Fischler J. Pierwiastki promieniotwórcze asystem peryodyczny, str. 450—476.
8. Kling K. O budowie i syntezie kauczuku, str. 402—430.
9. Koźniewski T. O swoistym barwiku dziurawców, str. 1385—1425.
10. Lampe W. Stan obecny chemii barwników naturalnych bezpośrednich, str. 959—965.
11. Marchlewski L. Chlorofil i kauczuk, str. 547.
12. Miłobędzki T. O tautomerii azotynów, siarczynów i fosforynów, str. 952—958.
13. Opolski St. Z 'nowszych poglądów na wartościowość pierwiastków, str. 431—449.
14. Oryng T. O zjawiskach w systemie: węgiel ze krwi + roztwór wodny dwuchromianu względnie chromianu potasowego. Przyczynek negatywnej adsorpcji, str. 992—1009.
15. Raciborski M. Mikrochemia fytolu, str. 1657—1659.
16. Smoluchowski M. Dzisiejszy stan teorii atomistycznej, str. 355—373.
17. Tołłoczko St. Kilka analiz gazu ziemnego z szyb wiertniczego Towarzystwa naftowego „Kałusz“, str. 1660—1668.
18. Wierzchowski Z. O występowaniu maltazy w ziarnie różnych zbóż, str. 1106—1113.
19. Włodek J. Doświadczenie nad działaniem niektórych nawozów azotowych na glebie wapiennej, str. 1010—1032.
20. Wróbel A. Metoda polarymetrycznego oznaczania kwasu fosforowego, str. 1061—1105.
21. Zawidzki J. i Mieczynski T. O szybkości zmydiania cyanku potasu w wodnych roztworach, str. 1366—1375.
T. 39. r. 1914.
1. Fischler J. O końcowych produktach szeregu promieniotwórczego rozpadu. Wiadomość tymczasowa, str. 472—473.
2. Godlewski T. O promieniach dodatniej elektryczności i badaniu przy ich pomocy gazów wywiązujących się przy wyladowaniach elektrycznych, str. 63—84.
3. Starzyński Z. Tuf porfirowy z okolic Krakowa i kainit z Kałusza jako środki nawozowe, str. 6—14.
4. Weyberg Z. Słów kilka o podwójnych fosforanach pirogenetycznych, str. 599—604.
T. 40. r. 1915.
1. Kolski W. Przyczynek do znajomości reduktazy i katalazy w mleku krowim, str. 289—306.
T. 41. r. 1916.
1. Zawidzki J. O szybkości reakcji autokatalitycznych, str. 51—80.
T. 43—44 r. 1918—1918.
1. Bolland A. O mikrochemii i jej znaczeniu dla nauki i praktyki, str. 94—107.
2. Oryng T. O arsenianach żelazowych, str. 233—246.
3. Vorbodt Wł. Nawozy azotowe z powietrza, str. 108—118.
T. 45 r. 1920.
1. Sucharda E. 5—6—8—trójxybenzo—1—10—naftyrindyna i jej utlenienie na pochodne 1—8—naftyrindyny, str. 123—137.
T. 46. r. 1921.
1. Sucharda E. O utlenianiu 8-sulfochinoliny. str. 1—18.
2. Tokarski J. O solankach w okolicy Mrzygłodu pod Sanokiem, str. 544—548.
T. 48. r. 1923.
1. Godlewski T. Budowa atomu i widma promieni Röntgenowskich, str. 361—387.
2. Hrynakowski K. Teoria wzrostu kryształów, str. 103—119.

3. Klemensiewicz Z. O zjawisku izotopji, str. 420—435.
4. Tokarski J. Kryształy w promieniach Röntgena, str. 388—419.
T. 49. r. 1924.
1. Bardachówna E. O rozpuszczalności kryształów mieszanych $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, str. 195—224.
2. Browiński J. O siarce obojętnej i utlenionej we krwi, str. 995—1000.
3. Dmochowski A. Badania nad hematyną trawieną, str. 1011—1022.
4. Friedówna A. Syntezy pirogenetycznych chromi-krzemianów sodowych, str. 187—194.
5. Giedroyć W. Czy kwas oksyproteinowy jest ureidem? str. 1065—1091.
6. Leyko Z. O stałości składników mleka rozpuszczalnych w wodzie (t. zw. stała G. Cornalby), str. 1092—1127.
7. Marchlewski L. i Nowotnówna A. Absorpcja nadfioletowego światła przez aminokwasy naturalne i przez keratogę, str. 1209—1220.
8. Pohorecka-Leleszowa Br. Metoda podbrominowo-jodometryczna w zastosowaniu do mikrooznaczeń amoniaku i mocznika, str. 1132—1160.
9. Przyłęcki St. J. Regulacja jonów wodorowych w świetle zwierzęcym, str. 1023—1064.
10. Zaleski J. Kilka notatek z praktyki laboratoryjnej, str. 1128—1131.
T. 51. r. 1926.
1. Diamandówna H. O wpływie domieszek kwasów do roztworu alunu glinowopotasowego na postać jego kryształów, str. 517—541.
T. 52. r. 1927.
Seria A.
1. Kuraś J. Przyczynek do znajomości istoty kryształów mieszanych, str. 863—873.
2. Weyberg Z. Kilka uwag o izomorficznych kryształach mieszanych, str. 840—862.
Seria B.
3. Leśniński W. Z zagadnień wojny gazowej. Znaczenie przemysłu chemicznego dla obrony Państwa, str. 12—26.
4. Płażek E. Z zagadnień wojny gazowej. Chemia gazów bojowych, str. 141—165.
5. Tokarski J. Problem fosforu w Polsce, str. 44—49.
T. 53. r. 1928.
Seria A.
1. Arctowski H. i Gottlieb J. O ropach Starej Wsi, Brzozowa, Humnisk i Grabownicy, str. 450—467.
2. Arctowski H. i Zieliński Z. J. O ropach bitkowskich, str. 211—227.
3. Arctowski H. i Zieliński Z. J. O ropach Libuszy i Klęczan, str. 831—843.
4. Halperówna K. Co wiemy dziś o kryształach mieszanym? str. 345—377.
5. Ringlówna C. Kwestja rozpuszczalności kryształów mieszanych, str. 378—394.
6. Schutzmännówna N. O analogii roztworów ciekłych i kryształów mieszanych, str. 326—344.
Seria B.
7. Gąsiorowski S. Sztuczna benzyna, str. 24—41.
8. Krzysikówna Z. O związku między promieniami, β i γ str. 10—23.
9. Malarski T. Z fizyki koloidów I. O naboju elektrycznym cząstki koloidalnej i o niektórych właściwościach roztworów koloidalnych z nim związanych, str. 202—230.
10. Trojan J. O syntezie cukrów, str. 452—476.
T. 54. r. 1929.
Seria A.
1. Aremówna H. Kryształ mieszany i roztwór stały, str. 72—85.
2. Dickmannówna G. O rozpuszczalności kryształów mieszanych, str. 86—98.
3. Halperówna E. Czy kryształ mieszany jest roztworem stałym? str. 99—112.
4. Piotrowski H. L. Kryształy mieszane wodnych siarczanów metali dwuwartościowych, str. 52—71.
5. Sieliwanow E. O kaolinianach wapniowców, str. 6—51.
6. Weyberg Z. O granicy błędu w miareczkowaniu, str. 1—5.
Seria B.
7. Bobrański B. O mikroanalizie ze szczególnym uwzględnieniem mikroanalizy pierwiastkowej związków organicznych, str. 223—264.
8. Loria St. Alchemja średniowieczna w świetle fizyki dzisiejszej, str. 104—118.
Seria A. T. 55. r. 1930.
1. Arctowski H. i Gottlieb J. O zmianach zachodzących w składzie ropy w ciągu eksploatacji szybów i uwagi odnoszące się do destylacji metodą Englera, str. 444—456.
2. Arctowski H. i Gottlieb J. O ropach, Majdanu, Rosólny, Jabłonki i Rypnego, str. 457—476.
3. Arctowski H. i Gottlieb J. O ropach Paszowej, Ropienki, Wańkowej, Brelikowa, Kiczera, Leszczowatego i Łodyny, str. 477—493.
4. Arctowski H. i Jaworski R. O ropach Harkłowej i Pagórzyny, str. 494—515.
Seria B.
5. Cybulski K. Otrzymywanie związków azotu, str. 67—105.
6. Kemula W. Badania polarograficzne przy pomocy kroplowej elektrody rtęciowej, str. 333—367.
7. Loria St. Znaczenie prac Marii Skłodowskiej-Curie dla rozwoju fizyki, str. 1—9.
T. 56. r. 1931.
Seria A.
1. Tokarski J. Zagadnienie fosforytów niewiskich, str. 1—224.
Seria B.
2. Braun J. Badania nad kwasami naftenowymi, str. 97—116.
3. Infeld L. O fali elektronowej, str. 117—124.
4. Śmiałowski M. O korozji metali, str. 1—11.
T. 57. r. 1932.
Seria A.
1. Własności polarne naftalenu i jego pochodnych, str. 121—144.
T. 58. r. 1933.
Seria B.
1. Weyberg Z. O kierunku ogólnym reakcji geochemicznych, str. 175—190.
T. 59. r. 1934.
Seria A.
1. Mnich E. Badania nad fosforytami krajowymi, str. 225—242.
2. Taurogińska M. Badania nad fosforytami krajowymi, str. 243—250.

Seria B.

3. Kemula W. Reakcja chemiczna w świetle nowych poglądów, str. 47—61.
4. Trzebiatowski W. O przemianach fizyko-chemicznych w metalach i ich stopach, str. 145—169, T. 60. r. 1935.

Seria A.

1. Kampioni M. O bentonicie z okolic Lwowa, str. 305—314.
2. Mann T. O zaczynach odszczepiających amoniak w mięśni szkieletowym, str. 157—158.

Seria B.

3. Kamecki J. Moment elektryczny drobin a budowa chemiczna, str. 223—240.
T. 61. r. 1936.

Seria A.

1. Musierowicz A. i Nowicki R. Sorbcja anjonu PO_4 przez torfy, str. 393—434.

T. 62. r. 1937.

Seria A.

1. Repa A. Analiza chemiczna solanki glaubersko-gorzkiej ze źródła „Bonifacego“, str. 269—281.

T. 63. r. 1938.

Seria B.

1. Zimowski J. Jądro atomowe, jego budowa i przemiany, str. 37—82.

Po drugiej wojnie światowej po okupacji ukazał się we Wrocławiu w ramach wydawnictw Polskiego Towarzystwa Przyrodników im. Kopernika tom 65-ty Kosmosu — Seria A., nie zawierający prac z zakresu chemii oraz tomy 65-ty i 66-ty Serii B., które zostały wydane w Toruniu. W zeszycie pierwszym tomu 65-tego Kosmosu — Serii B. może nas zainteresować artykuł M. Mięśowicza, pt.: „Promienie kosmiczne“ (str. 1—71).

W związku z niewłaściwym cytowaniem literatury przez autorów prosimy o uwzględnienie następujących uwag:

Cytowaną literaturę należy przytaczać w końcu artykułu według ogólnie przyjętych zasad kolejności: a) nazwisko autora, b) skrót nazwy czasopisma, c) rocznik czasopisma, d) strona i w nawiasie rok kalendarzowy wydawnictwa, np. J. G. Tito-wa, *Ż.An.Chim.*, VI, 51 (1951), W. C. Bauman, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 46, (1946).

Prace cytowane kilkakrotnie winny być podane jedynie raz w przypisach i wszystkie odnośniki do nich powinny posiadać ten sam numer.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MPCHEM.

Oznaczanie powierzchni właściwej ciał stałych

St. Ciborowski, Z. Placzek i W. Celler

Kierownik Działu E. Treszczanowicz

Znajomość izoterm adsorpcji fizycznych gazów na powierzchni ciał stałych pozwala na obliczanie powierzchni właściwej tych ciał. W oparciu o dane z literatury przeprowadzono metodę wyznaczania izoterm adsorpcji fizycznej CO_2 w temperaturze -78°C . Na podstawie wyników przeprowadzonych pomiarów obliczono powierzchnię właściwą około stu kontaktów, adsorbentów, pigmentów itp. Wyciągnięto szereg wniosków odnośnie wpływu różnych czynników na powierzchnię właściwą powyższych ciał.

Изучение изотерм физической адсорбции газов на поверхности твердых тел дало возможность определить удельную поверхность этих тел. На основании литературных данных разработана методика измерения изотерм физической адсорбции CO_2 в температуре -78°C . Результаты этих измерений дали возможность исчисления удельной поверхности около ста контактов, адсорбентов, пигментов и т. п. Приведены выводы касающиеся влияния различных факторов на величину удельной поверхности вышеупомянутых веществ.

The knowledge of isothermal lines of physical adsorption of gases on the surfaces of solids permit to calculate the specific surface of the adsorbing substances. A method of determining isothermal lines of physical adsorption of carbon dioxide at the temperature of -78°C has been worked out on the basis of the literature. The results of these investigations permitted to calculate the specific surface of ca. one hundred of contacts, adsorbents, pigments etc. Some conclusions concerning the influence of different agents on the specific surface of these substances have been given.

Część teoretyczna

Powierzchnia 1 g ciała stałego nazywa się jego powierzchnią właściwą. Powierzchnia właściwa ciał stałych zawarta jest w granicach od niewielu cm^2/g dla substancji nieporowatych o grubym ziarnie do kilkuset m^2/g dla węgla aktywnych i pewnych żelów^{1,2}). Pomiary powierzchni właściwej mają duże znaczenie szczególnie w katalizie kontaktowej, gdyż aktywność kontaktów związana jest z wielkością ich powierzchni właściwej, niekiedy jest do niej wprost proporcjonalna jak np. w procesie rozkładu metanolu na tlenku cynku³ lub w procesie odwodorniania butanu nad tlenkami glinu i chromu⁴).

Starzenie się kontaktów związane jest na ogół ze zmniejszeniem się ich powierzchni właściwej⁵). Oznaczenie powierzchni właściwej w niektórych przypadkach rzuca więc wiele światła na jakość i genezę (przygotowanie) kontaktu.

Pomiary powierzchni właściwej są jedną z metod określania jakości i identyfikacji nośników do kontaktów, do ich klasyfikowania. Pomiary powierzchni właściwej znajdują też wiele praktycznych zastosowań w innych (poza katalizą) gałęziach technologii, jak np. do określania jakości sadzy w przemyśle gumowym.

Najbardziej prymitywna metoda oznaczania powierzchni właściwej ciał stałych polega na badaniu ich pod mikroskopem. Metoda ta nie jest dokładna i nie może być stosowana do ciał porowatych. Znacznie dokładniejsze wyniki daje badanie tychże ciał przy użyciu mikroskopu elektronowego⁶) lub promieni Roentgena⁷). Do mało dokładnych metod należy metoda polegająca na pomiarze szybkości rozpuszczania ciała stałego w odpowiednich rozpuszczalnikach (np. metali w kwasach). Ostatnio opublikowano szereg prac na temat oznaczania powierzchni właściwej przez pomiar szybkości przepływu gazów i cieczy przez te ciała⁸) oraz przez pomiar ciepła zwilżania⁹).

Do najbardziej rozpowszechnionych należą jednak metody adsorpcyjne. Metoda oznaczania powierzchni właściwej badanej substancji przez adsorpcję na niej barwników z roztworów, jako metoda ogólna, dała wyniki negatywne¹⁰).

Najlepsze wyniki osiągnięto metodą adsorpcji fizycznej gazów i par w niskich temperaturach^{11,12}). Na metodzie tej oparto się w niniejszej pracy. Oznaczenie polega na określeniu izoterm adsorpcji fizycznej pary oraz na obliczeniu na podstawie izoterm adsorpcji wielkości powierzchni adsorbenta. Istnieją dwie zasadnicze metody oznaczania izoterm adsorpcji:

1. metoda wagi sorpcyjnej, w której ilość zaadsorbowanego gazu określa się na podstawie przyrostu wagi adsorbenta,
2. metoda wykorzystująca fakt, iż w układzie gaz-adsorbent ilość gazu w fazie gazowej zmniejsza się na skutek jego adsorpcji, a zatem w warunkach izochorycznych zmniejsza się jego ciśnienie.

Tą ostatnią metodą określano izotermy adsorpcji w niniejszej pracy. Powierzchnię właściwą oblicza się ze wzoru:

$$P = N \cdot S_s \cdot V_m \quad (1)$$

gdzie P — powierzchnia właściwa

N — stała Avogadry

S — powierzchnia zajmowana przez jedną cząsteczkę zaadsorbowanego gazu,

V_m — ilości moli gazu zaadsorbowanych w warstwie jednocząsteczkowej na powierzchni 1 g adsorbenta.

Wielkość V_m oblicza się różnymi metodami, w pracy niniejszej obliczono ją przy użyciu równania Brunauera, Emmetta i Teller'a¹³⁾.

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p/p_0}{V_m C} \quad (2)$$

gdzie:

V — ilość gazu zaadsorbowana przy ciśnieniu p

p, p_0 — prężność pary nasyconej adsorbowanej substancji w temperaturze pomiaru,

C — stała,

V_m — jak wyżej.

Na podstawie izotermy adsorpcji określa się wartości funkcji $\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)}$, która jak

wynika z równania (2) jest liniową funkcją ciśnienia. Z wykresu prostej obliczyć można

$$\frac{1}{V_m C} \text{ i } \frac{(C-1)}{V_m C p_0}, \text{ a stąd } V_m$$

Równanie (2) słuszne jest w zakresie ciśnień $0,05 p_0 < p < 0,35 p_0$.

Część doświadczalna

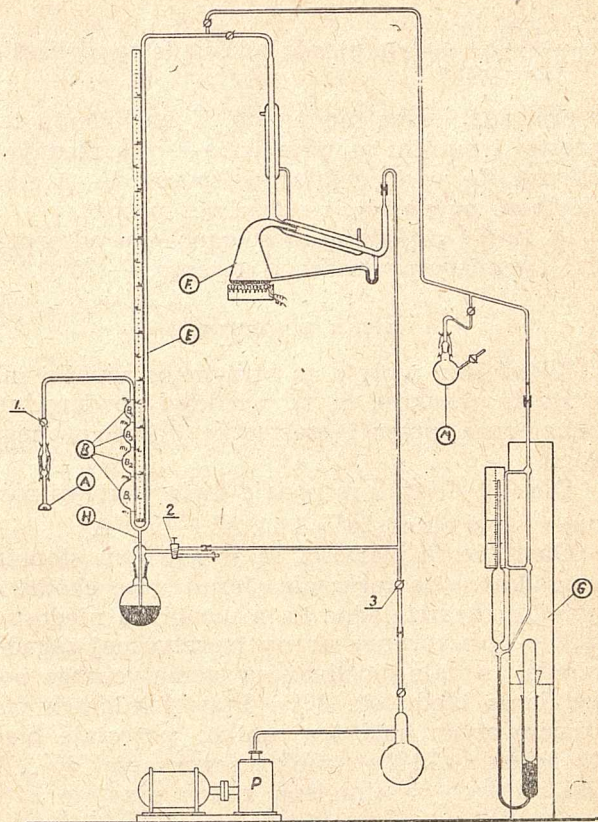
Pomiary wykonano na aparaturze przedstawionej na rys. 1.

Zasadnicze części aparatury:

- 1) Naczynie adsorpcyjne A
- 2) Biureta gazowa B
- 3) Manometr rtęciowy o ramionach B i E
- 4) Pompa dyfuzyjna F
- 5) Zbiornik gazu adsorbowanego M
- 6) Manometr Mc Leoda G
- 7) Pompa olejowa dwustopniowa P

Pomiar składa się z trzech zasadniczych części.

1. Oczyszczanie powierzchni próbki znajdującej się w A z zaadsorbowanych na niej gazów



Rys. 1

czyli tzw. odgazowanie. Naczynie A ogrzewa się do temp. 100 do 400°C przy otwartym kranie 1 i pracujących obu pompach. Pod działaniem wysokiej próżni (ok. 0,1 μ) w ciągu 1 do 3 godzin gazy są desorbowane z powierzchni próbki. Ciśnienie mierzy się manometrem Mc. Leoda.

2. Pomiar ilości gazu dopuszczonego do adsorpcji. Przy zamkniętym kranie 1 i 3 dopuszcza się ze zbiornika M gaz służący do adsorpcji w takiej ilości, aby ciśnienie tego gazu w aparaturze wynosiło ok. 50 mm Hg.

Przez podniesienie rtęci w rurce H (kran 4) odcina się w części B pewną ilość gazu i mierzy jego ciśnienie manometrem o ramionach B i E. Poziomą rtęci w manometrze można regulować kranem 4. Objętości B_1 do B_4 są znane.

3. Pomiar ilości gazu pozostałego po adsorpcji. Po otwarciu kranu 1 i zanurzeniu naczynka A w łaźni o żądanej temperaturze ustala się kolejno poziom rtęci na kreskach m_1, m_2, m_3, m_4, m_5 osiągając coraz wyższe ciśnienie gazu nad adsorbentem.

Ilość gazu, określona przez iloczyn ciśnienia gazu przez jego objętość, jest mniejsza niż ilość gazu dopuszczonego. Różnica równa jest ilości gazu zaadsorbowanego przy ciśnieniu wskazywanym przez manometr B E. Otrzymuje się w ten sposób 5 punktów izotermy adsorpcji tj. funkcji $V = f(p)$.

Stąd oblicza się 5 wartości funkcji:

$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = g(p)$, odkłada się je na wykresie

i prowadzi przez nie prostą. Z nachylenia tej prostej i punktu jej przecięcia z osią rzędnych oblicza się w elementarny sposób V_m a stąd wielkość powierzchni właściwej próbki.

W pracy niniejszej stosowano do adsorpcji CO_2 , pomiary prowadzono w temp. — 78°C.

Błędy pomiarów

Zasadniczy wpływ na otrzymane wyniki ma przyjęta wielkość S , tj. wielkość powierzchni zajmowana przez 1 cząsteczkę adsorbowanego gazu.

Dla CO_2 literatura podaje dwie wartości różniące się o około 20% 14,1 Å² i 17,0 Å²

Obydwie te wartości są w równym stopniu uzasadnione teoretycznie. Jeżeli więc chodzi o pomiary bezwzględne to, z uwagi na niedostateczne opracowanie strony teoretycznej zagadnienia, istnieje możliwość systematycznego popełniania błędu ok. 20%. Przy pomiarach porównawczych błąd ten zanika, pozostaje błąd oznaczenia, który rzadko przekracza 5%. W obliczaniach w niniejszej pracy przyjęto $s = 14,1 \text{ Å}^2$.

Streszczenie wyników

W ramach referowanej pracy opracowano metodykę pomiarów oraz wykonano oznaczenia powierzchni właściwej z górą 100 próbek.

Odnosnie metodyki pomiarów określono wpływ następujących czynników na wartości otrzymywanych izoterm adsorpcji: czasu odgazowywania, temperatury odgazowywania, wysokości próżni przy odgazowywaniu, zjawiska chemisorpcji gazu adsorbowanego na powierzchni próbki. Oznaczono czas potrzebny na ustalenie się równowagi w układzie gaz - adsorbent. Na podstawie powyższych danych opracowano ramowe standartowe warunki pomiaru.

Na podstawie wyników przeprowadzonych oznaczeń wyciągnięto szereg wniosków co do zależności powierzchni właściwej od jakości i sposobu otrzymywania pewnych kontaktów. Np. w przypadku kontaktów $MgO - SiO_2$ do syntezy butadienu z etanolu stwierdzono, iż temperatura aktywacji tych kontaktów ma duży wpływ na wielkość ich powierzchni; kontakty aktywowane w 400°C mają powierzchnię właściwą o ok. 50% większą niż kontakty aktywowane w 480°C. Kontakty przegrzane mają natomiast powierzchnię właściwą parokrotnie niższą niż kontakty nieprzegrzane.

W przypadku ziem krzemkowych stwierdzono, iż wielkość ich powierzchni zależy od pochodzenia i sposobu uszlachetniania. Prażenie wpływa na zmniejszenie się ich powierzchni właściwej. Czerwienie żelazowe zależnie od

sposobu otrzymywania mają różne powierzchnie właściwe. Na przykładzie szeregu próbek pobranych w różnym czasie z reaktora, w którym wytwarzano tlenki żelaza, stwierdzono, iż jakość ich zmienia się z czasem. Np. pigmenty wytworzone w pierwszym dniu procesu mają powierzchnię przeszło dwukrotnie mniejszą niż pigmenty wytworzone w szóstym dniu trwania reakcji. Na podstawie pomiarów powierzchni właściwej sproszkowanych metali można było określić wielkość ich ziarna, gdyż badane proszki są nieporowate i, jak łatwo stwierdzić, wielkość ich ziarna jest odwrotnie proporcjonalna do powierzchni właściwej. Analogicznie zachowuje się sadza.

Tak więc dla miedzi elektrolitycznej w proszku stwierdzono, iż średnia wielkość średnicy ziarna wynosi około 0,8 μ, dla sadzy — ok. 0,03 μ.

W tablicy 1 podane są powierzchnie właściwe niektórych z badanych substancji.

Tablica I

Badana substancja	Powierzchnia właściwa w m ² /g
Ziemie krzemkowe polskie	
surowe	od 29 do 47
uszlachetnione	od 31 do 58
Ziemia krzemkowa radziecka	
surowa	22,5
trawiona 40% HNO_3 i prażona	13,5
myta wodą i prażona	12,0
Kontakty kobaltowo-torowe na ziemi krzemkowej do syntezy Fischer Tropscha	od 65 do 120
Kontakty $MgO - SiO_2$ do syntezy butadienu z etanolu	od 20 do 100
surowy aktywowany w 400°C	ok. 100
surowy aktywowany w 480°C	ok. 60
przegrzany do 600°C	ok. 30
Czerwienie żelazowe (tlenki żelaza)	od 1,6 do 24
Tlenki cynku	od 1,0 do 2,6
Miedź elektrolityczna w proszku	ok. 0,8
Żelazo elektrolityczne w proszku	ok. 2,0
Éscarbo (wymieniacz jonowy)	117
Wofatyf	ok. 5
Koksy	od 7,5 do 12,5
Węgiel drzewny	190
Sadza	98

Literatura

1. Kobozew N. — Acta Phys. U.R.S.S. **21**, 301 (1946)
2. Kobozew N. — 1. c.
3. Siller C. W. — J. Am. Chem. Soc. **65**, 451 (1943)
4. Owen J. R. — J. Am. Chem. Soc. **69**, 2659 (1947)
5. Anderson R. B., Wall W. K., Krieg A., Seligman B., J. Am. Chem. Soc. **71**, 183, (1950)
6. Raduszkiewicz L. W., Łukianowicz, — Zurn. Fiz. Chim. **1**, 21, (1950)
7. Ritter H. C., Erich L. E., — Anal. Chem. **20**, 665 (1948)
8. Dieriagin G. W., Kryłowa W. J., Fridland R. M., Zurn. Fiz. Chim. **24**, 1371 (1950).
9. Harkins W. D., Jura G., — J. Am., Chem. Soc. **66**, 1362 (1944)

10. Mc Bain, J. W., Daum R. C., J. Coll. Sci. 3. 303, (1948)
11. Emmet P. H., Copyrighted Proceedings of the American Society for Testing Materials, 41, 95 (1941)
12. Problemy kinetyki i kataliza V. Metody izuczenia katalizatorow pod red. S. Rogińskiego i G. Żubrowej 248 Moskwa 1948
13. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. J. — J. Am. Chem. Soc. 60, 309, (1938)

Przygotowanie powierzchni metali pod gumowanie

N. Majcher-Planeta i J. Kalinowska

Podano wyniki prac przeprowadzonych w Instytucie Chemii Ogólnej w celu opracowania w oparciu o dane z literatury najlepszych warunków oczyszczania powierzchni metali pod mosiądżowanie oraz mosiądżowania powierzchni stalowych i aluminiowych.

На основании литературных данных описаны результаты работ, произведенных в Институте Общей Химии, целью разработки лучших условий очищения поверхности металлов под латунь, равно как и покрытия латуни стальных и алюминиевых поверхностей.

Results of investigations carried out in the Institute of General Chemistry to find on the basis of the literature the best conditions: of cleaning metal surfaces before brassing and of brassing steel or aluminium have been given.

Tworzywa gumowe dzięki swej wysokiej odporności na ścieranie oraz trwałości chemicznej, znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle. W urządzeniach przemysłu chemicznego używa się ich w postaci antykorozyjnych wykładzin na zbiorniki, cysterny, wirówki, pompy, filtry, mieszadła, rury itp. W przemyśle metalowym stosowane są do okładania wałków do maszyn do pisania, wyżymaczek itd.

Podczas ostatniej wojny zastosowano na wielką skalę gumowanie metali w przemyśle zbrojeniowym. Wynikło to z potrzeby usunięcia lub złagodzenia drgań ciężkich maszyn np. czołgów, wozów pancernych, łodzi podwodnych, samolotów itp. Uzyskiwano przez to nie tylko znacznie dłuższy okres sprawności pracy urządzeń, lecz zaoszczędzało to nerwy obsługujących je zespołów ludzkich.

Do gumowania metali stosuje się trzy gatunki gumy: gumę miękką, półebonit i ebonit. Materiał użytkowy produkowany jest przeważnie w postaci arkuszy i wstęg, szerokości 100—1100 mm i grubości 0,5—3 mm. Nakleja się miękką gumę na przemian z półebonitem, gdyż ten ostatni lepiej się trzyma metalu, natomiast miękka guma jest odporna na ścieranie, uderzenie itp. Inna metoda poleca naklejanie arkuszy gumowych, półebonitowych lub ebonitowych na specjalne kleje (desmodur).

W poszukiwaniu uproszczonych sposobów gumowania, w jednym z zakładów produkcyjnych zauważono przypadkiem, że na powierzchni mosiężnej przyczepność gumy jest znacznie lepsza niż na powierzchni stalowej. Spostrzeżenie to dało impuls do zastosowania mosiądzu, jako warstwy pośredniej pod gumowanie i jednocześnie skłoniło pracowników naukowych do badań nad wyjaśnieniem tego zjawiska¹⁾.

Mimo że dotąd sprawa ta nie znalazła teoretycznego uzasadnienia, jednak badania wykazały,

że siarka zawarta w mieszance gumowej tworzy z miedzią mosiądzu trwałe związki chemiczne. Stwierdzono również, że stopień przyczepności gumy zależy od składu mosiądzu. W Związku Radzieckim²⁾ uważa się, że najlepszą przyczepność daje mosiądż o składzie 66,7 — 75,5% miedzi. Przemysł amerykański oddaje wyższość mosiądżom o zawartości 75 — 80% miedzi. Anglia i Niemcy stosują mosiądż o zawartości 70% miedzi^{1,3)}.

Badania nad mosiądzami wykazały, że istnieją w nich trzy typy krystalitów: alfa, beta i gamma. Postać beta i gama występuje w mosiądżach o zawartości 48% miedzi. W mosiądżach zawierających 48—57% miedzi przeważa odmiana beta; odmianę alfa znajdujemy w mosiądżach o zawartości miedzi 57—72%, powyżej 72% występuje tylko alfa.

Mosiądz otrzymany na drodze elektrolizy, badany promieniami rentgena, okazał się odmianą alfa.

Należy przy tym zauważyć, że mosiądże otrzymane na drodze elektrolizy różnią się swymi własnościami chemicznymi od mosiądżów zwykłych. Np. pod wpływem kwasu mosiądże elektrolityczne łatwo ulegają w cynk, podczas gdy mosiądz zwykły w identycznych warunkach badania koroduje równomiernie. Być może, iż właśnie te specjalne własności mosiądzu zdecydowały, że przeznaczone pod gumowanie powierzchnie metali mosiądżuje się na drodze elektrolizy. Drugą poważną zaletą tej metody jest możliwość odłożenia równomiernej, bardzo cienkiej warstewki, rzędu 1—5 mikronów. Prace Instytutu poszły w kierunku sprawdzenia przepisów podanych w literaturze i opracowania najlepszych warunków przygotowania powierzchni pod mosiądżowanie oraz sa-

mego nakładania mosiądzu na powierzchnie stalowe i aluminiowe. Prócz tego, ponieważ najnowsze wzmianki w literaturze informowały, że dobrą przyczepność można osiągnąć na różnych metalach drogą odpowiednio dobranych mieszanek gumowych, w pracy Instytutu uwzględniono jeszcze i inne pokrycia.

Przy wyborze tych pokryw kierowano się ich własnościami specjalnymi. Np. kadm posiada zdolność przenikania (dyfuzji) w głąb metalu pokrywanego, zapewniając tym wysoką przyczepność nałożonej warstwy.

Warstwy fosforanowe tworzące się bezpośrednio na powierzchni stali wykazują obok doskonałej przyczepności do podłoża wielkie rozwinięcie powierzchni w wyniku swej drobno krystalicznej struktury oraz wysoką kapilarność, dzięki której łączą się mocno z nałożonymi na nie pokryciami. Warstwy fosforanowe odkładano ze specjalnych kąpieli bogatych w sole miedzi. Próbowano także stosować warstwy kombinowane np. kadm i mosiądz, lub kadm i miedź itp.

Przygotowaniem mieszanek gumowych, ich nakładaniem i wulkanizacją, oraz badaniem na przyczepność, zajęło się Centralne Laboratorium Przemysłu Gumowego, które wyniki swych badań opublikuje oddzielnie.

Artykuł niniejszy ograniczy się tylko do podania informacji dotyczących przygotowania powierzchni przed gumowaniem.

Przygotowanie

Przebadano wszystkie oryginalne metody oczyszczania powierzchni i mosiądzowania. Przeprowadzone próby wykazały, że zarówno oczyszczanie jak i wykańczanie po mosiądzowaniu mają duży wpływ na przyczepność warstwy. Powierzchnia przed mosiądzowaniem mu-

si być nie tylko starannie odtłuszczona, lecz również pozbawiona tlenków, resztek alkali, kwasów itd. Szczególna trudność występuje przy mosiądzowaniu aluminium. Metal ten posiada powierzchnię zawsze silnie utlenioną, przy czym warstwa tlenkowa usunięta podczas operacji wytrawiania tworzy się na nowo bardzo szybko w okresie międzyoperacyjnym. Dlatego po wytrawieniu, powierzchnie aluminiowe cynkowano kontaktowo. Otrzymywano wtedy powierzchnie o barwie zielonkawo - szarej, które po starannym wymyciu mosiądzowały się bardzo dobrze, a warstwa mosiądzu przylegała znakomicie.

Oryginalne składy chemiczne elektrolitu podane w literaturze zostały częściowo zmienione. Np. elektrolit z raportu BIOS Nr 312 wykazywał tak wielki opór, że okazało się konieczne wprowadzenie soli przewodzących. Inne przepisy zawierały związki, których Instytut nie posiadał.

Ponieważ, jak to już wspomniano, skład mosiądzu ma poważny wpływ na przyczepność gumy, przy opracowywaniu mosiądzowania zwrócono uwagę, aby wybrany elektrolit i warunki jego pracy (gęstość prądu i temperatura) zapewniały właściwy stosunek miedzi do cynku w warstwie. Barwy otrzymanego pokrycia tylko w przybliżeniu orientują o składzie mosiądzu. Często mosiądze mają ten sam skład chemiczny, mimo różnej barwy.

Z polecanych w literaturze elektrolitów wypróbowano 4. Podane w tabeli najlepsze wyniki dał elektrolit nr 3. Skład warstwy mosiądzu odpowiadał w przybliżeniu stosunkowi ok. 70% miedzi i ok. 30% cynku. Przyczepność gumy na takim mosiądzu była wysoka i zbliżała się do wartości osiąganej zagranicą tj. 42 — 62 kg/cm².

Nr el-tu	Skład chemiczny	Warunki pracy	Źródło
1.	K ₃ Cu/CN/4 — 59,35 g/lH ₂ O NaCN — 60 g/l ZnO — 7,7 g/l NaHCO ₂ — 11 g/l NH ₄ OH — 3 ml/l	D _k — 1A/dcm ² D _a — 0,5A/dcm ² 3,5 V, 20 min. t — 35 — 40°C, pH — 10,5 do 11,5, wydajność katod. 60 — 70%	Ollard ⁴⁾
2.	K ₃ Cu/CN/4 — 143,2 g/l NaCN — 7,5 g/l Zn/CN/2 — 20 g/l NH ₄ Cl — 2,5 g/l	3 V, 20 min. t. 45°C D _k — 1A/dcm ² D _a — 0,5A/dcm ²	R. 312
3.	K ₃ Cu/CN/4 — 49,03 g/l NaCN — 5 g/l Zn/CN/2 — 7,5 g/l Na ₂ CO ₃ — 14,4 g/l /NH ₄ /4SO ₄ — 4,65 g/l Na ₂ SO ₄ — 22,76 g/l	D _k — 0,3A/dcm ² , 3 — 4 V, 20 min. temp. pokojowa	Elektrolit przygot. w prac. Instytutu
4.	K ₃ Cu/CN/4 — 100,2 g/l NaCN — 42,5 g/l Zn/CN/2 — 13,1 g/l Na ₂ CO ₃ — 7,5 g/l	D _k — 0,25 — 0,5 A/dcm ² ; 3 — 4 V; temp. 40°C; 20 min.	I. G. Farben-Industrie

Schemat postępowania przy mosiądzowaniu przedmiotów stalowych był następujący:

1. odtłuszczanie chemiczne w 25% roztworze sody w temp. 80—90°C,
2. płukanie w gorącej wodzie,
3. płukanie w zimnej wodzie,
4. płukanie w 20% kwasie octowym,
5. płukanie w zimnej wodzie,
6. szczotkowanie drucianką,
7. wytrawianie przez 2 minuty w 2% roztworze kwasu siarkowego,
8. płukanie w zimnej wodzie bieżącej,
9. mosiądzowanie,
10. płukanie w zimnej wodzie bieżącej,
11. płukanie w gorącej wodzie,
12. suszenie w temp. 110° przez 15 minut,
13. gumowanie.

Schemat postępowania przy mosiądzowaniu przedmiotów aluminiowych:

1. Odtłuszczanie w roztworze ługu (4 mole NaOH¹), temp. 15—20°, 30—40 sek.),
2. płukanie w zimnej wodzie bieżącej,
3. wytrawianie w roztworze 6% HNO₃ temp. 20°, czas 1 min.,

4. płukanie w zimnej wodzie bieżącej,
5. cynkowanie kontaktowe (roztwór: 51,85 g/l ZnSO₄ · 7H₂O + 156,235 g/l NaOH, temp. 15—20°, czas 30 sek. do 5 min.),
6. płukanie w zimnej wodzie bieżącej,
7. mosiądzowanie,
8. płukanie w zimnej wodzie bieżącej,
9. zubożnianie w kwasie winowym (2 g/l) czas 5—8 min. temp. 35—40°,
10. płukanie w zimnej wodzie bieżącej,
11. suszenie w temp. 110° w ciągu 15 min.,
12. gumowanie.

Na powierzchniach pokrywanych innymi metalami przyczepność gumy była niska. Na powierzchniach fosforanowych wynosiła 15—28 kg/cm².

Literatura

1. S. Buchan, Rubber to Metal Bonding, London (1948).
2. A. Stabrowski, Żur. Prikl. Chim., XXIV, 471 (1951)
3. BIOS Non 307, 308, 309 i 312.
4. E. A. Ollard, Industrial Electroplating, London (1948).

DZIAŁ WYMIANY DOŚWIADCZEŃ

Oznaczanie wody odczynnikami

Karola Fischera

J. Minczewski
Dział Analityczny G.I.Ch.P.

Przy przeglądaniu ostatnich numerów „Przemysłu Chemicznego” rzuca się w oczy fakt, że każdy z nich zawiera artykuły analityczne. Stanowią one niewątpliwie przyczynek do akcji wszczętej przez Radę Modernizacji Metod Analitycznych. Świadczy to o zainteresowaniu tematem Kolegów — analityków i o istniejących w tej dziedzinie możliwościach. Stworzenie przez Redakcję „Przemysłu Chemicznego” działu Wymiany Doświadczeń jest szczególnie cenne dla nas analityków, których praca niezawsze, raczej rzadko jest ściśle oryginalna, bardzo często polega tylko na dostosowaniu metody do danych warunków wykonania oznaczenia. Prace tego typu, których niewątpliwie wiele wykonuje się anonimowo w laboratoriach analitycznych, stanowią bardzo cenny wkład do wiedzy analitycznej i powinny być udostępnione najszerszemu ogółowi Kolegów. Ułatwi to niejednemu z nas pracę, oszczędzi tak drogiego w naszych laboratoriach czasu.

Sądzić należy, że w dziale Wymiany Doświadczeń znaleźć będzie można w każdym numerze „Przemysłu Chemicznego” szereg ciekawych tego rodzaju prac. Oczekujemy tego przede wszystkim z laboratoriów kontrolnych, które dysponują szczególnie szerokim pod względem ilościowo-statystycznym i asortymentowym materiałem doświadczalnym.

Ze swej strony będziemy starać się dzielić z Kolegami wprowadzanymi nowościami z literatury światowej, które warte są zainteresowania, wzywając do tej akcji wszystkie laboratoria analityczne o charakterze badawczym.

Zagadnienie oznaczania zawartości wody jest jednym z bardzo częstych zadań jakie spotykamy w laboratorium analitycznym.

Zależnie od badanych materiałów, rozporządzalnego czasu i odczynników mamy szereg metod, które pozwalają nam na rozwiązanie tego zadania w lepszy lub gorszy sposób, dając w rezultacie wynik bliższy lub dalszy od prawdy. Jest ciekawe, że żadna z wielu metod nie rozwiązuje tego oznaczenia w sposób absolutny i powszechny. Nie mamy dotychczas w analizie prostej, dokładnej i względnie powszechnej metody oznaczania wody.

Niewątpliwie najlepsze rozwiązanie dają metody, w których woda wchodzi ilościowo do re-

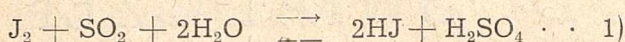
akcji chemicznej ze stosowanym odczynnikiem. Wtedy mamy pewność, że oznaczamy tylko wodę. Metod takich jest kilka, wymienimy tylko działanie karbidem¹) lub sodem²) i pomiar objętości wydzielonych acetyleny lub wodoru, reakcję wody z wodorkiem wapnia³), reakcję z alkoholanem glinu⁴), działanie wody na jodek metylu - magnezowy⁵) połączone z ilościowym wydzieleniem metanu, rozkład chlorku acetylu⁶) lub α - naftoksydwuchlorofosfiny⁷) połączone z wydzieleniem równoważnych ilości chlorowodoru, który odmianowujemy.

Do tego szeregu metod należy oznaczanie wody odczynnikami Karola Fischera⁸). Metodę

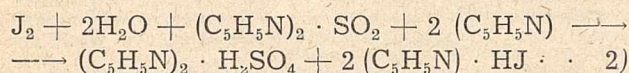
tę znaną i rozpowszechnioną od dość dawna, a zyskującą sobie coraz większe prawo obywatelstwa w laboratoriach analitycznych na świecie, wprowadzono ostatnio w Dziale Analitycznym G.I.Ch.P. Doświadczenia zgodne całkowicie z bardzo obszerną literaturą są pozytywne. Metoda daje szybki i dogodny sposób oznaczania małych ilości wody w szeregu materiałów. Przewycięzenie pewnych trudności początkowych, jakie stwarza konieczność przygotowania zestawu gwarantującego wykonanie oznaczenia w całkowicie bezwodnych warunkach, przygotowanie odczynników, opłaca się w dalszym etapie, kiedy całe oznaczenie wody sprowadza się do jednego miareczkowania.

Poniżej podajemy podstawy teoretyczne metody, sposób przygotowania odczynników, aparatury i wykonania oznaczenia oraz główne kierunki zastosowań podawane przez literaturę.

W roku 1935 Karol Fischer⁸⁾ opublikował metodę oznaczania zawartości wody w metanolu opartą na znanej reakcji Bunsena, w której jod reaguje z bezwodnikiem siarkawym tylko w obecności i przy udziale stechiometrycznej ilości wody. Reakcję tę stosujemy zresztą powszechnie, kiedy chodzi o oznaczenie zawartości dwutlenku siarki w gazach.



Reakcja ta jest odwracalna i kierunek jej przebiegu zależy od odczynu środowiska; w miarę wzrostu kwasowości tego ostatniego (co ma miejsce w wyniku przebiegu reakcji w prawo) przy stężeniach kwasu powyżej 0,05% reakcja zaczyna przebiegać w lewo. Pomysł wykorzystania tej reakcji do oznaczania wody wymaga zatem zubożnienia powstających kwasów, aby reakcja przebiegła całkowicie w prawo. K. Fischer zrealizował te warunki wybierając jako medium do przeprowadzenia całego oznaczenia metanol z dodatkiem bezwodnej pirydyny i przedstawił przebieg reakcji sumarycznie jak niżej:

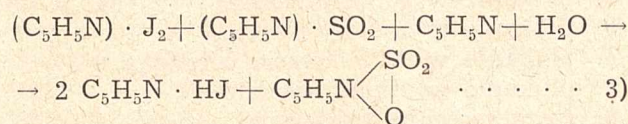


Pośród szeregu innych rozpuszczalników metanol okazał się szczególnie dogodny do przeprowadzenia reakcji.

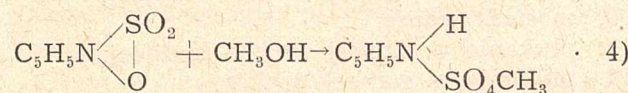
Praktyczne wykonanie oznaczenia polegało wg Fischera na przygotowaniu roztworu pirydyny, jodu i SO_2 w metanolu (wszystkie odczynniki całkowicie bezwodne) i miareczkowaniu tym roztworem (bez dostępu wilgoci z powietrza) badanej próbki do momentu wystąpienia wyraźnego zabarwienia czerwonego od nadmiaru jodu. Miano roztworu odczynnika oznaczano empirycznie mianując wzorcowe roztwory wody w metanolu.

Wyniki otrzymane przez Fischera zostały rozpracowane przez bardzo szerokie grono analityków w wielu kierunkach.

Przed wszystkim wyjaśniono, że tłumaczenie przebiegu reakcji przez Fischera nie było słuszne, że jest ona bardziej skomplikowana i wg nowszych prac⁹⁾ przebiega według następującego równania:



ponieważ wszystko przebiega w środowisku metanolu, zatem:



Występujące w równaniach addukty i związki zostały przez autorów prac wyodrębnione i istnienie ich stwierdzone. Wyjaśniła się również rola metanolu uznanego przez Fischera za najlepszy rozpuszczalnik dla reakcji. Równolegle przeprowadzono szereg badań w kierunku dobrania najwłaściwszych stosunków ilościowych składników odczynnika, jego trwałości, wykonania i zastosowania metody.

W rezultacie tych badań istnieją dziś dwa zasadnicze sposoby przygotowania i stosowania odczynnika oraz dwa sposoby ustalania końca reakcji.

I metoda przygotowania i stosowania odczynnika (pierwotna metoda Fischera) podana jest tu na podstawie literatury.

Odczynnik:

plyn A: do 2,4 l bezwodnej pirydyny (zawartość wody poniżej 0,1%) wprowadza się chłodząc 135 ml ciekłego SO_2 (lub odpowiednią ilość gazowego SO_2 przepuszczonego przez płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym dla osuszenia);

plyn B: w 6,2 l bezwodnego metanolu (zawartość wody poniżej 0,05%) rozpuszcza się 762 g jodu.

Oba płyny przed użyciem miesza się w całości lub proporcjonalnie częściowo. W ten sposób otrzymany odczynnik nie jest zbyt trwały i wymaga częstego (co kilka dni) sprawdzania miana.

Odczynnikiem napełniamy biuretę automatyczną i nastawiamy jego miano miareczkując określoną ilość wzorcowego roztworu wody w metanolu lub etanolu¹⁰⁾. 1 ml tak przygotowanego odczynnika odpowiada 1—5 mg wody (zależy to od zawartości wody w samym odczynieku).

Oznaczenie przeprowadzamy wprowadzając do naczynia do miareczkowania nieznaną próbkę i dodając odczynnika, ciągle przy tym mieszając roztwór aż do osiągnięcia nadmiaru jodu. Całość oznaczenia należy przeprowadzać w naczyniu całkowicie zamkniętym od dostępu wilgoci powietrza.

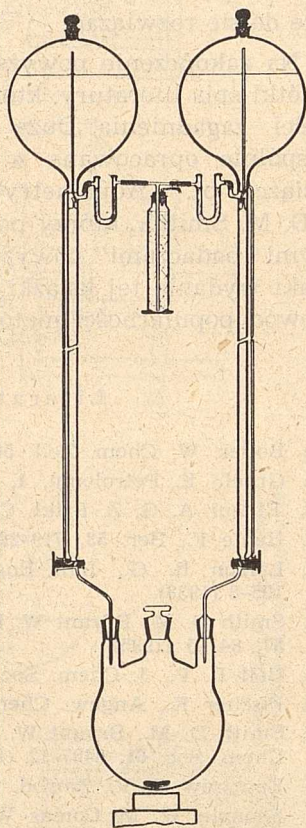
II metoda przygotowania i stosowania odczynnika (wypróbowana w Dziale Analitycznym G.I.Ch.P.).

Nietrwałość odczynnika przygotowanego jak wyżej doprowadziła do opracowania modyfikacji¹¹⁾ polegającej na posługiwaniu się dwoma płynami niezmeszanymi.

Płyn A: w 950 ml bezwodnego metanolu rozpuszcza się 950 ml bezwodnej pirydyny i chłodząc roztwór dodaje się 190 g gazowego suchego bezwodnika siarkawego.

Płyn B: w 2 l bezwodnego metanolu rozpuszcza się 60 g jodu.

Płynami powyższymi, które są trwałe, (dobrze zamykać i chronić przed wilgocią powietrza) napełnia się biurety zestawu. Początkowo ustalą się wzajemne zużycie odczynników na zawartą w nich wodę. W tym celu do kolby zestawu (rys. Nr 1) wprowadza się 25 ml płynu A, po czym z drugiej biurety mianuje się płynem B do osiągnięcia nadmiaru jodu. Ilość ml zużytego płynu B stanowi ślepą próbę, którą uwzględnia się proporcjonalnie przy mianowaniu i oznaczeniach. Mianowanie płynów przeprowadzamy wprowadzając do kolby wzorcowy roztwór wody w metanolu lub odważkę wody, dodajemy 25 ml płynu A, po czym mianujemy płynem B do osiągnięcia takiego samego zabarwienia jak w ślepej próbie. Obliczamy ilość mg wody odpowiadającą 1 ml płynu B — jest to miano odczynnika.



Rys. 1

Podane powyżej zużycie odczynnika w ilości 0,2 — 1,0 ml na 1 mg wody określa granice jego czułości. Wynika z niego dokładność bezwzględna 0,2 — 1mg wody, co przy użyciu do oznaczenia np. 50 g próbki pozwala oznaczyć zawartość wody rzędu 0,0005% — 0,002%.

Przygotowanie bezwodnych odczynników

Pirydyna: dodać około 10% benzenu i powoli destylować, przechodzi najpierw azeotrop woda - benzen, następnie benzen, pozostaje pirydyna bezwodna, gotowa do użycia po ewentualnym przedestylowaniu do suchego odbieralnika zabezpieczonego rurką z żelazem krzemionkowym lub bezwodnym chlorkiem wapnia od dostępu wilgoci powietrza. Przechowywać dobrze zamkniętą.

Metanol:¹²⁾ 5 g suchych wiórków magnezowych i 0,5 jodu resublimowanego umieścić w kolbie o pojemności 2 l zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, dodać 50 — 75 ml metanolu i ogrzewać na łaźni wodnej do zaniku jodu. W reakcji wydziela się wodór, należy więc pracować na grzejniku elektrycznym. Wodór powinien wydzielać się energicznie, w przeciwnym przypadku należy dodać jeszcze 0,5 jodu, po czym ogrzewać całość do zaniku magnezu, który przechodzi w metoksyzwiązek. Następnie dodać 900 ml metanolu, gotować pod chłodnicą zwrotną w ciągu pół godziny, wreszcie oddestylować metanol do suchego odbieralnika zabezpieczonego od dostępu wilgoci z powietrza odrzucając pierwsze 25 ml destylatu.

Jod: rozetrzeć szybko w moździerzu porcelanowym, dodać bezwodnego tlenku wapniowego, rozetrzeć powtórnie i przesublimować. Przechowywać w eksikatorze w zamkniętych naczyniach.

Oznaczanie końca mianowania

Koniec oznaczenia ustalamy w przypadku bezbarwnego roztworu wyjściowego wizualnie. Ciecz barwi się od razu po dodaniu pierwszych ml roztworu jodu na kolor żółty, mianowanie prowadzimy do czerwonego zabarwienia zwracając uwagę na osiąganie zawsze tego samego natężenia zabarwienia roztworu. Wygodnie jest w tym celu oświetlić od dołu kolbę w której prowadzimy reakcję.

Dokładniejsze i łatwiej powtarzalne wyniki otrzymujemy stosując potencjometryczne oznaczanie końca mianowania (jedynie możliwe w przypadku oznaczania zawartości wody w cieczach zabarwionych). W tym celu należy stosować mianowanie wobec elektrod szklanej i platynowej, które wykazują duży skok potencjału w momencie punktu równoważnego.

Możliwe jest również przeprowadzanie oznaczenia przez dodanie nadmiaru odczynnika (według I lub II metody) i odmianowanie nadmiaru odczynnika wzorcowym roztworem wody w metanolu.

Zastosowanie metody ma dwa zasadnicze kierunki:

właściwe oznaczanie wody w różnych materiałach oraz oznaczanie wody otrzymanej w wyniku przeprowadzenia określonej reakcji chemicznej. Ten drugi przypadek pozwala pośrednio oznaczać zawartość związków, z którymi potrafimy ilościowo przeprowadzić reakcję z wydzieleniem wody.

Pierwsza grupa zastosowań obejmuje przede wszystkim oznaczanie wody w cieczach organicznych nie reagujących z jodem. Substancje takie możemy oznaczać wprost.

Aldehydy, ketony niższe, aminy mocniejsze niż benzyloamina, aminoalkohole, metylolomoczniki, pochodne hydrazyny, merkaptany, tiomoczniki, tiokwasy wymagają uprzedniego usu-

nięcia lub odpowiedniego przekształcenia w związki nie reagujące z jodem w warunkach oznaczenia. Metody odpowiednie są podane w literaturze.

Chinony, nadtlenki organiczne, kwas *l*-askorbinowy nie mogą być obecne i nie dają się usunąć ani przekształcić w związki nieszkodliwe.

W dalszym ciągu opracowano szereg oznaczeń wody w produktach handlowych bądź bezpośrednio, bądź przy użyciu wyciągu metanolowego przy czym porównanie wyników z metodą ksylenową wykazuje dobrą zgodność.

Ważną grupę zastosowań stanowi oznaczanie wody w materiałach wybuchowych, które nie mogą być suszone w wyższych temperaturach.

Metoda ta bywa stosowana również do oznaczania wody w substancjach nieorganicznych.

W tym ostatnim przypadku jak również i w niektórych materiałach handlowych, organicznych nie mamy całkowitej pewności oznaczania całej zawartości wody szczególnie przy posługiwaniu się wyciągiem metanolem. Ekstrakcja zależy od sposobu związania wody przez materiał i niewątpliwie jest szereg przypadków, kiedy zupełne jej przeprowadzenie jest niemożliwe.

Druga grupa zastosowań jest bardzo obszerna i ciągle wzrasta. Dla przykładu wymienimy kilka najprostszych:

Oznaczanie grupy alkoholowej¹³⁾ (kwasowej¹⁴⁾ przeprowadzamy estyfikując ją kwasem octowym (metanolem) w obecności fluorku boru jako katalizatora umożliwiającego szybkie przeprowadzenie reakcji do końca, przy czym utworzoną w wyniku wodę odmierzamy odczynnikiem Fischera.

Oznaczanie bezwodników organicznych¹⁵⁾ wykonujemy zadając substancję oznaczonym nadmiarem wody wobec jodku sodowego i pirydyny katalizujących uwodnienie i nadmiar wody oznaczamy jak wyżej.

Grupę karbonylową¹⁶⁾ można skondensować z chlorowodorkiem hydroksyloaminy i oznaczyć utworzoną w wyniku reakcji wodę.

Przykładów tego rodzaju jest już opracowanych w literaturze wiele. Wobec trudności na

jakie napotyka analiza substancji i mieszanin organicznych sądzimy, że celowe jest wzięcie również tej możliwości pod uwagę.

Reasumując powyższe stwierdzić należy, że metoda jest istotnie w szeregu przypadków szczególnie rozpuszczalników organicznych bardzo wygodna. Pewną jej wadę stanowi dość duże zużycie kosztownego odczynnika jakim jest jod. Istotnym zagadnieniem jest regenerowanie tych rozpuszczalników, co przypuszczalnie da się rozwiązać.

Na zakończenie powyższej notatki podajemy krótki spis literatury, który nie wyczerpuje całości zagadnienia. Duża część tegoż została wspólnie opracowana w wydanej w 1948 r. książce pt. „Aquametry“ przez J. Mitchela i D. M. Smitha, którzy po Fischerze byli głównymi badaczami powyżej opisanej metody. Fakt wydania tej książki stanowi jeszcze jeden dowód popularności metody.

Literatura

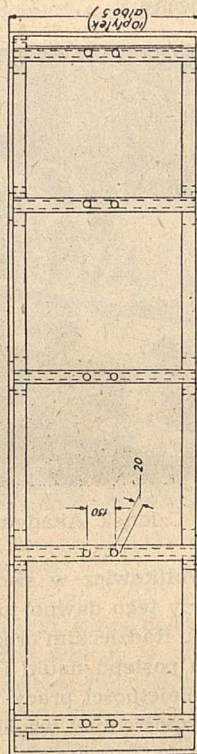
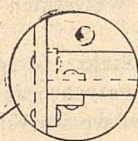
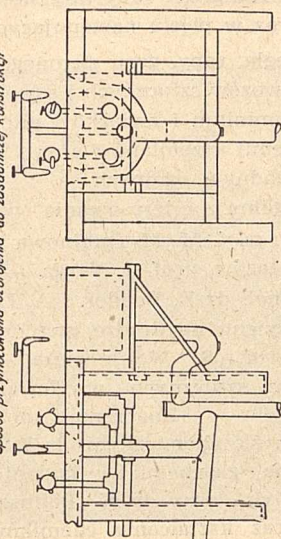
1. Boller. W. Chem. Zeit. **50**, 537-8 (1926).
2. Graefe E. Petroleum, **1**, 813-17 (1906).
3. Elitsur A. G. Z. Prikl. Chim. **14**, 682-8 (1941).
4. Henle F., Ber. **53**, 719-22 (1920).
5. Larson R. G., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **10**, 195-8 (1938).
6. Smith D. M., Bryant W. D. M., J. Am. Chem. Soc. **57**, 841-5 (1935).
7. Bell R. P., J. Chem. Soc. **1932**, 2903-5.
8. Fischer K., Angew. Chem. **48**, 394-6 (1935).
9. Smith D. M., Bryant W. D. M. Mitchel J., J. Am. Chem. Soc. **61**, 2407-12 (1939).
10. Zawarow G. V., Zawod. Lab. **5**, 1314-18 (1936).
11. Seaman W. Mc Comas W. H., Allen G. A., Anal. Chem. **21**, 510 (1949).
12. Vogel A. I., Practical organic chemistry s. 184. Londyn (1948).
13. Bryand W. M. D., Mitchell J. Smith D. M. J. Am. Chem. Soc. **62**, 1, (1940).
14. Ibid **62**, (1940).
15. Ibid **62**, 608 (1940).
16. Ibid **63**, 573 (1941).
17. Mitchell J., Smith D. M. „Aquametry“, New Jork 1948.

Normalny stół laboratoryjny

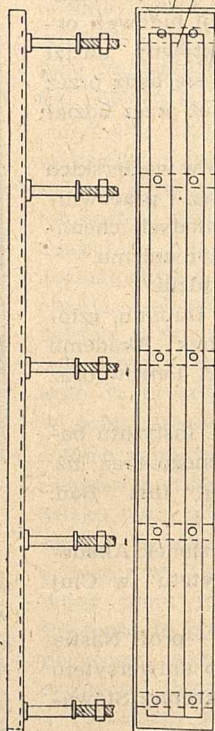
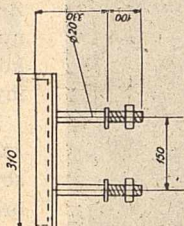
M. Kwiatkowski

Drobny sprzęt laboratoryjny jest od wielu już lat i w wielu krajach objęty normalizacją. Dyskusja rozpoczęta w „Przemyśle Chemicznym“ postawiła problem objęcia tym procesem całego zespołu laboratoryjnego. Oponenti słusznie podkreślili, że w obecnej sytuacji normalizacja laboratorium przyniosłaby więcej szkody niż pożytku. Nie wspomniano natomiast o dojrzałej sprawie normalizacji

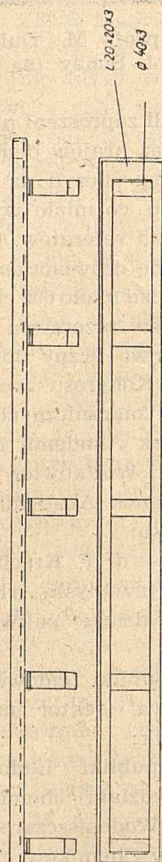
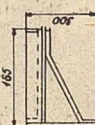
większego sprzętu laboratoryjnego: dygestoriów, stacji miareczkowych, stołów itp. Uwolniłaby ona wiele uwagi i czasu zużywanego na ponawianie projektowania, rysowania i na kalkulacje nieraz wadliwie rozwiązywane. Pozwoliłaby także na prefabrykację tego sprzętu, a więc potanie i uproszczenie budowy laboratoriów. Do powyższej notatki dołączam projekt normalnego stołu laboratoryjnego.



Ramę stołową wypełnić zbrojonym betonem i wylać płytami niecałując od krawędzi. W płycie stołowej pozostawić otwory sześciokątne na doprowadzenia wody, gazu itp. Wzrzuć środka płyty albo z brzegów bocznych lub przednich - na środku pozostawić otwory na nóż. W polki z odczynnikami



Polka naścienna dla formy stołu wazkiej.

[illegible]

Normalny slot laboratorijny

forma podstawowa wolnostojąca

sz. 10 pływ. = 1542,5
dł. 26 " = 3982,5

formy pochodne krótkie

Aug 20 pływak = 3067.5
" 14 " = 2152.5

forma przysięgnięta szerokość 5 prętek = 780,0

Aug 26 pylek = 3982,3
20 " = 3067,5

20	"	= 2601,5
14	"	= 2152,5
8	"	= 1237,5

*) szerokość spójny 2,5; Szerokość spójny brzołowej

[illegible]

--	--	--	--

[illegible]

11

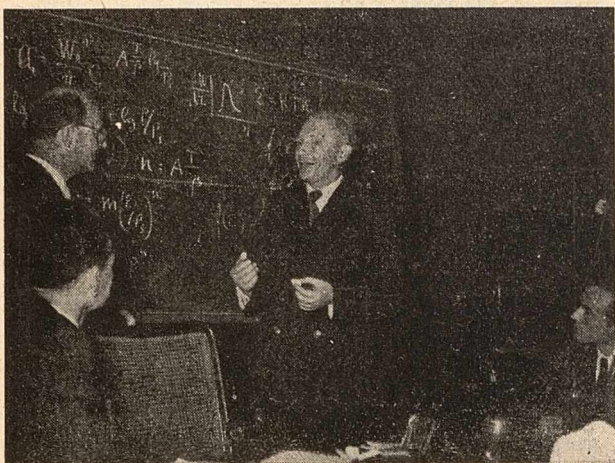
Projekt normalnego stołu laboratoryjnego

ZE ŚWIATA

KONGRES CHEMIKÓW WĘGERSKICH BUDAPESZT, 15 — 18 LISTOPADA 1951 R.

Pod protektorem Węgierskiej Akademii Nauk Stowarzyszenie Chemików Węgierskich zorganizowało Kongres Chemików, którego zadaniem było przedyskutowanie podstawowych zadań planu pięcioletniego węgierskiego przemysłu chemicznego oraz prac badawczych związanych z tymi zadaniami.

Prace Kongresu koncentrowały się zasadniczo dookoła aktualnych zagadnień ciężkiego przemysłu chemicznego i przede wszystkim ciężkiego przemysłu nieorganicznego.



Dyskusja między prof. M. Dubininym (na prawo) i prof. Schay (na lewo)

Na Kongres zostali zaproszeni przedstawiciele chemików radzieckich oraz krajów demokracji ludowej; organizatorzy Kongresu liczyli na ich aktywny udział w pracach Kongresu, co miało wyrazić się bądź przez wygłoszenie własnych referatów, bądź też przez udział w dyskusji, wymianę doświadczeń itp.

Kongres zgromadził około 600 chemików węgierskich zarówno pracowników przemysłu, jak też i pracowników nauki; wyjątkowo liczny udział młodych chemików dodał pracom Kongresu życia i dynamizmu.

W skład delegacji zagranicznych wchodził:

Z ZSRR — członek Akademii M. M. Dubinin, członek Akademii S. I. Wolfkowitz, członek Akademii B. A. Kazanski, członek Akademii A. B. Petrow oraz prof. S. R. Sergijenko;

z Czechosłowacji — dr F. Krechl, dyr. instytutu badawczego ciężkiego przemysłu chemicznego oraz inż. S. Schöngut, kier. działu paliw motor. Inst. Bad. w Mostach;

z Rumuńskiej Republiki Ludowej — członek Akademii Raluca Ripanowa, rektor uniwersytetu w Cluj oraz inż. O. Ogrodnik;

z Bułgarskiej Republiki Ludowej — prof. Nastia Isacowa, dziekan wydziału chemicznego uniwersytetu w Sofii oraz inż. I. Wodeniszczarow, sekretarz Stowarzyszenia Inżynierów Chemików;

z Niemieckiej Republiki Demokratycznej — prof. G. Rienäcker, kierownik zakładu chemii nieorganicznej uniwersytetu w Rostock;

z Polski — prof. dr A. Zmaczyński, Naczelny Dyrektor Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej.

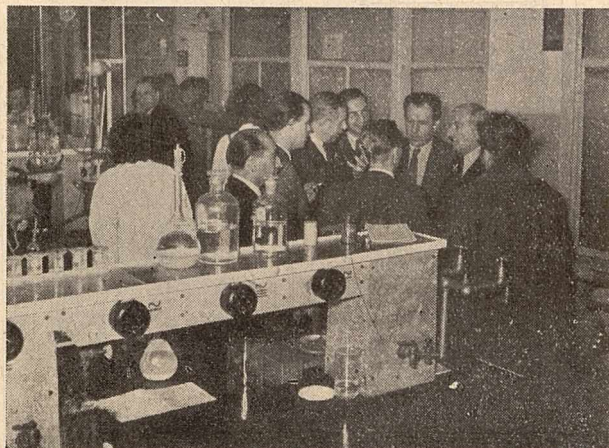
Prace Kongresu odbywały się na zebraniach plenarnych oraz w pięciu następujących sekcjach:

1. węgla, ropy, gazu ziemnego i torfu
2. nawozów sztucznych i surowców nieorganicznych
3. aluminium i związków glinu
4. chemii krzemianów oraz
5. zagadnień ogólnych

Szczególne zainteresowanie wzbudziły następujące referaty: prof. M. M. Dubinowa — O pracach nad adsorpcją gazów, prof. J. Varga — Uwodornianie krajowych smół, dr P. Bendek i A. Laszlo' — Otrzymywanie acetyleny na drodze częściowego utleniania metanu, prof. S. Wolfkowitz — Rozwój przemysłu nawozów sztucznych w Związku Radzieckim, dr J. Fenyő — Znaczenie metod matematycznych w przemyśle chemicznym, dr E. Szódeczky-Kardasz — Znaczenie geochemii w badaniach nad surowcami mineralnymi oraz dr K. Polinszky — Badania naukowe oraz kształcenie chemików dla potrzeb przemysłu chemicznego.

Wyjątkowo żywą dyskusję wywołał referat dr Polinszky'ego; wzięli w niej udział liczni uczestnicy węgierscy zwłaszcza młodzi inżynierowie i przodownicy pracy oraz przedstawiciele wszystkich delegacji zagranicznych.

Z dyskusji tej wynikało, że sprawa prawidłowego ustawienia prac badawczych oraz szkolenia fachowców dla przemysłu stanowi we wszystkich krajach demokracji ludowej problem wciąż aktualny i żywy, wymagający ciągłej wymiany doświadczeń oraz częstej krytycznej oceny.



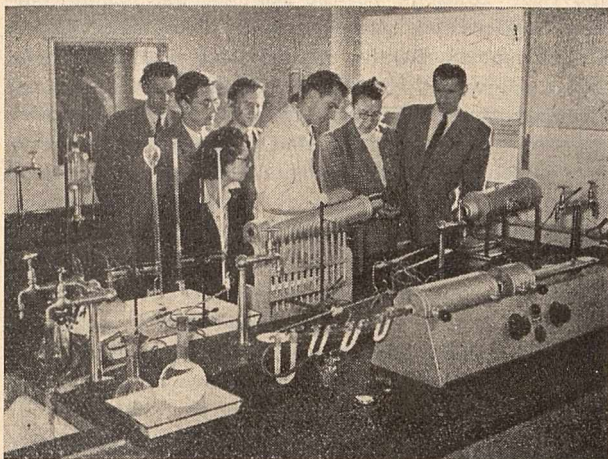
Członek Akademii S. Wolfkowitz

Prof. Wolfkowitz w swoim przemówieniu nakreślił stan obecny tego dawno już rozwiązanego problemu w Związku Radzieckim oraz podkreślił wyjątkowe znaczenie dla postępu nauki i techniki kultywowania zarówno umiejętności pracy zespołowej i kompleksowej, jak też bezpośredniej współpracy naukowców z ludźmi przemysłu.

Szereg innych referatów oraz dyskusja nad nimi, zwłaszcza z zakresu takich zagadnień, jak produkcja nawozów fosforowych przez działanie kwasu azotowe-

go, otrzymywanie soli fluorowych (m. in. kryolitu) dostarczyły delegatowi polskiemu cennych materiałów praktycznych.

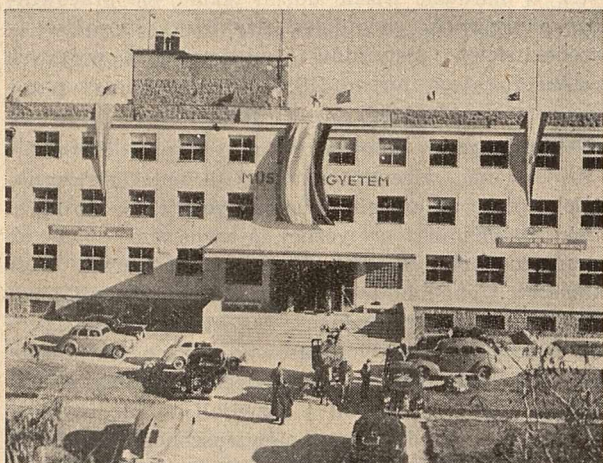
Kongres był przeglądem cennego dorobku chemii węgierskiej lat ostatnich i niewątpliwie oddziałą mobilizującą na szerokie koła chemików węgierskich, zwłaszcza młodych.



Rektor Raluca Ripanowa

Te bardzo przekonujące okoliczności zostały uwypuklone na podstawie licznych faktów i przykładów przez min. S. Czotten'a w przemówieniu wygłoszonym przed zamknięciem obrad Kongresu.

Po Kongresie delegaci zagraniczni mieli możliwość zwiedzić instytuty naukowe oraz ciekawsze chemiczne zakłady przemysłowe. Wycieczki te były cenne również i dlatego, że dały możliwość jeszcze bardziej bezpośredniego zetknięcia się i wymiany myśli między chemikami węgierskimi i delegatami zagranicznymi.



Gmach Wydziału Chemicznego Uniwersytetu w Veszprem

Delegacja uczonych radzieckich, która była szczególnie aktywna, wniosła poważny wkład w prace kongresowe; ta aktywność delegatów radzieckich trwała również i przy zwiedzaniu instytutów i fabryk; ich informacje, spostrzeżenia i uwagi były cennym materiałem do przemyślenia i praktycznego wykorzystania przez uczonych, inżynierów i robotników węgierskich oraz przez towarzyszących delegatów krajów demokracji ludowych.

Wyjątkowo interesująca była wycieczka do miasta Veszprem. Małe to miasteczko powiatowe jeszcze kilka lat temu nawet nie marzyło o tej roli, jaką ma spełnić w rozbudowie węgierskiego przemysłu chemicznego. Decyzją Rządu Węgierskiego Veszprem zostało obrane na centrum badań naukowych chemicznych oraz szkolenia kadr fachowych dla przemysłu chemicznego; obecnie mieszczą się tam już dwa nowowypbudowane instytuty: chemicznego przemysłu ciężkiego i paliw płynnych oraz trzy wydziały chemiczne uniwersytetu.

Uczestnicy tej wycieczki mieli możliwość poznać organizację studiów i prac badawczych, zaznajomić się z licznym zespołem pracowników naukowych, z rozwiązywanymi przez nich tematami oraz z zadaniami na najbliższą przyszłość.

Zarówno prace Kongresu jak i zwiedzanie zakładów naukowych oraz przemysłowych były zorganizowane bardzo starannie; delegacje zagraniczne przyjmowano wszędzie z gorącą serdecznością, zaś gościnność kolegów węgierskich była wprost niezwykła.

Prace Kongresu, entuzjazm twórczy chemików węgierskich, rozmach w rozbudowie zakładów przemysłu chemicznego oraz instytutów badawczych wykazują, że węgierscy chemicy pomyślnie wypełniają zadania, jakie stawia im Węgierska Partia Pracujących w walce o lepsze jutro narodu węgierskiego i trwały pokój.

A.Z.

A. N. BACH

Na podstawie artykułu A. I. Oparina i U. M. Siskjana Wyd. Ak. Nauk ZSRR Moskwa 1946 Leningrad.

A. N. Bach urodzony w r. 1857 już w latach młodości bierze czynny udział w walce rewolucyjnej przeciwko caratowi, a całe swe życie poświęca wielkiej sprawie ludzkości. Swoją pracę naukową wiąże ten wielki biochemik radziecki zawsze z aktywną działalnością społeczną, co w pełni mógł wykazać dopiero po wielkiej rewolucji październikowej.

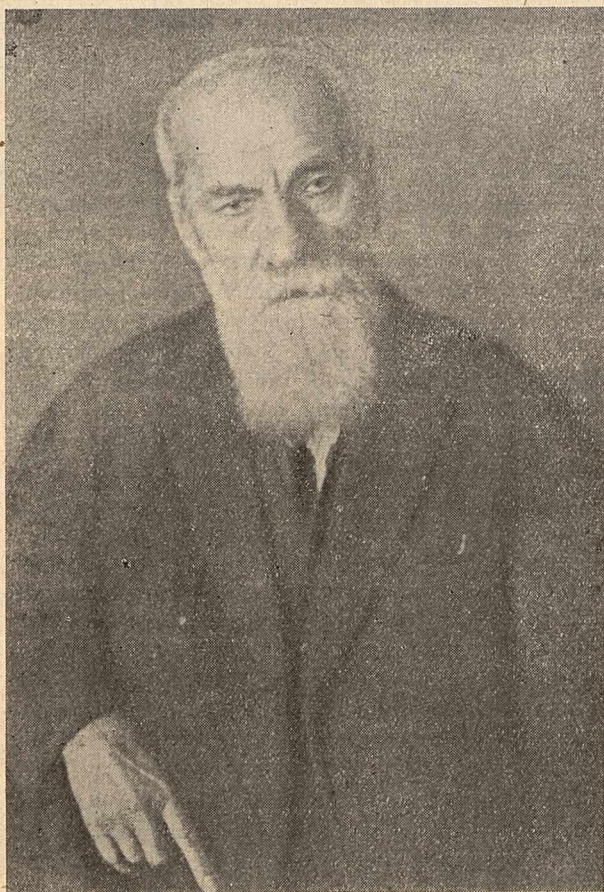
Jedną z głównych zasług Bacha był jego wkład w dziedzinę nauki o asymilacji węgla przez rośliny zielone i po raz pierwszy wypowiedział pogląd, że fotosynteza jest procesem oksydoredukcyjnym. Bach opierał się na powszechnie wówczas panującej teorii formaldehydowej Bayera. Jakkolwiek teoria ta została obalona i obecnie wiemy, że formaldehyd nie jest produktem pośrednim w przebiegu fotosyntezy, to jednak poglądy Bacha upatrujące źródło tlenu wydzielanego w procesie fotosyntezy w nadtlenukach zostały w pełni potwierdzone i rozwinięte.

Bach zajmował się w szerokim zakresie rolą i znaczeniem nadtlenuków w procesie oddychania. Już pół wieku temu przedstawił swoją „teorię powolnego spalania” dotyczącą spalania węglowodanów, białek i tłuszczów. Twierdził, że energia potrzebna do aktywacji tlenu jest dostarczana przez ciała utleniające. Zdolność tę posiadają jednak wyłącznie związki nie-nasycone. Aktywacja polega na zamianie budowy cząsteczki tlenu $O=O$ na $-O-O-$. Przez połączenie z rodnikiem powstaje nadtlenek, który łatwo traci tlen. W ten sposób utleniają się substancje niezdolne do autooksydacji.

Bach badał również własności enzymów oddechowych, szczególnie peroksydazy, która katalizuje wspo-

mnianą wyżej reakcję utleniania kosztem nadutlenków. Zdawał sobie jednak sprawę z tego, że utlenianie tlenem atmosferycznym nie odbywa się w normalnych warunkach w przebiegu oddychania tkankowego. Przypuszczał, że takie utlenianie zachodzi w procesach obronnych ustroju. Wykazał specyficzność oksydaz w stosunku do amin aromatycznych, fenoli i polifenoli. Polifenole utleniają się pod wpływem oksydaz i powstają związki chinonowe (nazwane przez Pałladina pigmentami oddechowymi). Są one bardzo czynnymi akceptorami wodoru i łatwo redukują się z powrotem na polifenole (chromogeny oddechowe).

W licznych pracach Bach podkreślił znaczenie kwasu fosforowego w procesach normalnego oddychania tkanek, a jego zasługą jest uwydatnienie ogromnej roli procesów oksydoredukcyjnych przebiegu przemian żywego organizmu. Należy zaznaczyć, że w Rosji dorewolucyjnej czynne było zaledwie jedno laboratorium badawcze biochemiczne przy Instytucie Medycyny Eksperymentalnej, w którym po śmierci Nencikiego prace naukowe prowadzone były w dosyć skromnym zakresie.



A. Bach

W roku 1921 Bach tworzy Instytut Biochemiczny, który staje się dużym ośrodkiem prac naukowych. Prace Instytutu idą po linii powiązania teorii z praktyką, np. w zastosowaniu do przemysłu spożywczego, który w państwie socjalistycznym z przemysłu drobnego wchodzi na drogę przemysłu wielkiego. Ma to miejsce np. w dziedzinie poznawania surowców roś-

linnego i zwierzęcego pochodzenia i możliwości ich przeróbki.

Wzrasta znaczenie biochemii i biochemików i w związku z tym powstaje konieczność zorganizowania centralnej instytucji kierowniczej, jaką staje się powstały w r. 1935 przy współpracy Bacha i Oparina Instytut Biochemii Akademii Nauk ZSSR. Przy Instytucie założona zostaje samodzielna szkoła biochemii radzieckiej, która zajmuje jedno z honorowych miejsc w nauce światowej. Podstawowym problemem prac naukowych Instytutu jest poznanie procesów enzymatycznych i kierowanie nimi. Daje to początek powstaniu przy Instytucie działu Biochemii Technicznej. Pogłębienie poznania działania enzymów pozwoli technologowi odpowiednio i świadomie pokierować procesami przemysłowymi w praktyce w sensie nasilenia procesów korzystnych i osłabienia szkodliwych.

Światowa opinia naukowa wysoko oceniła zasługi Bacha. W r. 1943 został Bach zaliczony w poczet honorowych członków Królewskiego Towarzystwa Przemysłu Chemicznego w Londynie i również Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego w Nowym Jorku.

Za swą wybitną działalność naukową został Bach mianowany laureatem Premii Stalinowskiej i kilkakrotnie odznaczony najwyższymi premiami i orderami Związku Radzieckiego.

UCHWAŁY NARADY W SPRAWIE TEORII BUDOWY ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Wg Izw. Akad. Nauk SSSR. Otdel. Chim. Nauk, (1951), 652.

W dniach 11—14 czerwca r. 1951 odbyła się zorganizowana przez Oddział Nauk Chemicznych A.N. SSSR narada w sprawie teorii budowy związków organicznych. W naradzie wzięło udział ponad 400 pracowników naukowych: chemików, fizyków i filozofów — przedstawicieli instytutów badawczych i wyższych uczelni z całego terenu ZSSR. Przewodniczył naradzie członek Akademii M. M. Dubinin.

Niedostateczne skoncentrowanie uwagi chemików i fizyków na walce o światopogląd materialistyczno-dialektyczny w chemii i związanych z nią działach fizyki, w chemii teoretycznej, a zwłaszcza — chemii organicznej doprowadziło do tego, że pewna część radzieckich chemików uległa wpływowi błędnej idealistycznej „teorii rezonansu”. Uczestnicy narady poddali druzgocącej krytyce zarówno „teorię rezonansu”, jak i omyłki tych uczonych radzieckich, którzy w pracach swych przyjmowali i rozwijali tę błędną koncepcję. Silnie podkreślono niewzruszoność teorii budowy związków organicznych podanej przez wielkiego rosyjskiego uczonego A. M. Butlerowa, która to teoria jest podstawą całej współczesnej chemii organicznej, wskazano na palącą konieczność dalszego rozpracowywania materialistycznej teorii budowy podanej przez Butlerowa oraz głębokich badań zarówno jego prac, jak i prac wybitnych przedstawicieli jego szkoły w chemii organicznej.

Na zasadzie sprawozdań komisji podkreślono, że za lata pięciolatek stalinowskich ugruntowany został w ZSSR potężny przemysł syntezy chemicznej, organicznej: po raz pierwszy na świecie stworzono przemysł kauczuku syntetycznego, przemysł paliwa płyn-

nego, włókna sztucznego, barwników, mas plastycznych itp. W ostatnich czasach osiągnięto wielkie sukcesy w produkcji skomplikowanych preparatów dla celów zdrowotnych, spożywczych, włókienniczych i dla innych dziedzin przemysłowych. Budowane są fabryki antybiotyków, środków przeciwegryźliczych, antymalarycznych i innych lekarskich preparatów, fotosensybilizatorów, insektycydów, fungicydów itp.

Zebrani podkreślili, że zdobycze chemicznego przemysłu organicznego związane są z twórczym rozwojem badań w zakresie chemii organicznej w ZSRR, z pracami takich uczonych, jak: Zielinski, Kazanski, Mołdawski, Faworski, Demianow, Namiotkin, Kiźnier, Arbuzow, Lebiediew, Radionow, Niesmiejjanow i inni.

Jednakże na równi z owocnymi pracami naukowymi rozpowszechniły się szkodliwe poglądy spaczające naukę Butlerowa. W szeregu podręczników i monografii radzieckich przemilczano zostało nazwisko Butlerowa jako twórcy teorii budowy związków organicznych i niedostatecznie uwypuklono wkład uczonych radzieckich do rozwoju teorii chemii organicznej, a w ostatnich latach rozpowszechniła się tzw. „teoria rezonansu” Paulinga, czy „teoria mezomerii” Ingolda przeciwstawiająca się podstawowym założeniom teorii Butlerowa.

Jedną z podstawowych przyczyn rozpowszechnienia się idealistycznej „teorii rezonansu” w radzieckiej literaturze naukowej był niedostateczny rozwój krytyki naukowej wśród chemików, którzy nie zwrócili uwagi na ideologiczną szkodliwość tej teorii i nie czuwali należycie nad zagadnieniami metodologii radzieckiej chemii.

Narada zatwierdziła sprawozdanie komisji Oddziału Nauk Chemicznych A.N. ZSSR, które poddało analizie stan współczesny teorii budowy chemicznej, wykazało idealistyczne podstawy teorii rezonansu i mezomerii, wytknęło błędy niektórych uczonych radzieckich i wytyczyło tory dalszego rozwoju teorii wypracowanej przez Butlerowa.

Narada uważa za konieczne skoncentrowanie wysiłków nad opracowaniem teorii chemii organicznej. Przewodnym kierunkiem chemii organicznej jest kierunek syntetyczny i związane z nim badania budowy i własności substancji organicznych, włącznie z występującymi w przyrodzie, przy pomocy metod syntezy organicznej. W syntezie organicznej najjaszawiej przejawia się związek teorii z praktyką, w pracach syntetycznych stale sprawdza się i pogłębia teoria budowy. Ta ostatnia znajduje nowe podniebty do rozwoju właśnie przy syntetycznym kierunku badań.

Narada stwierdza, że najważniejszym zadaniem chemii organicznej jest twórcze rozwinięcie nauki Butlerowa, pogłębienie i rozszerzenie jego podstawowych założeń w świetle współczesnych wyobrażeń o budowie materii. Ten rozwój teorii chemii organicznej powinien opierać się przede wszystkim na światopoglądzie materialistyczno-dialektycznym ze zdecydowanym zwalczaniem wszelkich teorii idealistycznych i mechanistycznych.

Należy skoncentrować uwagę chemików radzieckich na pogłębieniu i rozszerzaniu wiadomości o budowie materii i na rozwijaniu teorii wpływu wzajemnego atomów w cząsteczce. Konieczne jest opracowanie problemu zależności zdolności reakcyjnej cząsteczki

od jej budowy i środowiska. Nadzwyczaj ważne znaczenie ma badanie problemu procesów elementarnych, jak również mechanizmu i kinetyki reakcji, w tej liczbie — reakcji katalitycznych. Podkreślono również wagę badań zależności własności chemicznych, fizycznych i fizjologicznych substancji organicznych od ich budowy.

W związku z tym podkreślono zbyt mały udział fizyków radzieckich w walce o stworzenie przodującej teorii budowy chemicznej. Pomoc fizyki z jej całym bogactwem metod eksperymentalnych i teoretycznych jest konieczna. Narada stwierdza, że fizyczne metody badań nie znalazły jeszcze dostatecznego rozpowszechnienia w chemii organicznej, jak również niedostateczny jest udział fizyków-teoretyków w opracowaniu chemii kwantowej.

Tylko przy współpracy chemików i fizyków teoria budowy związków organicznych stanie się tą teorią ilościową, do stworzenia której wzywał Butlerow.

Podkreślono konieczność wydania nowych podręczników chemii organicznej z właściwym oświetleniem współczesnego stanu tej nauki oraz przyspieszenia wydania prac klasyków chemii krajowej, a przede wszystkim pełnego wydania prac M. M. Butlerowa i W. W. Markownikowa.

Oddział Nauk Chemicznych A.N. ZSRR oraz wyższe uczelnie powinny skoncentrować uwagę w kierunku chemii organicznej i wzmocnić walkę przeciw przenikaniu do chemii teoretycznej obcych nauce radzieckiej idealistycznych „teorii”.

NOWE OSIĄGNIĘCIA W DZIEDZINIE HORMONÓW I ORGANOPREPARATÓW

Chemische Technik, 3, 327 (1951)

W związku z ogromnym znaczeniem hormonów i organopreparatów w medycynie ukazało się w ciągu ostatnich lat wiele prac doświadczalnych i klinicznych w tej dziedzinie.

Przejrzymy pokrótce te osiągnięcia:

Witamina B₁₂ i wyciągi wątrobowe

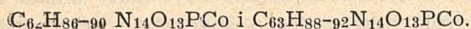
Początkowo otrzymywano witaminę B₁₂ z wątroby przy czym dla otrzymania paru gramów witaminy B₁₂ zużywano bardzo duże ilości wątroby. Dopiero, gdy udało się ten preparat otrzymać z mączki rybnej, żółtka jaja, nawozu krowiego, można było pomyśleć o zastosowaniu jego nie tylko dla celów ściśle naukowych. Mało wiemy jeszcze o wytwarzaniu witaminy B₁₂ przez mikroorganizmy. W każdym razie preparat otrzymany w postaci krystalicznej z hodowli *Streptomyces griseus* zawierał tak samo jak witamina B₁₂ wyosobniona z wątroby fosfor i kobalt i wykazywał tę samą aktywność biologiczną.

Witamina B₁₂ znacznie przyspiesza wzrost wielu drobnoustrojów, szczególnie odmiany *Lactobacillus Lactis* Dorner i *Lactobacillus* Leichmani są pod tym względem charakterystyczne. Wypróbowanie skuteczności działania witaminy B₁₂ powinno raczej pójść w tym kierunku.

Analiza popiołu wykazała w krystalicznej witaminie B₁₂ zawartość kobaltu w ilości 4,5%. O obecności kobaltu w organizmie ludzkim wiadano już dawno, jednak jego działanie i znaczenie wykazały dopiero ba-

dania lat ostatnich. Kobalt podobnie jak żelazo pobudza wytwarzający krwinki czerwone szpik kostny i należy do najbardziej ważnych pierwiastków śladowych w naszym organizmie.

Ciepota cząsteczkowa witaminy B₁₂ wynosi 1300 przy czym w fazie dyskusyjnej są dwa następujące wzory dla witaminy B₁₂.



Na podstawie dotychczasowych badań można przyjąć, że witamina B₁₂ jest związkiem zawierającym pierścienie pyrolowe z kobaltem jako atomem centralnym. Witamina B₁₂ rozpuszcza się dobrze w wodzie, względnie dobrze w etanolu, acetonie, fenolu i kwasie octowym lodowatym. W eterze, chloroformie, benzenie, eterze naftowym jest nierozpuszczalna.

Heparyna i dikumarol

Heparyna została otrzymana w r. 1916 jako wyciąg z wątroby ssaków. Jest preparatem stosowanym w terapii o czynności przeciwskrzepowej. Jest to proszek rozpuszczalny w wodzie, przy czym syntetycznie heparyny nie udało się jeszcze dotychczas otrzymać. W skład heparyny wchodzi kwas glukuronowy, glukozamina, kwas octowy i kwas siarkowy, budową swoją przypomina więc kwas mukoityno-siarkowy. Stosowana jest przy zakrzepach i zatorach płuc.

Drugim środkiem o czynności przeciwskrzepowej jest dikumarol. Jest to składnik koniczyzny, otrzymany syntetycznie w r. 1942. W przeciwieństwie do heparyny może być stosowany doustnie. Dużą trudność przy jego stosowaniu stanowi dawkowanie, gdyż użycie tego środka w nadmiarze jest niebezpieczne. Działanie następuje dopiero po 48 godzinach w związku z czym dikumarol lepiej jest stosować łącznie z heparyną.

Cortizon

Cortizon (17 hydroksy 11 dehydrokorty kosteron) jest hormonem kory nadnerczy. Działa leczniczo w przewlekłym i ostrym gościecu stawowym. Podobne działa-

nie terapeutyczne posiada hormon przedniego płata przysadki pobudzający wydzielanie hormonu kory nadnerczy. Jest to hormon adrenokortykotropowy zwany A.C.T.H. Otrzymywanie obu powyższych preparatów jest na razie bardzo kosztowne.

Ponieważ między budową i działaniem hormonów płciowych i substancjami rakotwórczymi zachodzi duże podobieństwo, być może więc w przyszłości etiologię nowotworów można będzie postawić na gruncie endokrynologicznym.

REAKCJE UWODORNIANIA I ODWODORNIANIA NA KOBALCIE α i β

A. M. Rubinsztejn i N. A. Pribytkowa *Izwestija Ak. Nauk ZSRR*, (1951), 70.

Trzykrotnie krystalizowany, czysty azotan kobaltu poddawano rozkładowi w temperaturze 300°C, a następnie redukowano otrzymane tlenki wodorem. W temperaturach niższych (320—360°) otrzymywano odmianę α kobaltu o budowie heksagonalnej; w wysokich temperaturach (powyżej 600°C) powstawała wyłącznie regularna (sześcienna) odmiana β ; redukcja w temperaturach pośrednich (360—600) dawała w rezultacie mieszaninę obu odmian. Z tak otrzymanych odmian kobaltu przygotowywano kontakty na nośniku — węglu aktywnym — albo bez nośnika. Badano aktywność tych kontaktów w reakcji uwodorniania (aceton, etylen, benzen, cykloheksen) oraz odwodorniania (cykloheksan, etanol) szeregu związków organicznych. Strukturę kontaktów ustalano metodą rentgenograficzną; badania stopnia uwodornienia i odwodornienia (% przemiany w oznaczonych temp.) przeprowadzano refraktometrycznie lub za pomocą analizy gazów.

Badania wykazały, że heksagonalna odmiana (α) kobaltu otrzymywana przy redukcji w niskich temp., a także mieszanina obu odmian jest o wiele bardziej aktywna od odmiany regularnej (β) otrzymywanej powyżej 600°; prawdopodobnie wysoka temperatura powstawania odmiany β wpływa na wytwarzanie się kryształków Co z minimalnymi brakami strukturalnymi, co daje w wyniku małą aktywność katalityczną.

KRONIKA

KRONIKA SIT PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

Komisja Postępu Technicznego przy Zarządzie Głównym SIT Przem. Chem. wznowiła swą działalność. W skład nowo ukonstytuowanej Komisji weszli następujący członkowie: inż. Palion (przewodniczący), mgr Synowiedzki, inż. Axt, inż. Solecki, inż. Gawecka, ob. Kondras, inż. Kozłowski i inż. Bełżecki.

Komisja P.T. będzie opierała program swojej pracy na wytycznych Narodowego Planu Gospodarczego, w szczególności na planach technicznych przemysłu chemicznego.

Zakres działania Komisji P.T. jest następujący:

1. spowodowanie realizacji projektowanych wynalazków, udoskonaleń i usprawnień pracowni-
czych oraz ich masowe rozpowszechnianie,
2. wprowadzanie i rozpowszechnianie metody Ko-
walowa,

3. spowodowanie przenoszenia doświadczeń oraz szkolenia kadr z jednych przedsiębiorstw na inne o zbliżonej technologii,
4. inicjowanie wprowadzania nowoczesnych metod produkcyjnych w oparciu o krajowe bazy surowcowe.

Przy realizowaniu swego programu Komisja P.T. będzie wciągać rzeczoznawców specjalistów do udziału w pracach.

PRZODUJĄCE ZAKŁADY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Następującym zakładom przemysłu chemicznego zostały przyznane w III kwartale 1951 r. nagrody za najlepsze wyniki w wykonaniu i przekroczeniu planów produkcyjnych, obniżkę kosztów własnych, poprawę jakości i poprawę warunków higieny oraz bezpieczeństwa pracy:

Z a k ł a d	N a g r o d a	O d z n a c z e n i e
1. Centralny Zarząd „Erg”. Wyróżniony zakład.	zł. 8.000.—	—
2. Centralny Zarząd Przem. Farmaceutycznego. Wytwórnia Nr 2,	„ 8.000.—	Zatrzymuje proporzcyk przechodni
3. Zjednoczone Zakłady Farb i Lakier. Wytwórnia Nr 2.	„ 8.000.—	Przejmują proporzcyk przechodni od fabryk we Włocławku.
4. Zjednoczone Zakłady Gazów Technicznych. Wytwórnia Nr 15.	„ 3.000.—	Proporzcyk przechodni z Wytwórni Nr 10
5. Centralny Zarząd Budowy Zakładów Chemicz. w Wyrach.	„ 5.000.—	Sztandar przechodni z Wytwórni Nr 3
6. Centralny Zarząd Barwników i Półproduktów. Zakłady w Pabianicach.	„ 16.000.—	Sztandar przechodni
7. Centralny Zarząd Przemysłu Syntezy Chemicznej. Wytwórnia im. 1 Maja.	„ 16.000.—	Sztandar przechodni od Z.P.A. im. F. Dzierżyńskiego.
8. Centralny Zarząd Przemysłu Papierniczego. Zakłady Papiernicze w Kaletach.	„ 16.000.—	Sztandar przechodni
9. Centralny Zarząd Przemysłu Siarkowego i Nawozów Fosforowych. Wyróżniony zakład.	„ 7.000.—	—
10. Centralny Zarząd Przemysłu Nieorganicznego. Wyróżniony Zakład.	„ 16.000.—	—
11. Centralny Zarząd Przemysłu Gumowego. Z.P.G. Piastów.	„ 8.000.—	—

ZJAZD NAUKOWO-TECHNICZNY W SPRAWIE ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Dn. 16 i 17 grudnia br. odbył się w Domu Technika w Warszawie Zjazd Naukowo-Techniczny poświęcony sprawom oczyszczania wód odpływowych w przemyśle rolnym i spożywczym. Zjazd został zorganizowany przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Rolnego i Spożywczego w porozumieniu z Ministerstwem Przemysłu Rolnego i Spożywczego i Ministerstwa Handlu Wewnętrznego. Na Zjeździe wygłoszone zostały następujące referaty:

„Zasady gospodarki ściekowej“ — prof. dr Adolf Joszt,

„Higieniczna ocena wód odpływowych w przemyśle rolnym i spożywczym“ — prof. dr Jan Just,

„Wytyczne oczyszczania wód odpływowych w przemyśle rolnym i spożywczym“ — inż. mgr Zygmunt Rudolf,

„Przegląd krytyczny urządzeń do oczyszczania wód odpływowych i stan tych urządzeń w przemyśle rolnym i spożywczym — inż. Roman Borkowski,

„Charakterystyka i metody oczyszczania wód odpływowych w przemyśle rolnym i spożywczym — prof. dr. Tadeusz Kirkor.

W Zjeździe wzięło udział około 150 osób, w tym trzej przedstawiciele z Czechosłowacji (prof. dr W. Jonasz, prof. dr M. Kouhot, prof. dr J. Bulicek), przy czym dr Jonasz wygłosił referat „O nowych kierunkach w rozwiązywaniu zagadnień oczyszczania wód odpływowych w przemyśle spożywczym“, a dr Bulicek mówił „O zużytkowaniu i oczyszczaniu wód odpływowych w przemyśle spożywczym“.

Na zjeździe reprezentowane były zainteresowane resorty, jak Min. Przem. Rolnego i Spożywczego, Min.

Zdrowia, Min. Gospodarki Komunalnej, PKPG i również dosyć licznie świat naukowy.

Nie jest przypadkiem, że właśnie zagadnienie ścieków odpływowych mobilizuje dziś prawie wszystkich specjalistów z tej dziedziny. Wchodzi tu bowiem w grę zarówno ekonomiczna strona zagadnienia racjonalnej gospodarki wodnej, jak również troska o higieniczne warunki życia naszego społeczeństwa.

Racjonalna gospodarka wodna w związku z ograniczonymi zapasami wody w naszym kraju nie tylko nie znalazła rozwiązania w ustroju kapitalistycznym Polski przedwrześniowej lecz nawet zagadnienie to przybrało wręcz katastrofalne rozmiary.

W dzisiejszych warunkach socjalistycznego ustroju Polski Ludowej problem ten jest możliwy do rozwiązania, gdyż nie ma już elementów kapitalistycznych, dla których ważny był jedynie zysk, nie dobro narodu i ogólnogospodarcza celowość problemu.

Tendencje te były przewodnią myślą obrad poszczególnych sekcji odbywającego się Zjazdu. (Seksja Cukrownicza, Seksja Ziemniaczana, Seksja Mleczarsko-Tłuszczowa i Produktów Zwierzęcych, Seksja Fermentacyjna i Owocowo-Warzywna).

W referatach i koreferatach wygłoszonych na posiedzeniach Sekcji został zanalizowany obecny stan urządzeń do oczyszczania wód ściekowych, omówione metody dotychczas stosowane w poszczególnych gałęziach przemysłu i ich krytyczna ocena oraz podane orientacyjne wytyczne z uwzględnieniem specyfiki każdej branży.

Obecni na Zjeździe koledzy z Czechosłowacji wypowiadali się na obradach poszczególnych Sekcji, dzieląc się swoim doświadczeniem i wiedzą.

Wszyscy uczestnicy Zjazdu stwierdzili, że ideałem dla naszej gospodarki wodnej byłby fakt zużytkowania dla wszystkich wód ściekowych.

Wnioski przedstawione przez poszczególne Sekcje na plenarnym posiedzeniu szły po linii spotęgowania działalności Instytutu Gospodarki Komunalnej i Instytutu Wodnego oraz szeregu Wojewódzkich Komitetów ochrony przed zanieczyszczaniem na terenach najbardziej pod tym względem zagrożonych.

Wnioski te koncentrowały się wokół takich zagadnień jak:

uruchomienie dotychczas nieczynnych urządzeń oczyszczania wód w naszych fabrykach i zainstalowanie takich chociażby najmniejszych tam, gdzie dotychczas one jeszcze nie istniały,

wykorzystanie w szerszym zakresie metody opracowanej przez prof. Pietrzykowskiego,

wykorzystanie odpowiednich ścieków dla zraszania łąk celem podniesienia plonów,

przystąpienie do badań naukowych w zakładach wyższych uczelni i Instytutach wyżej wspomnianych, wykorzystując w tym wypadku studentów i magistrantów,

popularyzacja zagadnień gospodarki wodnej wśród naukowców i racjonalizatorów,

utworzenie międzyresortowych komisji dla wspólnego opracowania projektów odpowiednich instalacji,

utworzenie specjalnych zespołów składających się z hydrotechników, hydrobiologów, biochemików i przedstawicieli zainteresowanych przemysłów celem rozwiązania kompleksu zagadnień związanych z gospodarką wodną.

Aczkolwiek zagadnienie racjonalnej gospodarki wodnej w dużym stopniu interesuje również przemysł chemiczny, zanotować musimy w tym miejscu fakt nieobecności na Zjeździe przedstawicieli Ministerstwa Przemysłu Chemicznego.

KRONIKA PRZEMYSŁU GUMOWEGO

Podkomisja Metod Badania Gumy, pracująca w ramach Komisji Gumy Polskiego Komitetu Normalizacyjnego opracowała szereg podstawowych norm na metody badania gumy, wymienione poniżej:

- 1) Guma — Oznaczanie zawartości wody niezwiązanej chemicznie PN/C -04211.
- 2) „ Aparat ekstrakcyjny — PN/C — 04212.
- 3) „ Badania chemiczne. Przygotowanie próbek. PN/C — 04213.
- 4) „ Oznaczanie wyciągu acetonowego. PN/C -04219.
- 5) „ Oznaczanie zawartości siarki niezwiązanej chemicznie. PN/C -04220.
- 6) „ Oznaczanie zawartości nie zmydlających się substancji. PN/C-04221.
- 7) „ Oznaczanie zawartości parafiny i cerezyny. PN/C — 04222.
- 8) „ Oznaczanie wyciągu chloroformowego PN/C — 04223.
- 9) „ Oznaczanie wyciągu alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego PN/C — 04224.
- 10) „ Oznaczanie całkowitej zawartości siarki. PN/C — 04225.

- 11) „ Oznaczanie całkowitej zawartości napelniaaczy. PN/C — 04226.
- 12) „ Oznaczanie zawartości siarki w napelniaaczach. PN/C — 04227.
- 13) „ Oznaczanie zawartości siarki związanej chemicznie z kauczukiem. PN/C — 04228.
- 14) „ Obliczanie zawartości kauczuku. PN/C — 04229.
- 15) „ Oznaczanie popiołu. PN/C — 04230.
- 16) „ Oznaczanie zawartości sadzy i grafitu. PN/C — 04231.
- 17) „ Oznaczanie zawartości antymonu. PN/C — 04232.
- 18) „ Oznaczanie gęstości względnej metodą wagową. PN/C — 04215.
- 19) „ Oznaczanie zmian ciężaru i objętości pod wpływem cieczy. PN/C — 04236.
- 20) „ Oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie. PN/C — 04206.
- 21) „ Kształtki próbne do oznaczania wytrzymałości na rozciąganie PN/C — 04217.
- 22) „ Oznaczanie wytrzymałości na rozdzieranie wg Goodricha. PN/C — 04235.
- 23) „ Oznaczanie przyspieszonego starzenia metodą Bierra i Davisa. PN/C — 04207.
- 24) „ Oznaczanie wytrzymałości na zginanie ebonitu. PN/C — 04241.
- 25) „ Pomiar elastyczności uderzeniową metodą Schob'a. PN/C — 04234.
- 26) „ Pomiar miękkości metodą kulki 10/1. PN/C — 04237.
- 27) „ Pomiar twardości metodą Schore'a. PN/C — 04238.
- 28) „ Oznaczenie trwałego odkształcania przy ściskaniu. PN/C — 04243.

NARADA ROBOCZA

KIEROWNIKÓW KOMÓREK WYNAŁAZCZOŚCI

Dnia 11 I. br. odbyła się w Ministerstwie Przemysłu Chemicznego przy udziale przedstawiciela PKPG, przedstawiciela SIT, Przem. Chem. i przedstawiciela związku Zawodowego pierwsza robocza narada szkoleniowa kierowników komórek wynalazczości.

Na naradzie reprezentowane były Centralne Zarządy nadzorowane przez Ministra Przemysłu Chemicznego.

Zebranie zagał dyr. Axt, który w swoim przemówieniu podkreślił, że dotychczasowy żywiołowy charakter poczyną racjonalizatorskich powinien się zmienić. Wynalazczość pracownicza ujęta jest już przepisami normatywnymi i jest kierowana i planowana przez czynniki odgórne.

Pomysły racjonalizatorskie przyniosły państwu w roku 1951 ponad 40 milionów złotych oszczędności. Planowana suma oszczędności wyniesie na rok 1952 75 milionów złotych. Podana suma 75 milionów jest zdaniem referenta zbyt niska i powinna być przekroczona. Suma ta powinna być rozbita na poszczególne Centralne Zarządy a przez te ostatnie na podległe sobie zakłady pracy.

Celem zlikwidowania zaległych wniosków racjonalizatorskich Ministerstwo Przemysłu Chemicznego proponuje ustalenie pewnych elementów obowiązujących, którymi byłyby wskaźniki ustalone dla poszczególnych zakładów przemysłowych.

W dalszej części zebrania prowadzonego przez ob. Kondrasa zostały wygłoszone referaty robocze dotyczące organizacji pracy komórek wynalazczości, zwalczanie zaległości, szybkiej realizacji projektów oraz planu ruchu wynalazczego na rok 1952. Dyskusja była bardzo ożywiona i wykazała jak ważną sprawą jest tego rodzaju akcja szkoleniowa dla powodzenia ruchu wynalazczości w przemyśle chemicznym.

Plan ruchu wynalazczości na rok 1952 obejmuje umówienie tego ruchu w przemyśle chemicznym. W roku 1951 każdy 24 pracownik grupy przemysłowej był racjonalizatorem, w r. 1952 już każdy 19 pracownik ma się nim stać. Na rok 1952 planowane jest między innymi urządzenie ogólnokrajowej wystawy wynalazczości i poraz pierwszy w Polsce miesiąca wynalazczości pracowniczej.

KRONIKA ZAGRANICZNA

Powojenny pięcioletni plan wydobywania węgla w ZSRR został wykonany przedterminowo. Już w r. 1951 wydobyto o 57% węgla więcej niż w r. 1940 i pod względem wydobywania węgla Związek Radziecki zajął drugie miejsce na świecie. Wydajność pracy górników wzrosła w r. 1951 o 7,6% w porównaniu z r. 1950. Wiceminister przemysłu węglowego ZSRR Kuźmicz stwierdza w dzienniku „Izwestia“, że w ciągu kilku ubiegłych lat wzrost wydobywania węgla wynosił przeciętnie 24 miliony ton rocznie. Pod względem wyposażenia technicznego i stopnia mechanizacji procesów wydobywczych radziecki przemysł węglowy zajmuje pierwsze miejsce na świecie.

Wg danych Ministerstwa Górnictwa ZSRR produkcja ropy naftowej w r. 1951 przekroczyła o 11% produkcję z r. ubiegłego. „Izwestia“ donoszą o znacznym przyspieszeniu wierceń w okolicy Ufy. W r. 1951 udało się wzmoczyć szybkość obniżania wierceń o 43%. Wydajność wiercenia wyniosła 1166 m na wieżę wiertniczą na miesiąc. Wydajność tę należy uważać za bardzo dobrą zwłaszcza dlatego, że twardość skał w okolicy Ufy znacznie przewyższa twardość podłoża na kaukaskich polach naftowych. Zagłębie naftowe Emba wykonało podwyższony plan produkcji na r. 1951 już do dnia 20 listopada tego roku. Załoga „Mołotoneft“ w Baku powzięła zobowiązanie wykonania tego planu na 15 listopada, aby przez pozostałe półtora miesiąca dać krajowi do dyspozycji dalsze dziesiątki tysięcy ton ropy naftowej.

W Chińskiej Republice Demokratycznej szczególna uwaga zwrócona jest na produkcję olejów roślinnych, które stanowią poważną pozycję eksportową tego kraju. Podawane są następujące cyfry produkcji nasion oleistych:

	1934 r.	1950 r.
soja	10.700.000 t	14.100.000 t
orzeszki ziemne	2.600.000 „	3.500.000 „
sezam	800.000 „	1.700.000 „
rzepak	2.800.000 „	3.600.000 „

W poszukiwaniu ulepszonych tanich nawozów sztucznych rozpoczęto eksperymentalną produkcję pro-

duktu zawierającego trzy zasadnicze pożywki roślin: azot, potas i fosfor. Osiągane to jest przez działanie na fosforyty kwasem siarkowym i azotowym i następne traktowanie amoniakiem otrzymanej półpłynnej substancji. Po wysuszeniu otrzymuje się nawóz zawierający ortofosforan dwuwapniowy, azotan amonu i siarczan wapnia. Dodaje się do niego chlorku potasu i ostateczny produkt w formie jednolitych granulek zawiera jednocześnie N, P i K. Próby odnośnie wartości nawozowej, wysiewu i składowania nowego produktu wypadły pomyślnie.

Nowe tworzywo odporne na temperaturę do 250° i na działanie odczynników chemicznych otrzymano przez polimeryzację w określonych warunkach pewnych rodzajów chlorokauczuku z żywicami silikonowymi. Nada się ono specjalnie na powłoki ochronne. Np. można nim powlekać elektryczne grzejniki nirkowe do ogrzewania kwasów, ściany zbiorników do przechowywania cieczy korodujących itp. Nowe tworzywo nazwano „Silidurem“.

Plan gospodarczy NRD przewiduje znaczne wzmoczenie przerobu smoły z węgla kamiennego. W ciągu najbliższych 4 lat produkcja smoły przekroczy o 225% produkcję z r. 1951. Osiągnięte to zostanie przez rozwój istniejących gazowni i budowę nowych koksowni. Obecna produkcja surowego fenolu ma do r. 1955 wzrosnąć o 216% dla otrzymania dostatecznej ilości tego surowca do produkcji kaprolaktamu i tworzyw sztucznych. Podwyższenie tej produkcji ma być częściowo urzeczywistnione przez odfenolowanie wszystkich dotąd niszczonech lub odprowadzanych do ścieków wód siarkowych, lekkich i średnich olejów oraz wód amoniakalnych z gazowni i koksowni. Na dalszą metę planowane są następujące cyfry produkcyjne ważnych węglowodorów: benzol (90%) ma osiągnąć 730%, toluen — 1050%, naftalen — 1300%, a fenol — 1000% w stosunku do produkcji obecnej.

Wg urzędowych danych włoskich pokłady siarki na Sycylii oceniane są zaledwie na 6.000.000 t. Ponieważ produkcja roczna ma dojść do 1.250.000 t, zerwy te wystarczą zaledwie na ca 4 lata.

Opracowano nowy sposób otrzymywania miazgi papierowej stosując glikol trójetylenowy w charakterze rozpuszczalnika ligniny, po oddzieleniu tej ostatniej otrzymuje się celulozę wysokiej jakości i w ilości o 5% wyższej niż inną metodą. Proces nie jest skomplikowany, polega na ogrzewaniu surowca drzewnego z glikolem z dodatkiem niewielkiej ilości $AlCl_3$ jako katalizatora. Podstawę ekonomiczną procesu stanowi możliwość regeneracji 95% użytego glikolu. Lignina oddzielona w ten sposób jest wyższej jakości niż otrzymana z innych procesów i może być z powodzeniem stosowana do otrzymywania klejów. Masa papierowa jest jaśniejsza, łatwiejsza do bielenia i daje trwalszy papier, gdyż hemiceluloza w drzewie jest prawie niezhydrolizowana.

*
* *

Przeprowadzane są próby otrzymywania papieru z odpadków celulozowych przy produkcji krochmalu z ziemniaków. Jakoby papier w ten sposób otrzymany ma posiadać wyższą wytrzymałość na rozrywanie i w ogóle lepszą jakość.

*
* *

Na Kongresie Chemików Węgierskich w listopadzie 1951 r. Árpád Retezár mówiąc o możliwościach zużytkowania węgierskich torfów zwrócił uwagę na otrzymywanie z nich nowych produktów. Pod wpływem rozcieńczonych ługów otrzymywane są kwasy humusowe stosowane do dezynfekcji gleby, tępienia szkodliwych żuków oraz jako dobry środek ochrony roślin. Odpowiednie gatunki torfu pod działaniem amoniaku, ewentualnie mieszaniny amoniaku i CO_2 pod ciśnieniem atmosferycznym lub wyższym przeprowadzane są w nawozy azotowe. Otrzymywane w ten sposób związki amidowe osiągają do 25% zawartości N. Z torfu można również produkować płyty do izolacji dźwiękowej i cieplnej w zastępstwie importowanego korka. — To wszystko stanowi przedmiot badań odpowiednich instytutów badawczych na Węgrzech.

*
* *

Inny referent z Kongresu Chemików Węgierskich Dr Gvörgey Sigmund referował sprawę przeróbki boksytów węgierskich. Klasyczna metoda Bayera nadaje się zaledwie do przeróbki części tych boksytów, gdyż przy przeróbce boksytów gorszej jakości daje ona bardzo wielkie straty. Związek Radziecki kwalifikuje do przeróbki na tlenek glinu nawet boksyty o zawartości 28% Al_2O_3 i 7% krzemionki stosując zmodyfikowane w kraju metody produkcji. W oparciu o wzory radzieckie na Węgrzech rozpracowywana jest własna metoda produkcji Al_2O_3 z krajowych boksytów na razie laboratoryjnie, ale ma być wyprobowana na skalę przemysłową.

*
* *

W jeszcze innym referacie z tegoż Kongresu Alexander Dunay poruszał sprawę produktów ubocznych przy procesie Bayera. Węgierski Instytut Ba-

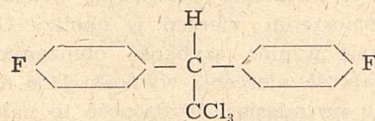
dawczy Przemysłu Ciężkiego wypracował metodę otrzymywania ze szlamu z tego procesu dobrej masy do oczyszczania gazów i jednocześnie w tym samym procesie odzyskania 50 — 70% pozostałego w nim Al_2O_3 i Na_2O . Redukcja termiczna pozwoliła na uzyskanie z tego szlamu katalizatora o silnym utleniającym działaniu, którego możliwości zastosowań są obecnie badane. Dobre rezultaty dały również próby otrzymania ze szlamu metali rzadkich, specjalnie ceru, zawarty w nim jest również tytan i wanad.

*
* *

Chlorobromometan (CH_2ClBr) produkowany jest obecnie na skalę przemysłową ze względu na to, że przewyższa czterochlorek węgla jako środek gaśniczy. Specjalnie skuteczny okazał się przy gaszeniu pożarów wywołanych przez magnez i prąd elektryczny.

*
* *

Związki nieorganiczne i organiczne fluoru znane były od lat jako insektycydy. Fluorek sodu patentowany był w tym charakterze już w r. 1896. Fluoroarsenian cynku zastąpił kompletnie arseniany cynku do opryskiwania drzew. Ostatnio organiczne pochodne fluoru, jak np., alkohol beta-fluoroetylowy CH_2FCH_2OH i pewne jego pochodne stosowane są jako rodentycydy. Estry i etery tego związku są również dobrymi insektycydami kontaktowymi, np. $C_2H_5OCH_2CH_2F$. Związki zawierające formor o ogólnym wzorze $(RO)_2POF$ mają posiadać cechy fungicydów i bakteriocydów. Fluorowy analog DDT



został również wyprodukowany. Nie sprawdzono jednak dotychczas, czy jest on rzeczywiście czynniejszy od DDT, jak twierdzą jego odkrywcy.

*
* *

Opatentowano metodę ochrony żelaza przed korozją przez wytworzenie na nim ścisłej i trwałej warstwy tlenku. Proces wytwarzania powłoki polega na ogrzewaniu w temperaturze 400 — 500° w atmosferze „utleniającej“, złożonej głównie z pary wodnej i dwutlenku węgla przy zawartości wolnego tlenu poniżej 1/2%. W tych warunkach powstaje trwała warstwa ochronna magnetycznego tlenku żelaza.

*
* *

Sole niklu znalazły ostatnio zastosowanie w przemyśle gumowym, gdzie okazały się lepsze od soli innych metali. Specjalnie zwrócono uwagę na ksantogeniany i dwutiokarbaminiany. Dwubutyldwutiokarbaminian niklu był specjalnie dokładnie zbadywany i wydaje się być związkiem bardzo obiecującym. W GR-S wpływa na opóźnienie absorpcji tlenu przez polimer niewulkanizowany i wzmacnia wytrzymałość wulkanizatów w stosunku do ozonu. Przy neoprenie — uodparnia na wpływ wyższej temperatury, opóźnia odbarwienie pod wpływem światła i przyczynia się do zwolnienia procesu odszczepienia HCl pod wpły-

wem ciepła, światła i tlenu. Stosowany wraz ze zmiekczacami takimi jak merkaptany alifatyczne jest silnym promotorem plastyfikacji gumy natural-

nej. Wadę tego związku stanowi jego barwa oraz ujemny wpływ na stopień degradacji wulkanizatów z gumy naturalnej przez tlen.

Z półki księgarskiej

Pierwsze dwa tomy sprawozdań z I Międzynarodowego Kongresu Polarograficznego odbytego w Pradze w lutym 1951 r. są już w rozsprzedaży.

Tom I zawiera na ok. 250 stronach 44 komunikaty w języku angielskim, niemieckim, francuskim lub włoskim nadesłane do druku dla uczczenia 60-lecia urodzin Profesora Heyrowskiego. Streszczenia prac przedstawionych na Kongresie w języku rosyjskim, niemieckim, angielskim lub francuskim zebrane są na 200 stronach tegoż tomu.

Na tom II (ok. 250 stron) składa się pełna bibliografia polarograficzna od 1922 do 1950 r. opracowana przez Profesora Heyrowskiego i jego współpracowników. Rosyjskie publikacje polarograficzne są cytowane w języku rosyjskim, a całość bibliografii — w językach odpowiednich krajów.

Wydawnictwo to — oba tomy równocześnie — zamawiać można przez ORBIS — EXPORT — IMPORT PRAHA I, Narodni 37, Czechosłowacja.

Listy do Redakcji

W sprawie wprowadzenia metody inż. Kowalowa w przemyśle chemicznym otrzymała redakcja z Krakowskich Zakładów Przemysłu Gumowego „Semperat” poniższy list, który podajemy w jego oryginalnym brzmieniu.

Komiteta dla spraw zastosowania metody Kowalowa uznał, że najodpowiedniejszym oddziałem dla badań będzie oddział Techniczny, a jako operacja — konfekcja rękawic technicznych.

Przychodzimy na oddział. Przedstawiciele Komitetu Współzawodnictwa, Podstawowej Organizacji Partyjnej, Rady Zakładowej, Klubu Techniki i Usprawnień byli naprawdę zaniepokojeni, jak przyjmie oddział nasze wezwanie. Kierownik referatu wprowadzenia metody Kowalowa przedstawił w sposób przystępny cel badań. Czytaliśmy w oczach młodych słuchaczy przekonanie: że przyszli znowu, aby normę wyciągnąć i podnieść.

Jedna ze śmielszych rzuciła nam wręcz: „chcecie byśmy więcej wyrabiali, dajcie nam pracę na akord”.

„Złście nas zrozumieli, bo praca na akord, to podejście kapitalistyczne — robić jak najwięcej bez względu na zmęczenie i wysiłek, to wyścig po pieniądź kosztem własnego zdrowia, nie mówiąc już o jakości produkcji. My chcemy podnieść Waszą wydajność, a tym samym Wasz zarobek, ale znalezieniem najlepszej metody pracy płynącej ze świadomości skoordynowanych ruchów przy minimum wysiłku. Wasza praca i praktyka ma być dla nas źródłem obserwacji a dla Was — szkołą, aby zaoszczędzić Wam zbytecznego potu, a wszystkim umożliwić najwyższą stawkę. Jesteście same nauczycielami i uczniami”.

„Przyszliśmy do Was, bo wierząc w twórczą myśl robotnika, chcemy jej nadać formę systemu naukowego, chcemy powiązać praktyczną wiedzę robotnika z naukowym ujęciem opracowanym przez pracownika umysłowego. Zbliżają się dwa światy niegdyś odległe i niedostępne dla siebie. Szukamy nie normy, ale najlepszego a więc najłatwiejszego i najwydatniejszego systemu pracy dla Waszego dobra materialnego”.

Młodość ma swoje prawa...

Powoli zaczęły pękać bariery nieufności jakie nas dzieliły. Zaczęły padać pytania... Ufano nam, że uczciwie podchodzimy do zagadnienia.

Wypłynęły na wierzch niedociągnięcia oddziałowe. Brak stołów, brak pędzli, musi się ich pożyczać — to strata czasu, czasami brak materiału do pracy itd.

Skrzętnie notujemy niedomagania. W terminie 5-ciu dni usunięto braki.

Świadomość, że pracownicy wytwórni z zaciekawieniem śledzą wyniki nowej metody i twórczy zapał młodości nie dały długo czekać na pozytywne osiągnięcia.

Pewnego dnia jedna z pracownic rzuciła: „Koleżanki, jeżeli każda z nas ma wykonywać około 25 różnych czynności przy konfekcji jednej rękawicy, to lepiej stwórzmy trójki operacyjne, a każda z nas mając tylko część czynności w krótkim czasie wyspecjalizuje się w ruchach i to podniesie nam produkcję”.

Myśl była przednia...

Trzy najlepsze pracownice zawiązały przodującą trójkę. Zamiast więc pojedynczych pracownic mieliśmy 5 zespołów, w których już specjalistki rywalizowały między sobą o miano najlepszej trójki.

Lecz to dopiero początek sukcesów.

Posypały się usprawnienia. Oto robotnik warsztatowy idąc przez oddział przystanął zdziwiony łoskotem młotków rozklepujących na kowadełku brzegi rękawic.

„Zmudna i długa praca” pomyślał. Zgłosił w Komisji Usprawnień zastosowanie pneumatycznego młoteczka, aby ułatwić pracę.

Inna pracownica oddziału doszła do wniosku, że w ogóle można usunąć rozklepywanie i nowy wniosek wpłynął do Komisji Usprawnień. Inny zaproponował formę ręki, na której można szybko i wygodnie konfekcjonować rękawice.

Z zazdrością patrzył zespół przygotowujący materiał do konfekcji rękawic, jak koleżanki uwijające się jak pszczoły w ulu, ciągle coś kombinują byle więcej — łatwiej — lepiej.

Nie pozostawały w tyle, gdyż nie nadążając z dostarczeniem materiału opóźniłyby produkcję konfekcjonatorów. Dotychczas wycinały formy rękawic nożycami.

nia sztancy mechanicznej, na której od razu będzie się wybijać po kilkadziesiąt sztuk. Wydajność wzrośnie dziesięciokrotnie.

Ładne słowa, ale jakie wyniki? Wyniki jeszcze ładniejsze. Podczas gdy przy indywidualnej pracy wyrabiali jako normę 12 rękawic dziennie, czyli na zespół trójkowy 36, to obecnie najlepszy zespół wyrabia 66 szt., a przy zastosowaniu usprawnień dojdzie chyba do stu.

Ale najlepszym dowodem słuszności Sprawy jest fakt, że codziennie atakują nas na innych oddziałach o wprowadzenie metody inż. Kowalowa.

Zaczęły się pomiary chronometrażowe...

Przy tych pracach zarysowuje się może jeszcze nie dość jasno ciekawa myśl. Analizowanie wyników chronometrażowych i współczynnika stałości rzuca ciekawe światło na ustalenie pewnej specyficznej własności duchowej i temperamentu obserwowanego pracownika.

Chciałem zwrócić na ten fakt uwagę kolegów zajmujących się sprawami metody inż. Kowalowa, bo kto wie czy nie kryje się tutaj duże pole dla badań psychometrycznych.

Widzimy więc, że odpowiednio przygotowana metoda inż. Kowalowa zapłodniła myśl twórczą robotnika. 5 usprawnień w ciągu 2-ch tygodni przy jednej operacji ma swoją wymowę.

I może nie sama metoda, ale przewodnia myśl powiązania doświadczenia robotnika z naukowym ujęciem pracownika umysłowego jest sama w sobie twórczą.

Zdawałoby się, że to jest tak prosta myśl. I właśnie w tej swojej prostocie jest genialną i trzeba było czekać wieki, aby wpłynęła jako wykwit idei socjalizmu właśnie tam, gdzie tryska źródło prawdziwego socjalizmu.

Kierownik Komórki Wynalazczości
L. Fąfara

Odznaczenia i nagrody przyznane w dniu 22 lipca rb. twórczym pracownikom przemysłu chemicznego

Dokończenie

Wiórkowski Feliks	Wrocławskie Zakł. Wł. Szt. — zmianowy na oddz. przedz.	Brąz. Krz. Zasł.
	Za wybitny udział w wykonywaniu planów produkcji i podniesienie jakości produkcji.	
Wojtysiak Jan		
	Za zasługi położone przy uruchomieniu oddziału	"
Zajutro Agnieszka	Zakł. Przem. Fosforow. Katowice — przewodnica pracy	"
	Za wzorową organizację pracy i socjalist. wykonywanie obowiązków jej powierzonych	"
Zok Franciszek	Kaletańskie Zakł. Papier — mistrz oddz. bud.	"
	Za zasługi oszczędnościowe przy zużyciu materiałów budowl.	"
Żurawski Franciszek	Zjed. Zakł. Przem. Erg. — ślusarz-brygadzysta	"
	Za sumienną pracę.	"
Krawczyk Maciej	Zakł. Elektrochem. w Sosnowcu — ślusarz oddz. chloranów	"
	Systematyczne dogłębne urządzeń, zapobiegając awariom.	"
Szeląg Mieczysław	Zakł. Elektrochem. w Sosnowcu — ślusarz	"
	Zapobiega awariom w ruchu.	"
Walaszek Stefan	Zakł. Elektrochem. w Sosnowcu Bielska	"
	Za racjonalną gospodarkę surowcową na oddz. prod. kw. winowego.	"

Damek Józef

F-ka Maszyn Wł. — ślusarz
Za zasługi położone w Gorzowie przy montażu
i uruchomieniu rozciągarek.

Brąz. Krz. Zasł.

Foleżyński Henryk

Jeleniog. Zakł. Wł. Szt. — zmianowy działu
prod. chem.
Za ofiarną pracę i przyczynienie się do postawienia
produkcji na właściwym poziomie.

”

Grudel Jan

Dyr. Bud. Gorz. Zakł. Wł. Szt. Gorzów
— kowal
Za wzorową pracę zawodową.

”

Jesiak Adam

Dyr. Bud. Gorz. Zakł. Wł. Szt. Gorzów
— ślusarz
Za wzorową pracę zawodową.

”

Knott Mikołaj

Dyr. Bud. Gorz. Zakł. Wł. Szt. Gorzów
— ślusarz
Za wzorową pracę zawodową.

”

Kowała Edmund

Dyr. Bud. Gorz. Zakł. Wł. Szt. Gorzów
— ślusarz-brygadzysta
Za wzorową pracę zawodową.

”

Książek Władysław

Dyr. Bud. Gorz. Zakł. Wł. Szt. Gorzów
— ślusarz
Za wzorową pracę zawodową.

”

Kubicki Kazimierz

Dyr. Bud. Gorz. Zakł. Wł. Szt. Gorzów
— ślusarz
Za wzorową pracę zawodową.

”

Kuźma Ignacy

Wrocław. Zjedn. Elektr. — szofer-mechanik
Za wzorową pracę zawodową.

”

Łuczak Stanisław

Wrocław. Zjedn. Elektr. — elektromonter
Za wzorową pracę zawodową.

”

Łuszczewski Eugeniusz

Dyr. Bud. Gorz. Zakł. Wł. Szt. Gorzów
— spawacz
Kilkakrotny przodownik pracy, przyczynił się do
montażu i budowy maszyn włókienniczych.

”

Malinowski Mieczysław

Instytut Wł. Synt. i Szt. w Jeleniej Górze — kierownik Ref. Bezp. i Hig. Pracy
Za wzorową pracę zawodową. Jeden z współtwórców
włókna synt. w Polsce.

”

Otorzenko Sabina

Jeleniogórskie Zakł. Wł. Szt. — przodownica
pracy
Czołowa przodownica pracy na dziale włókien.

”

Stąsień Stanisław

Bielska F-ka Maszyn Włókien. Bielsko —
tokarz-wytaczarz
Kilkakrotny przodownik pracy, wyróżnił się przy
obróbce skomplikowanych elementów do odbieralki.

”

Szymański Wojciech

Wrocław. Zjedn. Elektr. — elektryk
Za wzorową pracę zawodową.

”

Wasilewski Edmund

Dyr. Bud. Gorz. Zakł. Wł. Szt. — spawacz
Za wzorową pracę zawodową.

”

Wojtkowiak Edmund	Dyr. Bud. Gorz. Zakł. Wł. Szt. Gorzów — kierownik robót elektr. Za wzorową pracę zawodową.	Brąz. Krz. Zasł.
Woźniak Władysław	Bielska F-ka Maszyn Włókien. — ślusarz montażowy Położył zasługi przy montażu i uruchomieniu odbie- ralki w Gorzowie.	„
Zawadzka Maria	Jeleniogórskie Zakł. Wł. Szt — rozciągarka Za aktywny udział we współzawodnictwie pracy.	„
Żuk Jan	Za wzorową pracę zawodową.	„
Kowalski Wincenty	F-ka Kw. Siark. Wizów — robotnik Za zasługi przy budowie i uruchomieniu	„
Malecki Władysław	F-ka Kw. Siark. Wizów Za zasługi przy budowie i uruchomieniu	„
Pilarczyk Marian	F-ka Kw. Siark. Wizów — robotnik Za zasługi przy budowie i uruchomieniu	„
Polakowski Antoni	F-ka Kw. Siark. Wizów — robotnik fi- zyczny Za zasługi przy budowie i uruchomieniu	„
Portkowski Aleksander	F-ka Kw. Siark. Wizów — monter bud. Za zasługi przy budowie i uruchomieniu	„
Rogowski Stanisław	F-ka Kw. Siark. Wizów — brygadzieta Wyróżnił się przy budowie i uruchomieniu	„
Staszak Władysław	F-ka Kw. Siark. Wizów — ślusarz pieców obrot. Za zasługi przy budowie i uruchomieniu	„
Tabat Szczepan	F-ka Kw. Siark. Wizów — robotnik Za zasługi przy budowie i uruchomieniu	„
Zapora Wojciech	F-ka Kw. Siark. Wizów — robotnik Za zasługi przy budowie i uruchomieniu	„

Zgodnie z Komunikatem Państwowej Komisji Planowania Gospodarczego przed-
siębiorstwa przemysłowe podlegające Ministerstwu Przemysłu Chemicznego wykonały

za rok

1951 plan w 105 %

w porównaniu z rokiem 1950 — w 129 %.

PRZEGLĄD BIBLIOGRAFICZNY CHEMII

OPRACOWANY PRZEZ

OŚRODEK DOKUMENTACJI GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK III

WARSZAWA, LUTY 1952

NR 2

Przegląd Bibliograficzny Chemii ujęto w następujące grupy

- I. Chemia Fizyczna, Elektrochemia, Kataliza
- II. Chemia Nieorganiczna
- III. Chemia Organiczna
- IV. Chemia Analityczna
- V. Chemia Biologiczna
- VI. Technologia Nieorganiczna
 - A) Kwasy, Zasady, Sole, Chemikalia
 - B) Nawozy sztuczne
 - C) Woda
 - D) Szkło, Emalie, Mat. Ogniotrw., Cement itp.
- VII. Technologia Organiczna
 - A) Paliwa Naturalne i Syntetyczne, Smary
 - B) Przerób Produktów Suche Destylacji
 - C) Masy Plastyczne, Guma
 - D) Półprodukty i Barwniki
 - E) Materiały Wybuchowe
 - F) Farby i Lakier
 - G) Tłuszcze, Oleje, Woski i Detergenty
 - H) Środki lecznicze
 - I) Agrochemia
 - J) Fermentacja, Środki Spożywcze
- VIII. Inżynieria Chemiczna
- IX. Aparatura
 - A) Laboratoryjna
 - B) Pomiarowa
 - C) Fabryczna
 - D) Materiały konstrukcyjne

Nagłówek każdej analizy dokumentacyjno-bibliograficznej składa się z trzech części: pierwsza cyfra oznacza bieżący numer analizy bibliograficznej w danym roczniku „Przeglądu”, przy czym gwiazdką oznaczono dokumenty znajdujące się w Głównym Instytucie Chemii Przemysłowej, środkowe cyfry są symbolem klasyfikacji dziesiętnej, znak L₁ jest symbolem Ośrodka Dokumentacji Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej, ostatnie cyfry oznaczają bieżący numer i rok „Przeglądu Bibliograficznego”.

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

29 x W 541.24:456.18.175-94.02:546.31.85-92.02. L₁—2,52 30 x W

543.547.21 : 546.814.51.

L — 2,52

Van Wazer J.R. (The Research Laboratory of the Rumford Division of Heyden Chemical Corporation).

Budowa i własności skondensowanych fosforanów V.

Cieźary cząsteczkowe polifosforanów z pomiarów lep-

kości. „Structure and properties of the condensed

phosphates. V. Molecular weights of the polyphos-

phates from viscosity data“. J. amer. chem. Soc., Eas-

ton, Pa., mies., t. 72, Nr 2, luty 50, s. 906, B5; 2,5 str.,

1 wyk., 1 tab., 13 poz. bibl. — Na podstawie pomia-

rów gęstości i lepkości rozcieńczonych wodnych roz-

tworów szkiele z polifosforanów sodu stwierdzono, że

lepkość powyższych roztworów zależna jest liniowo

od średniej liczby atomów fosforu w łańcuchu cząs-

teczki.

Keclach M.M., Eppel F. A., Sukniewicz J.P. **Analiza**

mieszanin węglowodorów metodą „punktów cyno-

wych“. „Analiz węglowodorowych smiesz metodom“

„Ołowjannych toczek“. Z. anal. Chim., Moskwa, 2-

mies., t. 5, Nr 3, maj—czerw. 50, s. 151, B5; 8,5 str.,

13 tab., 7 poz. bibl. — Jodek cynowy i węglowodory

parafinowe tworzą w zatopionej rurce 2 warstwy,

mieszające się ze sobą tylko w określonej temperatu-

rze dla danego węglowodoru i określonej ilości SnJ₄

w stosunku do węglowodoru. Ta temperatura kry-

tyczna (czyli tak zw. „punkt cynowy“) jest dość różna

dla węglowodorów izomerycznych o bliskich własnoś-

ciach fizycznych. Własność „punktu cynowego“ jest

prawie dokładnie addytywna, co pozwala na określe-

nie składu mieszanin dwóch węglowodorów. Autorzy

zbadali „punkty cynowe“ dla 10 syntetyzowanych

przez siebie zbliżonych węglowodorów. Dokładność

metody może dojść do $\pm 0,3\%$.

II. CHEMIA NIEORGANICZNA

31 xW 669.713.7 L1 — 2,52

Bener J. E. (Laboratorium der Aluminiumfabrik Martigny A. G. — Martigny — Bourg). **Przyczynę do badań nad elektrometalurgią glinu.** „Beitrag zur Kenntnis der Elektrometallurgie des Aluminiums“. *Helv. chim. Acta.*, Basel, t. 33, Nr 5, 1 sierp. 50, s. 1137, B5; 17 str., 4 rys., 2 tab., 23 poz. bibl. — W oparciu o obszerną literaturę z dziedziny elektrometalurgii glinu, próbowano uprościć niektóre problemy przez wprowadzenie nowych pojęć, jak wartościowość koordynacyjna zespolonych grup atomów lub częstotliwość. Wskazano, w jakim kierunku powinny pójść badania teoretyczne i praktyczne, aby doprowadzić do postępu w tej dziedzinie.

32 xW 541.123.61:620.191.669.11—161 L1 — 2,52

Okinin I. (Moskowskij institut chemicznego maszynostrojenia). **Badanie procesu pasywacji żelaza w układzie HNO_3 — H_2SO_4 — H_2O .** „Issledowanie procesa passiwowania żelaza w sistemie HNO_3 — H_2SO_4 — H_2O “. *Ž. prikl. Chim.*, Moskwa i Leningrad, mies., t. 24, Nr 1, stycz. 51, s. 61, B5, 12 str., 1 rys., 3 tab. 37 poz. bibl. — Omówiono i zbadano korozję żelaza w układzie HNO_3 — H_2SO_4 — H_2O (ważne w procesie nitrowania). Stwierdzono, że zarówno zjawisko pasywacji żelaza jak i szybkość korozji, wahająca się w granicach od 1,6 do 0,0003 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{godz.}}$, zależy w dużym stopniu od składu procentowego układu HNO_3 — H_2SO_4 — H_2O .

III. CHEMIA ORGANICZNA

33 xW 547.538.141:547.571:547.788-211 L1 — 2,52

Ettel V., Weichet J., Chyba O. (Research Laboratory of the Society for Chemical and Metallurgical Production, National Enterprise, Prague — Wysocany). **Produkty kondensacji 2-metylobenzotiazolu.** „Condensation products of 2-methylbenzothiazole“. *Collection Czechoslov. chem. Commun.*, Prague, mies., t. 15, Nr 8-9, 50, s. 528, B 5; 4,5 str., 5 poz. bibl. — Kondensowano 2-metylobenzotiazol z p-nitrobenzaldehydem w obecności chlorku cynku. Produktem reakcji był p-nitrostyrylobenzotiazol. W nieobecności środka kondensującego powstawała substancja, którą zidentyfikowano jako 1 — 2-benzotiazolilo — 3-trójchloro-2-propanol.

34 xW 594.63:547.597.547:547.913.6 L1 — 2,52

Herout V., Ruzicka V., Vrány M. i inni (Department of Organic Technology, The technical University, Prague.) **Terpeny XXI. O węglowodorach terpenowych i seskwiterpenowych z olejku bergamotowego.** „On terpenes XXI. On the terpenic and sesquiterpenic hydrocarbons from bergamot oil“. *Collection Czechoslov. chem. Commun.*, Prague, mies., t. 15, Nr 7, 50, s. 373, B5; 4 wyk., 3 tab., 11 poz. bibl. — Zbadano skład frakcji terpenowej i seskwiterpenowej olejku

bergamotowego. Frakcja terpenowa zawiera: 1- α -pinen, 1- β -pinen, d-limonen, i prawdopodobnie p-cymen. Frakcja zaskwiterpenowa zawiera: bisabolen i β -kariofilen. Dzięki analizie widmowej w podczerwieni wykryto w tej frakcji nowy dwupierscieniowy seskwiterpen, który wyodrębniono i nazwano bergamotenem.

35 xW 541.183:547:596.597 L1 — 2,52

Herout V. (Department of Organic Technology, the Technical University, Prague). **Terpeny, XXII. Rozdzielanie węglowodorów terpenowych drogą perkolacji adsorpcyjnej na węglu aktywowanym.** „On terpenes XXI. Separation of terpenic hydrocarbons by adsorptive percolation on activated carbon“. *Collection Czechoslov. chem. Commun.*, Prague, mies., t. 15, Nr 7, 50, s. 381, B5; 10 str., 1 rys., 3 wyk., 2 tab., 13 poz. bibl. — Oznaczono metody rozdzielania i oczyszczania mieszanin terpenów i seskwiterpenów drogą perkolacji adsorpcyjnej na węglu aktywowanym. Metodę sprawdzono na szeregu sztucznie przyrządzonych mieszanin dwuskładnikowych. Zachodzące procesy próbowano wytłumaczyć teoretycznie.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

36 xW 543.871:547.538.141.04 L1 — 2,52

Marquardt R.P., Luce E. N. (The Dow Chemical Company, Midland, Mich). **Oznaczanie stopnia nienasyceńia odwodnionego dwuchlorocetylobenzenu.** „Determination of unsaturation in dehydrogenated dichloroethylobenzene“. *Anal. Chem.*, Easton, Pa., mies., t. 21, Nr 10; 15 paźdz. 49, s. 1194, A 4; 2,5 str., 3 tab., 15 poz. bibl. — Podana metoda oznaczania stopnia nienasyceńia szeregu związków olefinowych polega na reakcji przyłączania octanu rtęciowego do podwójnego wiązania. Wskutek tej reakcji powstaje równoważna ilość octowego, którą oznacza się przez mianowanie. Metoda dobrze nadaje się do oznaczeń dwuchlorostyrenu, którego podwójne wiązanie reaguje opornie ze względu na obecność chloru w pierścieniu, jak również do oznaczeń styrenu i innych jego pochodnych.

37 xW 543.712:545.2:546.131 L1 — 2,52

Milberger E. C., Uhrig K., Becker K. C., i inni (The Texas Company, Beacon, N.Y.). **Oznaczanie wody w chlorowodorze.** „Determination of water in hydrogen chloride“. *Anal. Chem.*, Easton, Pa., mies., t. 21, Nr 10; 15 paźdz. 49, s. 1192, A 4; 2 str., 1 rys., 4 tab., 8 poz. bibl. — Oznaczenie małej ilości wody w gazowym chlorowodorze za pomocą miareczkowania odczynnikami Karola Fischera. Odczynnik ten przyrządza się przez zmieszanie roztworu dwutlenku siarki w pirydynie z roztworem jodu w czystym metanolu. Badanym gazem nasycą się roztwór pirydyny w metanolu, zawierający odmierzoną ilość odczynnika Fischera w nadmiarze i następnie odmierza nadmiar mianowanym roztworem wody w metanolu do zaniku czerwono-brunatnego zabarwienia (od jodu) i ustalenia się zabarwienia żółtego. Odchylenia wyników raogą wynosić do 0,5 mg wody.

V. CHEMIA BIOLOGICZNA

38 xW 547.537.11-116:547.789.5/6.-8.097:615.37 L1 — 2,52

Zuber F., Sorkin E., Erlenmeyer H., (Anstalt f. anorg. Chemie d. Universität Basel). **Badania porównawcze związków o podstawnikach F-i NH₂**. „Über vergleichende Untersuchungen mit NH₂-und F- Verbindungen“. *Helv. chim. Acta*, Basel, t. 33, Nr 5, 1 sierp. 50, s. 1269, B5; 2,5 str., 1 tab., 5 poz. bibl. — Przeprowadzono badania bakteriostatyczne ze związkami analogicznymi typu 2- (p-fluoro-benzolo-sulfonamido-) tiazolu, 5-(fluoro-fenilo-)-tiazolu i kwasu p-fluorosalicylowego oraz związkami tego typu z podstawnikiem — NH₂. Stwierdzono silniejsze działanie bakteriostatyczne amin.

39 xW 547.457.1.09 : 547.2.07 : 581.19 L1 — 2,52

Dewiatnin W.A. (Wsiesojuznyj nauczno-issledowatel'skij inštitut, Moskwa). **O związkach wyjściowych dla biosyntezy kwasu askorbinowego w roślinach**. „Ob ischodnykh wieszczestwach dlja biosinteza askorbinowoj kisloty w rastienijach“. *Biochimija*, Moskwa-Leningrad, 2 mies., t. 15, Nr 4, lip.-sierp. 50, s. 325, B5; 4 str., 1 rys., 2 tab., 11 poz. bibl. — Stwierdzono, że istnieje prosta zależność między zawartością węglowodanów i kwasu askorbinowego w roślinie. Stwierdzono dalej, że zasadniczymi surowcami dla biosyntezy kwasu askorbinowego są związki zawierające 6 atomów węgla i posiadające w położeniach 5-6 konfigurację kwasu 1-askorbinowego. Do nich należą inozyt, sorbit, glukoza, lewuloza, sorboza, kwas 2-keto-1-gulonowy i sacharozy. Syntezę katalizują sole manganu, zaś hamują sole miedzi i kwasy: szczawiowy i glutaminowy.

40 xW 542.954:547.284.3:547.382.2:547.466.2.09. L1 — 2,52

Budnickaja E.W. (Institut biochimii im. A.N. Bacha AN SSSR, Moskwa). **Katalityczny wpływ glikokolu na kondensację citralu z acetonem**. „Kataliz glikokolom kondensacji citralia s acetonom“. *Biochimija*, Moskwa-Leningrad, dwumies., t. 15, Nr 1, stycz. — luty 50, s. 30, B5; 3,5 str., 2 tab., 12 poz. bibl. — W celu zbadania reakcji kondensacji citralu z acetonem w warunkach, zbliżonych do istniejących w żywym organizmie, użyto jako katalizatora glikokolu. Stwierdzono, że produktem reakcji jest pseudojonon. Glikokol wpływa na citral enolizując. Przypuszcza się, że w organizmie w przemianach citralu występuje jako katalizator związek analogiczny.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII. C. Masy plastyczne. Guma

41 xW 678.1/77.004.14. L1 — 2,52

Fisher H.L. (National Research Council, Washington. D.C.). **Elastomery**. „Elastomers“. *Industr. Engng. Chem.*, Easton, Ia., mies., t. 42, Nr 10, paźdz. 50, s. 1978, A4; 5 str., 110 poz. bibl. — Na podstawie publikacji, ogłoszonych w latach 1949-50, omówiono po-

stępy w dziedzinie chemii i technologii kauczuku naturalnego i kauczuków syntetycznych oraz nowe ich zastosowania.

42 xW 227. L1 — 2,52

Sorrgato H. (Université de Padeue). **Własności plastyczne ligniny**. „Propriétés plastiques de la lignine“. *Chimie et Ind.*, Paris, mies., t. 61, Nr 4, kw. 49, s. 345, A4; 4 str., 11 poz. bibl. — Alkali — lignina w stanie koloidalnym ma własności termoplastyczne, zwiększone przez dodatek aldehydów. Również dodatek żywicy zwykłych polepsza własności, ułatwiające obróbkę masy. Otrzymany produkt ma własności podobne do fenoplastów.

VII. D. Fólprodukty i Barwniki

43 xW 542.944 : 547.598.5. L1 — 2,52

Tiszczenko D., Matwiejew B. **Nowy typ przemiany terpenów. II. Działanie chloru na α i β -pineny**. Nowy typ prewraszczenij terpenow. II. Diejstwie chlora na α i β pineny“. *Ž. obszcz. Chim. Moskwa i Leningrad*, mies., t. 20, Nr 5, maj 50, s. 896, B5; 9 str., 3 tab., 13 poz. bibl. — Przeprowadzając chlorowanie α i β -pinenu, uzyskano z α -pinenu chlorek pinokarweolu, a z β -pinenu chlorek mirtenolu. Wykazano bezpodstawność wszystkich tłumaczeń uprzednio uzyskanych rezultatów chlorowania α i β pinenu, prowadzonych przez innych badaczy.

44 xW 542.951:547. 221/223-221.09:547.551.42 L1 — 2,52

Kolesnikow G.S., Smirnowa T.W. (Moskowskij ordiena Lenina chim. tiechnolog., inštitut im. Miendielejewa). **Alkilowanie acylowych pochodnych amin a-remantycznych w reakcji Friedel-Craftsa**. 2. Alkilowanie acetanilidu. „Alkilirowanije acilnykh proizwodnykh aromaticzeskich aminow po reakcji Friedela-Kraftsa. 2. Alkilirowanije acetanilida“. *Ž. obszcz. Chim.*, Moskwa i Leningrad, mies., t. 20, Nr 3, sierp. 50, s. 1427, B5; 3,5 str., 7 poz. bibl. — Stwierdzono, że acetanilid nie alkiluje się przy użyciu jodku metylu, bromku metylu, bromku n-propylu, bromku n-butyli oraz estru etylowego kwasu chlorowęglowego w obecności bezwodnego chlorku glinu. Wzajemne działanie acetanilidu z trzeciorzędowym chlorkiem butylowym w obecności chlorku glinu prowadzi do powstawania trzeciorzędowego n-butyloacetanilidu. Podano przypuszczalny mechanizm reakcji alkilowania acetanilidu.

VII. H. Środki lecznicze

45 xW 547.544 : 615.37. L1 — 2,52

Liberman D., Moyeux M. (Laboratoires de Recherches des Établissements Théraplix). **Przyczynnik do badań nad bakteriostatycznymi sulfonami. (I część): Bis — (2-amino-4-R-5-tiazolilo)-. (sulfony)**. „Contribution a l'étude des sulfones bactériostatiques (1-er mémoire Bis — (2-amino-4-R-5-thiazolyl)-sulfones“. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, 2-mies., Nr 3, marz.-kw.

Technologia Organiczna

50, s. 301, A4; 3 str., 21 poz. bibl. — 4,4-dwuamino-dwufenylosulfon jest związkiem, działającym bakterio-
statycznie na bakterie grzłicy. Wychodząc z zało-
żenia, że z punktu widzenia lekarskiego mogą się
okazać również interesujące związki zawierające w
cząsteczce zamiast pierścieni aromatycznych pierście-
nie heterocykliczne, opracowano otrzymywanie po-
chodnych 2-amino-4-R-tiazolilu. Przy wyborze tych
związków zwrócono uwagę na fakt małej toksycz-
ności pierścienia tiazolowego. Otrzymano bis (2-ami-
no-4-metylo-5-tiazolilo)-sulfon, bis (2-amino-4-n-pro-
pylo-5-tiazolilo)-sulfon, oraz siarcezek bis-(2-amino-4-
benzylo-5-tiazolilu).

46 xW 547.587.11-113-117.07. L1 — 2,52

DuFour C., Graison M., Buzas A. (Laboratoire de
Physiologie générale, Sorbonne. **Niektóre podstawione
pochodne kwasu salicylo-salicylowego.** „Sur quelques
dérivés de substitution de l'acide salicylsalicylique“.
Bull. Soc. chim. Fr., Paris, 2-mies., Nr 1—2, stycz-
lutu 51, s. 104, A4; 2 str., — Otrzymano pochodne ni-
trowe, chlorowe, bromowe i jodowe kwasu salicylo-
salicylowego za pomocą podstawienia bezpośredniego
w środowisku bezwodnym. Stwierdzono, że nawet
przy nadmiarze odczynnika i w podwyższonej tempe-
raturze do cząsteczki kwasu zostaje wprowadzony
tylko jeden podstawnik. Zbadanie produktów hydro-
lizy otrzymanych związków pozwoliło ustalić miejsce
podstawienia jako pozycję 5 w pierścieniu z wolną
grupą fenolową.

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

50 xW 541.8:66.012.1:681.2 L1 — 2,52

Weller S., Steiner W.A. (Bureau of Mines, Pittsburgh,
Pennsylvania). **Przemysłowe aspekty rozdzielania ga-
zów. Frakcjonowane przenikanie przez membrany.**
„Engineering aspects of separation of gases. Fractional
permeation through membranes“.
Chem. Engn. Progr., Philadelphia, mies., t. 46, Nr 11, list. 50, s.
585, A4; 6 str., 5 rys., 1 wyk., 5 tab. 9 poz. bibl. —
Wykorzystanie różnych zdolności przenikania gazów
przez nieporowate błony z organicznych związków
(etylo-celuloza, polistyren) dla celów przemysłowych.
Wykonano doświadczenia, z mieszaninami dwuskład-
nikowymi (powietrze, hel-wodór). Ponieważ błony nie
działają selektywnie, konieczne jest wielostopniowe
prowadzenie procesu rozdzielania. Możliwości prze-
mysłowe (tlen z powietrza, hel z gazu naturalnego,
wodór z gazu koksowniczego itp.). Równania teore-
tyczne.

xW 541.123.28 : 66.073.8. L1 — 2,52

Pigford R. L. (University of Delaware, Newark, Del).
Absorpcja i nawilżanie. „Absorption and humidifica-

tion“.
Industr. Engng. Chem. Easton, Pa., mies., t. 43,
Nr 1, stycz. 51, s. 41, A4; 5,5 str., 99 poz. bibl. — Ze-
stawienie i krótkie omówienie prac z zakresu absor-
pcji i nawilżania, publikowanych w 1948—1950 r.
Większość dotyczy teoretycznych podstaw procesu ab-
sorpcji (szczególnie dyfuzji molekularnej), stosunko-
wo mało zagadnień aparaturowych i charakterystyki
pracy przemysłowych urządzeń absorpcyjnych (ko-
lumeny półkowe, kolumny belkotkowe i z wypełnie-
niem).

IX. APARATURA

IX. A. Laboratoryjna

xW 542.48. L1 — 2,52

Donnel C. K., Kennedy R. M. (Research Laboratory,
Sun Oil Company, Norwood, Pa) **Koncentryczno - ru-
rowe kolumny do frakcjonowania.** „Concentric - tube
fractionating columns“.
Industr. Engng. Chem., Easton, Pa, mies., t. 42, Nr 11, list. 50, s. 2327, A4;
4, 5 str., 4 rys., 4 wyk., 4 tab., 11 poz. bibl. — Ko-
lumeny koncentryczno - rurowe są bardzo użyteczne
do precyzyjnego frakcjonowania małych próbek o
objętości od 10 do 50 ml. Podano detale konstrukcyj-
ne i sposób kontroli takich kolumn. Wysokość równo-
ważna półce teoretycznej jest rzędu 5 do 6 mm. Ka-
da z opisanych dwóch kolumn, długości 840 wzglę-
dnie 940 mm, odpowiada ponad 150- ciu półkom teo-
retycznym.

IX. C. Fabryczna

xW 541.8:66.012.1:681.2 L1 — 2,52

Considine D. M., Ross G. D. (Minneapolis - Honey-
well Regulator Co, Philadelphia, Pennsylvania). **Roz-
twory w procesach przemysłowych. Niektóre metody
automatycznego kontrolowania stężeń odczynników.**
„Industrial process solutions: Some methods of auto-
matically controlling chemical concentration“.
Chem. Engng. Progress, Philadelphia, mies., t. 46, Nr
10, paźdz. 50, s. 518, A4; 5 str., 1 fot., 6 rys., 2 wyk.,
12 poz. bibl. — Kilka systemów stosowanych w no-
woczesnych fabrykach do regulacji stężeń ciekłych
odczynników z podaniem krótkiego opisu części skła-
dowych układów i typowych przemysłowych zesta-
wów kontrolnych. Zakres artykułu ograniczono do
przemysłowych pomiarów elektrometrycznych (pH,
przewodnictwo elektryczne, potencjał oksydo-reduk-
cyjny) i ciągłych metod pomiaru ciężaru właściwego
z włączeniem przyrządów mierzących różnicę ciśnień
i hydrometrów elektrycznych. Zestawy kontrolne z
odpowiednimi pompami, suchymi zasilaczami, urzą-
dzeniami do automatycznego ważenia i specjalnymi
zaworami kontrolnymi dla cieczy mętnych oraz małych
przepływów. Wyłączono z opisu spektrometry reje-
strujące oraz urządzenia do analizy gazów.

Na żądanie mogą być wykonane za zwrotem kosztów fotokopie publikacji oznaczonych przez „x“ przy ko-
lejnym numerze. Zapotrzebowania należy adresować: Główny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej
— Warszawa, ul. Ligocka 8, lub Główny Instytut Chemii Przemysłowej, Dział Dokumentacji — War-
sawa, Łączności 8.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W“ znajdują się w bibliotece Głównego Instytutu
Chemii Przemysłowej w Warszawie, oznaczone przez „G“ — w bibliotece tegoż Instytutu, Oddział w Gli-
wicach, Sowińskiego 11.

