

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (32) IX

NR 1

STYCZEŃ 1953

T R E Ś C:

	str.		str.
Od Redakcji	1	J. Moszew — A. N. Niesmiejjanow	23
A. Krause — Wpływ pierwiastków śladowych na trwałość nieorganicznych siarczków metali	3	A. Olaszek — Dwadzieścia lat postępu technicz- nego w przemyśle gumowym	25
M. Bukala i J. Majewski — Ebulliometr do ciągłego pomiaru temperatury wrzenia destylatu	5	E. Trepka — Osiągnięcia światowego przemysłu chemicznego	29
J. Malicki — Powstawanie i usuwanie nadtlen- ków z eteru etylowego	7	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAW- CZYCH MPCHEM	
J. Bogucka, J. Iwanowska i H. Kąkol — Ozna- czanie witaminy B ₁₂ w ekstraktach wątro- bowych	10	H. Bojarska-Dahlig — Nowy preparat rentge- nodiagnostyczny	34
J. Bogucka, J. Iwanowska i H. Kąkol — Za- stosowanie Escherichia Coli do oznaczania witaminy B ₁₂ w ekstraktach wątrobowych	14	J. Michałowska — Polimery izobutyleny jako produkty podwyższające wskaźniki lepkoś- ciowe olejów smarowych	35
A. Bojanowska — Sześciochlorocykloheksan jako środek owadobójczy	16	M. Struszyński i Z. Bellen — Oznaczanie hydra- zydu kwasu izonikotynowego metodą joda- nową	40
L. Leśniewicz — Zagadnienie automatyzacji pro- cesów w przemyśle chemicznym	19	ZE SWIATA	40
		KRONIKA	42
		PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	

Nowy adres Redakcji

Warszawa — ul. Foksal 18
tel. 8-58-02



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

От редакции	1	Editorial	1
А. Краузе — Влияние следовых элементов на прочность неорганических пигментов металлических сульфидов	3	On the Influence of Trace Elements Upon the Durability of Inorganic Pigments — by A. Krause	3
М. Букала и Я. Маевский — Эбулиометр для непрерывного измерения температуры кипения дистиллата	5	Ebuliometer for Continuous Measurement of Distillate Boiling Temperature — by M. Bukala and J. Majewski	5
Ю. Малицкий — Образование и удаление перекисей из этилового эфира	7	Formation and Removing of Peroxides from Ethyl Ether — by J. Malicki	7
Я. Богущая, Я. Ивановская и Е. Конколь — Определение витамина В ₁₂ в экстрактах печени	10	Determining Vitamin B ₁₂ in Liver Extracts — by J. Bogucka, J. Iwanowska and H. Kąkol	10
Я. Богущая, Я. Ивановская и Е. Конколь — Применение Escherichia Coli для определения витамина В ₁₂ в экстрактах печени	14	Application of Escherichia Coli for Determination of Vitamin B ₁₂ in Liver Extracts — by J. Bogucka, J. Iwanowska and H. Kąkol	14
А. Бояновская — Гексахлорциклогексан в качестве инсектицида	16	Hexachlorocyclohexane as Insecticide — by A. Bojanowska	16
Л. Лесневич — Проблема автоматизации процессов химической промышленности	19	Problem of Process Automatization in Chemical Industry — by L. Leśniewicz	19
Я. Мошев — А. Н. Несмеянов	23	A. N. Niesmiejano — by J. Moszew	23
А. Оляшек — 20 лет технического прогресса резиновой промышленности	25	Twenty Years of Technical Progress in Rubber Industry — by A. Olaszek	25
Э. Трепка — Достижения мировой химической промышленности	29	Recent Progress in World Chemical Industry — by E. Trepka	29
БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ		BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	
Г. Боярская-Далиг — Новый рентгенодиагностический препарат	34	New Roentgenodiagnostic Preparation — by H. Bojarska - Dahlig	34
Я. Михаловская — Полимеры изобутилена в качестве веществ повышающих коэффициенты вязкости смазочных масел	35	Isobutylene Polymers as Products to Rise Viscosity Indicators of Lubricants — by J. Michałowska	35
М. Струшинский и З. Белен — Определение гидролиза изоникотиновой кислоты податным методом	40	Determining the Hydrazide of Isonicotinic Acid by Iodate Method — by M. Struszyński and Z. Bellen	40
ЗА РУБЕЖОМ	40	FROM THE WORLD	40
ХРОНИКА	42	CHRONICLE	42
БИБЛИОГРАФИЯ.		BIBLIOGRAPHY	

Наш новый адрес

Redakcja Czasopisma
PRZEMYSŁ CHEMICZNY
Warszawa — Foksal 18

Our new address

Redakcja Czasopisma
PRZEMYSŁ CHEMICZNY
Warszawa — Foksal 18

Prenumerata roczna 108— zł, 1/2 roczna 54— zł.

Cena numeru 9— zł.

Zamówienia na prenumeratę oraz wpłaty przyjmują wszystkie urzędy pocztowe i listonosze.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA
INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

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

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 8.58.02 Redaktor Naczelny inż. F. Wajngot.
Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 8.95.10.

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

Podpisano do druku 26.I.53 r. Obj. 33/4 erk. Nakład 3100 + 50 egz. Papier druk. sat. V kl. A1 60 g.
Zakł. Graf. RSW „Prasa“, Warszawa, Smolna 12. Zam. 3071. 4-B-10459.

A/255

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

Załącznik do Przemysłu Chemicznego" nr 1-1954 r.



TREŚĆ ROCZNIKA 1953 (32) IX

CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

A. KRAUSE — Wpływ pierwiastków śladowych na trwałość nieorganicznych siarczków metali	3
W. CELLER, Z. PŁACZEK i ST. CIBOROWSKI — Badania nad strukturą kapilarną kontaktów i nośników	97
J. GONDZIK i W. STATECZNY — Azeotropia w przebiegu smoły z węgla kamiennego	132
ST. MINC i R. JUCHNIEWICZ — Zależność potencjału nieodwracalnej elektrody (stali) od pH środowiska jako wskaźnik trwałości antykorozyjnej	176
R. SZCZEPANIK — Izomeryczne monometylonaftaleny I :	211
R. SZCZEPANIK — Izomeryczne monometylonaftaleny II :	263
A. KRAUSE, S. KOTKOWSKI i B. DZIAŁOSZYŃSKA — Charakterystyka niektórych tworzyw sztucznych jako substancji katalizujących	277
W. KUCZYŃSKI — Kataliza na glinokrzemianach	279
R. SZCZEPANIK — Izomeryczne monometylonaftaleny III	315
A. ORSZAGH — O badaniu mieszanin ciekłych	333
Z. LISICKI — Badania oleju karbolowego jako mieszaniny poliazeotropowej	342
D. ROSTAFIŃSKA — Własności fizykochemiczne zasad pirydynowych	357
D. ROSTAFIŃSKA — Odaromatyzowywanie benzyny na drodze azeotropowej destylacji z zasadami pirydynowymi	361
W. ŚWIĘTOŚŁAWSKI i D. ROSTAFIŃSKA — Własności fizykochemiczne zasad lutydynowych (komunikat)	366
R. SZCZEPANIK — Izomeryczne monometylonaftaleny IV	375
W. TOMASSI — Obliczanie wydajności reakcji zachodzących w fazie gazowej	458
R. SZCZEPANIK — Izomeryczne monometylonaftaleny V :	478
M. BUKAŁA, J. MAJEWSKI i W. RODZIŃSKI — Stan równowagi międzyfazowej układu ciecz-para dla rzeczywistych mieszanin dwuskładnikowych. Węglowodory terpenowe I	513
E. TRESZCZANOWICZ i J. ABRAMOWICZ — Wkład uczonych ZSRR do światowej nauki o katalizie	545
W. TOMASSI, W. JODZEWICZ, W. SOJECKI i M. HOROSZEWICZ — Uproszczona metoda postępowania przy stosowaniu elektrod drugiego rodzaju	560
R. SZCZEPANIK — Izomeryczne monometylonaftaleny VI	589
W. TOMASSI — Elektrody proszkowe i ich zastosowanie do badań nad kontaktami	603
A. KRAUSE i W. WOLSKI — O aktywnych pierwiastkach śladowych i katalizatorach wieloskładnikowych	

wych nadających się do zadań laboratoryjnych i pokazów wykładowych	606
M. SARNOWSKI i J. ZYGADŁO — Badania nad przebiegiem prężności par roztworów trójskładnikowych (komunikat)	608

CHEMIA ORGANICZNA

J. PROCHĄZKA i K. CZEREPKO — O polimeryzacji pochodnych kaprolaktamu	109
Z. ECKSTEIN — Porównanie metod syntezy kwasu 5-etylo-5-(Δ_1 -heksenylo) barbiturowego	390
Z. PAŃKOWSKA, J. DELES i J. WOLIŃSKI — Otrzymywanie chlorowodorku i azotanu 2(1-naftylo-metylo)-imidazolin	463
N. POROWSKA i J. BÖHM — Pikrynian butezyny	624

DZIAŁ ANALITYCZNY

M. STRUSZYŃSKI i Z. BELLEN — Oznaczanie hydrazidu kwasu izonikotynowego metodą jodanową	40
A. SWINARSKI i W. SMULEK — Analityczne oznaczanie kwaśnego pirofosforanu sodowego	70
A. SWINARSKI, G. KONWIŃSKA i A. BORCHARDT — Szybkie metody miareczkowego oznaczania siarczanów i fosforanów przy użyciu wirówki	119
W. SZYPOWSKI — Oznaczanie wolnego chloru i chloramin w wodzie przy pomocy oranżu metylowego bądź czerwieni metylowej	123
A. BASIŃSKI i ST. JAKUBOWSKI — Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu I	190
Z. BOJARSKI — Identyfikacja faz krystalicznych przy pomocy dyfrakcji promieni rentgenowskich	193
A. BASIŃSKI i H. LAMAŃSKA — Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu II	241
M. STRUSZYŃSKI, Z. BELLEN i N. BELLEN — Oznaczanie bezwodnika ftalowego w surowym bezwodniku ftalowym	243
M. STRUSZYŃSKI, Z. MARCZENKO i T. NOWICKA — Fotokolorymetryczne oznaczanie żelaza za pomocą α , α' — dwupirydyli	293
S. SKAŁSKA — Spektralne oznaczanie wanadu w elektrodach węglowych	297
S. KOSTORZ — Graficzna metoda oznaczania przybliżonej zawartości toluenu we frakcji benzenowej	301
H. KONECZNY i E. UNISŁAWSKI — Oznaczanie małych ilości miedzi w roztworach wodorotlenku sodowego	303
T. GRUPERSKI — Metody oznaczania zawartości nadtalenu w olejach smoły węglowej	336
M. STRUSZYŃSKI i Z. BELLEN — Oznaczanie kwasu chinolinowego w surowym kwasie chinolinowym	371
A. GROSSMAN i D. MARIE — Oznaczanie popiołu w koksach niskopopiołowych	407

M. STRUSZYŃSKI, J. MINCZEWSKI, S. WASZAK i J. WACŁAWIK — Oznaczanie małych zawartości tlenu w etylenie metodą ciągłą kolorymetryczną	449	A. OLASZEK — Dwadzieścia lat postępu technicznego w przemyśle gumowym	25
M. STRUSZYŃSKI, T. NOWICKA i Z. MARCZENKO — Fotokolorymetryczne oznaczanie srebra za pomocą p-dwumetyloaminobenzylidenorodaniny	574	H. BOJARSKA-DAHLIG — Nowy preparat rentgenodiagnostyczny	34
K. AKERMAN i K. LASIEWICZ — O rozpuszczalności fosforanów termofosfatu magnezowego w 2% kwasie cytrynowym	578	J. MICHAŁOWSKA — Polimery izobutyleny jako produkty podwyższające wskaźniki lepkościowe olejów smarowych	35
D. CIECIERSKA, K. GORCZYŃSKA i J. ŚWIĘTOŚŁAWSKA — Spektrofotometryczne oznaczanie czystości antracenu	616	R. SIERBIN — Sulfonowanie benzenu	72
D. WOLSZLEGIER — Przyczynek do żelazicyjankowej mikrometody oznaczania cukrów redukujących	623	J. MICHAŁOWSKA — Kauczuk polizobutylenowy	79
J. MINCZEWSKI, J. WACŁAWIK i A. WORONIECKI — Oznaczanie małych ilości dwutlenku węgla w gazach konduktometryczną metodą ciągłą	651	ST. WYDRZYCKI i CZ. SZCZOTARSKI — O dojrzalości wiskozy i metodach jej oznaczania	82
CHEMIA BIOLOGICZNA		A. ZIABICKI — Modyfikowane poliamidy	87
J. BOGUCA, J. IWANOWSKA i H. KĄKOL — Oznaczanie witaminy B ₁₂ w ekstraktach wątrobowych	10	W. ZACHAREWICZ i J. KRUPOWICZ — Próby otrzymywania pokostów z d-Δ ³ -karenu	110
J. BOGUCA, J. IWANOWSKA i H. KĄKOL — Zastosowanie Escherichia Coli do oznaczania witaminy B ₁₂ w ekstraktach wątrobowych	14	S. BARTKOWICZ — Bielenie optyczne	112
H. NERLO — Pirogeny w płynach iniekcyjnych	62	J. KULESA i I. PARANOWSKA — Syntetyczne regulatory wzrostu roślin	115
K. ZAKRZEWSKI — Suszenie plazmy	65	B. KALINOWSKI i A. GROSSMAN — Notatka informacyjna o chłodzeniu koksu	138
J. JANICKI, J. PAWEŁKIEWICZ, ST. STAWICKI, K. SZEWIOTKO i K. ZODROW — Otrzymywanie krystalicznej witaminy B ₁₂ z hodowli promieniowców z rodzaju Streptomyces	385	J. KOWALSKI i H. WEGHOFFER — Kwasy sulfonowe z węglowodorów syntezy Fischera-Tropscha	138
E. BOROWSKI — Izolowanie czystej tetainy — antybiotyku szczepu „B” Bacillus Pumilus	503	H. OSMÓLSKI — Nowa metoda produkcji fenolu i acetonu z benzenu i propylenu	142
J. JANICKI, J. PAWEŁKIEWICZ, ST. STAWICKI i K. ZODROW — Spektrofotometryczna metoda oznaczania witaminy B ₁₂ w hodowlach drobnoustrojów	509	E. CHYŻEWSKI — Garbowanie skór jako problem fizykochemiczny	145
J. BOGUCA, J. IWANOWSKA i H. KĄKOL — Zastosowanie chromatografii na bibule do oznaczania witaminy B ₁₂ w ekstraktach wątrobowych	512	J. MICHAŁOWSKA — Oleje smarowe z chlorowanej kogazyny Fischera-Tropscha	150
J. JANICKI, J. PAWEŁKIEWICZ, ST. STAWICKI i K. ZODROW — Oznaczanie witaminy przy pomocy Euglena gracilis	614	I. JAKOBSON — Określenie warunków redukcji barwników kadziowych	206
TECNOLOGIA NIEORGANICZNA		J. KOWALSKI — Bakterie siarkowe w wodzie chłodzącej do syntezy Fischera-Tropscha	222
S. WEYCHERT — Otrzymywanie dwutlenku siarki z siarczanu wapnia na drodze ogniowej	50	J. SMOLEŃSKI — Reakcja redukcji izopropylanem glinu w zastosowaniu do przemysłowej produkcji chloromycetyny	228
T. LITYŃSKI — Wartość nawozowa supertomasyny niedomielonej	113	Z. KIN — Badania własności ligninitu-kationitu otrzymanego z ługów pocelulozowych	231
E. PISCHINGER — Zagadnienie odpadków w przemyśle sodowym	182	S. RUBIN i J. FEJGIN — Żywice lakiernicze typu superbekacyt	237
J. BERESKI, E. GRYGLIK, F. KAMMER, ST. MROWEC, Z. PLETTI i T. WESTFALEWICZ — Badania nad czasem trwania reakcji powstawania supertomasyny	373	S. ROŚIŃSKI — Chemiczna przeróbka torfu	245
J. SCHROEDER — Zagadnienie amonizacji superfosfatu	485	Z. ONYSZKIEWICZ — Podziemna gazyfikacja węgla	253
K. AKERMAN, J. DANKIEWICZ, M. DANKIEWICZ, E. GRYGLIK, Z. PLETTI i K. PRZYŁĘCKA — Otrzymywanie termofosfatu magnezowego z apatytu i serpentynu	495	R. SIERBIN — Otrzymywanie kwasu β-naftaleno-sulfonowego	310
K. AKERMAN, E. GRYGLIK, S. MROWEC, T. WESTFALEWICZ i J. BERESKI — Częściowe zastąpienie apatytu przez fosforyty krajowe przy produkcji supertomasyny	535	W. ŚWIĘTOŚŁAWSKI — Drogi rozwoju przemysłu kokschemicznego	328
K. AKERMAN i P. HOFFMAN — Rezultaty pomocy radzieckiej w przemyśle kwasu siarkowego i nawozów fosforowych	556	Z. ZIEBORAK — Oczyszczanie naftalenu od związków siarki	339
E. Z. — Normowanie techniczne procesu produkcji karbidu	584	Z. ZIEBORAK i T. BOGUCKI — Związki siarki w olejach obojętnych ze smoły węglowej	345
T. ROGOZIŃSKI — Ekstrakcja jodu z solanek jodowych	639	J. WERLE — Otrzymywanie pseudokumenu ze smoły węglowej	347
TECNOLOGIA ORGANICZNA		A. PYLICKI — Smoła węglowa jako źródło zasadowych związków organicznych	351
A. BOJANOWSKA — Sześciochlorocykloheksan jako środek owadobójczy	16	W. ŚWIĘTOŚŁAWSKI, A. BYLICKI i D. ROSTAFIŃSKA — Zasady chinolinowe z polskiej smoły węglowej (komunikat)	367
		W. ŚWIĘTOŚŁAWSKI i A. BYLICKI — Otrzymywanie kwasu izonikotynowego z frakcji zasad lutydynowych smoły węglowej (komunikat)	368
		Z. BIELAWSKI i A. ZAWADZKI — Włókno szklane	394
		J. NOWACKI i H. ZIELIŃSKI — Usuwanie fenoli z wód produkcyjnych i ścieków	409
		M. TANIEWSKI — Zagęszczanie oleju lnianego drogą wdmuchiwania powietrza	461
		S. JASIEŃKO — Oczyszczanie surowego antracenu	465
		K. BARAŃSKI — Produkty chemiczne z niskotemperaturowej smoły węgla brunatnego	473
		H. WOLK-ŁANIEWSKA — Korozja w przemyśle kokschemicznym	486
		J. OBŁÓJ i ST. ROEFFLER — Uszlachetnianie wosku montanowego	498
		S. ZIELIŃSKA — Plastyfikatory do kauczuku	527
		K. HEMPEL — Postęp techniczny w przemyśle włókien sztucznych	531

Z. ECKSTEIN, A. SACHA, ZDZ. DOMINIAK i Z. SOBÓTKA — Otrzymywanie kwasu 5-bromosalicylohydroksamowego („T40”) w skali półtechnicznej	536	I. ZŁOTOWSKI i A. PRÓCKMAN — Kontrola bezpieczeństwa pracy z substancjami promieniotwórczymi	185
W. ZIELIŃSKI — Osiągnięcia nauki rosyjskiej i radzieckiej w dziedzinie syntezy kauczuków	558		
ZB. JEDLIŃSKI i J. SAWLEWICZ — O produktach utleniania ługów posulfitowych	568		
S. BARTKOWICZ — Środki bielące optycznie	581		
W. ZACHAREWICZ, J. KRUPOWICZ i J. KOPCEWICZ — Wykorzystanie produktów pirolizy kalfonii do otrzymywania pokostów	610		
M. TANIEWSKI i E. PIEKUTOWSKA — Liczby hydroksylowe zagęszczonych olejów lnianych	612		
L. LESNIEWICZ — Postępy naziemnego zgazowania paliw stałych	625		
INŻYNIERIA CHEMICZNA. MATERIAŁY KONSTRUKCYJNE		DZIAŁ OGÓLNY	
FR. NADACHOWSKI — Uwagi o wyłożeniu pieca obrotowego do produkcji siarki i cementu z anhydrytu	55	J. MOSZEW — A. N. Niesmiejjanow	23
E. DACKO — Wysokokrzemowe żeliwo	130	E. TREPKA — Osiągnięcia światowego przemysłu chemicznego	29
W. PLASKURA — Oszczędnościowa gospodarka tworzywami metalicznymi w budowie aparatury chemicznej	165	M. NIESIOŁOWSKI — Bilans wykonania trzech lat planu 6-letniego w przemyśle chemicznym	47
W. PLASKURA — Karbaty — nowe tworzywo w budowie aparatury chemicznej	172	W. HENNEL — Projektowanie laboratoriów chemicznych II	93
B. SZATAŃSKI — Możliwości zmniejszenia zużycia materiałów hutniczych w budowie aparatów chemicznych	287	M. NIESIOŁOWSKI — Józef Stalin a osiągnięcia przemysłu chemicznego w ZSRR i w Polsce	163
A. WIERZBICKI — Płyty pilśniowe, nowe materiały w technice krajowej	400	W. KISIEŁOW — Petrochemia i jej znaczenie dla gospodarczego rozwoju Polski	200
R. DOBROWOLSKI — Wielowieżowa destylacja ciągła do frakcjonowania surowych kwasów tłuszczowych syntetycznych jako przykład zastosowania materiałów zastępczych	419	J. HAWLICZEK — Potrzeba szkolenia nowego typu inżyniera dla przemysłu chemicznego	255
Z. MACEK — Ebonitowe wykładziny antykorozyjne	426	Uwagi w sprawie artykułu J. Hawliczka	257
J. CIBOROWSKI i B. MŁODZIŃSKI — O wypalaniu różnych siarczków metodą fluidyzacji	443	Prace Laureata Nagrody Stalinowskiej Mikołaja Preobrażńskiego	259
Z. WINOGRADOW — Tworzywa pochodzenia mineralnego w budowie aparatury chemicznej	521	J. F. GREBSKI — Postępy chemii i technologii krzemianów w ZSRR	306
H. EJCHART, J. GOLANKO i K. GORCZYCA — Andezyt i jego wykorzystanie w przemyśle chemicznym	578	M. NIESIOŁOWSKI — Rozwój przemysłu chemicznego w Polsce Ludowej	325
APARATURA, KONTROLA I AUTOMATYZACJA PROCESÓW		T. NIEWIADOMSKI, R. SZCZEPANIK i M. WNEK — Zarys przebiegu i wyniki współpracy pomiędzy Instytutem Chemii Ogólnej a przemysłem koksochemicznym	369
M. BUKAŁA i J. MAJEWSKI — Ebulliometr do ciągłego pomiaru temperatury wrzenia destylatu	5	W. LEONHARD — Metoda inż. Kowałowa w Zakładach Przemysłu Gumowego „Stomil” w Poznaniu	428
L. LESNIEWICZ — Zagadnienie automatyzacji procesów w przemyśle chemicznym	19	J. GRZĘDZIELSKI — Wnioski z konferencji technicznej w Inowrocławskich Zakładach Sodowych	439
K. BENDZISZ — Oddzielanie cieczy o niskiej lepkości od substancji wysokolepkich	76	Biuletyn Informacyjny Komisji Normatywów Projektowania MPChem	539
J. SYNOWIEC — Emaliowana aparatura chemiczna	125	B. SZATAŃSKI — O tzw. „naczyniach bezciśnieniowych”	588
M. BUKAŁA, J. MAJEWSKI i A. SEMKOWICZ — Automatyzacja procesu destylacji frakcjonowanej w laboratorium, V	224	O świadomy i zorganizowany ruch chemików-przedowników	601
M. BUKAŁA, J. MAJEWSKI i W. RODZIŃSKI — Automatyzacja procesu destylacji frakcjonowanej w laboratorium VI	283	Narada aktywu gospodarczego w Ministerstwie Przemysłu Chemicznego	644
H. ZARĘBSKI — Drogi unowocześnienia kontroli produkcji i automatyzacji procesów przemysłowych	290		
M. GROCHOWSKI — Aparat laboratoryjny do badania odporności chemicznej tworzyw sztucznych	404		
W. MAZGAJ — Elektryczne metody pomiarowe w periodycznej i ciągłej kontroli procesów technologicznych	413		
M. BUKAŁA, J. MAJEWSKI i W. RODZIŃSKI — Aparat do oznaczania prężności par nasyconych metodą statyczną	564		
L. HELLER — Konstrukcja oprawy zwięzłej mierniczej	625		
BEZPIECZEŃSTWO PRACY			
J. MALICKI — Powstawanie i usuwanie nadtlenuków z eteru etylowego	7		
		OD REDAKCJI	
		str. 1	
		str. 221	
		Z PÓLKI KSIĘGARSKIEJ	
		M. BREZINA i P. ZUMEN — Polarografie w lekarstwie, biochemii a farmacji	162
		H. STAPF — Podstawy chemii i technologii	656
		LISTY DO REDAKCJI	
			str. 275
			„ 381
			„ 384
			„ 656
		KRONIKA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	
		Kronika krajowa i zagraniczna	42
		„ „ „	103
		„ „ „	156
		„ „ „	217
		„ „ „	273
		„ „ „	323
		„ „ „	381
		„ „ „	432
		„ „ „	492
		„ „ „	542
		„ „ „	598

ZE ŚWIATA

ZSRR

Z teorii procesu nitrozowego otrzymywania kwasu siarkowego	101
Korozja żelaza w benzenowych roztworach jodu	155
Konferencja w ZSRR w sprawie chemii i fizykochemii związków wielkocząsteczkowych	216
Prace A. E. Arbuzowa	271
Korozja żelaza w stężonym kwasie siarkowym	321
Regeneracja katalizatorów miedziowo-niklowych	379
Otrzymywanie siarki i kwasu siarkowego z mieszaniny pirytu, węgla i gipsu	431
Równoczesne oznaczanie fluoru, wodoru i węgla w związkach organicznych	491
Elektrolityczna redukcja chlorowcoalkilopochodnych nitrozwiązków aromatycznych	540
Uwodorniająca i odwodorniająca zdolność katalizatorów na różnych nośnikach	540
Oznaczanie potasu metodą objętościową	541
Z badań nad organicznymi insektycydami	541
Katalityczne alkiłowanie aniliny alkoholem etylowym	597
Szybkość rozpuszczania miedzi w kwasie siarkowym przy przepuszczaniu przez roztwór powietrza	597
Tiosemikarbazony benzofenonu i niektórych jego pochodnych	597
Otrzymywanie furanu i furfurołu w obecności wodorotlenku sodowego	597
Zależność zasadniczych własności mieszanek i gumy z kauczków butadieno-styrenowych od wielkości ciężaru cząsteczkowego produktów wyjściowych	655

ANGLIA

Kongres Chemii Analitycznej	153
Kwas siarkowy z siarczanu wapnia	216

Żywice jonitowe jako katalizatory	322
Aparat do chromatografii na bibule	431
Otrzymywanie nitrylu akrylowego	491
Korozja żelaza i stali powodowana przez wodne zawiesiny siarki	655

AUSTRIA

Otrzymywanie benzenu z gazu świetlnego przy pomocy węgla aktywowanego	102
---	-----

FRANCJA

Możliwość oszczędności i regeneracji kwasu siarkowego przy produkcji nawozów fosforowych	154
Nowy proces techniczny regeneracji — „DIP“	541

NRD

O środkach chłodzących zawierających fluor	40
Substancje słodkie i ultrasłodkie oraz otrzymywane z nich cenne środki farmaceutyczne	217
O zadaniach Instytutu Katalizy w NRD	322
Sposoby otrzymywania acetyleny	380
Właściwości i możliwości zastosowania Plastikatora 32 jako spoiwa	430
Dwutiogliceryna, nowy specyfik przy zatruciach ciężkimi metalami	540

USA

Przemysłowe związki fluoru	272
Otrzymywanie nawozów przez stapianie fosforytów z siarczanem potasu i magnezu	432
Katalityczne działanie pary przy termicznym rozkładzie mialu z dolomitu i wapniaka	598

SPIS TREŚCI WG NAZWISK AUTORÓW

AKERMAN K., DANKIEWICZ J., DANKIEWICZ M., GRYGLIK E., PLETTI Z. i PRZYLECKA K. — Otrzymywanie termofosfatu magnezowego z apatytu i serpentynu	495	nia nad czasem trwania reakcji powstawania supertomasyny	373
AKERMAN K., GRYGLIK E., MROWEC S., WESTFALEWICZ T. i BERESKI J. — Częściowe zastępowanie apatytu przez fosforyty krajowe przy produkcji supertomasyny	535	BIELAWSKI Z. i ZAWADZKI A. — Włókno szklane	394
AKERMAN K., HOFFMAN P., — Rezultaty pomocy radzieckiej w przemyśle kwasu siarkowego i nawozów fosforowych	556	BOGUCA J., IWANOWSKA J. i KAKOL H. — Oznaczanie witaminy B ₁₂ w ekstraktach wątrobowych	10
AKERMAN K. i LASIEWICZ K. — O rozpuszczalności fosforanów termofosfatu magnezowego w 2% kwasie cytrynowym	578	BOGUCA J., IWANOWSKA J. i KAKOL H. — Zastosowanie Escherichia Coli do oznaczania witaminy B ₁₂ w ekstraktach wątrobowych	14
BAŃKOWSKA Z., DELES J. i WOLIŃSKI J. — Otrzymywanie chlorowodoru i azotanu 2(1-naftylo-metylo) - imidazoliny	463	BOGUCA J., IWANOWSKA J. i KAKOL H. — Zastosowanie chromatografii na bibule do oznaczania witaminy B ₁₂ w ekstraktach wątrobowych	512
PARAŃSKI K. — Produkty chemiczne z niskotemperaturowej smoły węgla brunatnego	473	BOJANOWSKA A. — Sześcioclorocykloheksan jako środek owadobójczy	16
BARTKOWICZ S. — Bielenie optyczne	112	BOJARSKA-DAHLIG H. — Nowy preparat rentgenodiagnostyczny	34
BARTKOWICZ S. — Środki bielące optycznie	581	BOJARSKI Z. — Identyfikacja faz krystalicznych przy pomocy dyfrakcji promieni rentgenowskich	193
BASIŃSKI A. i JAKUBOWSKI ST. — Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu I	190	EOROWSKI E. — Izolowanie czystej tetainy — antybiotyka szczepu „0“ Bacillus Pumilus	503
BASIŃSKI A. i LAMAŃSKA H. — Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu II	241	BUKAŁA M. i MAJEWSKI J. — Ebulliometr do ciągłego pomiaru temperatury wrzenia destylatu	5
BENDZISZ K. — Oddzielanie cieczy o niskiej lepkości od substancji wysokolepkich	76	BUKAŁA M., MAJEWSKI J. i SEMKOWICZ A. — Automatyzacja procesu destylacji frakcjonowanej w laboratorium V	224
BERESKI J., GRYGLIK E., KAMMER F., MROWEC ST., PLETTI Z. i WESTFALEWICZ T. — Bada-		BUKAŁA M., MAJEWSKI J. i RODZIŃSKI W. — Aparat do oznaczania prężności par nasyconych metodą statyczną	564
		BUKAŁA M., MAJEWSKI J. i RODZIŃSKI W. — Stan równowagi międzyfazowej układu cieczy para dla rzeczywistych mieszanin dwuskładnikowych. Węglowodory terpenowe I	513

BUKAŁA M., MAJEWSKI J. i RODZIŃSKI W. — Automatyzacja procesu destylacji frakcjonowanej w laboratorium VI	283	KONECZNY H. i UNISŁAWSKI E. — Oznaczanie małych ilości miedzi w roztworach wodorotlenku sodowego	303
BYLICKI A. — Smoła węglowa jako źródło zasadowych związków organicznych	351	KOSTORZ S. — Graficzna metoda oznaczania przybliżonej zawartości toluenu we frakcji benzenowej	301
CELLER W., PŁACZEK Z. i CIBOROWSKI ST. — Badania nad strukturą kapilarną kontaktów i nośników	97	KOWALSKI J. i WEGHOFFER H. — Kwasy sulfonowe z węglowodorów syntezy Fischera-Tropscha	138
CIPOROWSKI J. i MŁODZIŃSKI B. — O wypalaniu różnych siarczków metodą fluidyzacji	443	KOWALSKI J. — Bakterie siarkowe w wodzie chłodzącej do syntezy Fischera-Tropscha	222
CIECIERSKA D., GORCZYŃSKA K. i ŚWIETOSŁAWSKA J. — Spektrofotometryczne oznaczanie czystości antracenu	616	KRAUSE A. — Wpływ pierwiastków śladowych na trwałość nieorganicznych siarczków metali	3
CHYŻEWSKI E. — Garbowanie skór jako problem fizykochemiczny	145	KRAUSE A., KOTKOWSKI S. i DZIAŁOSZYŃSKA B. — Charakterystyka niektórych tworzyw sztucznych jako substancji katalizujących	277
DACKO E. — Wysokokrzemowe żeliwo	130	KRAUSE A. i WOLSKI W. — O aktywnych pierwiastkach śladowych i katalizatorach wieloskładnikowych nadających się do zadań laboratoryjnych i pokazów wykładowych	603
DOBROWOLSKI R. — Wielowieżowa destylacja ciągła do frakcjonowania surowych kwasów tłuszczowych syntetycznych jako przykład zastosowania materiałów zastępczych	419	KUCZYŃSKI W. — Kataliza na glinokrzemianach	279
ECKSTEIN Z. — porównanie metod syntezy kwasu 5-etylo-5-(Δ_1 -heksynylo) barbiturowego	390	KULESZA J. i BARANOWSKA I. — Syntetyczne regulatory wzrostu	115
ECKSTEIN Z., SACHA A., DOMINIAK Zd. i SOBÓTKA Z. — Otrzymywanie kwasu 5-bromosalicylohydroksamowego („T40“) w skali półtechnicznej	536	LEONHARD W. — Metoda inż. Kowalowa w Zakładach Przemysłu Gumowego „Stomil“ W Poznaniu	428
EJCHART H., GOLANKO J. i GORCZYCA K. — Andezyt i jego wykorzystanie w przemyśle chemicznym	578	LEŚNIEWICZ L. — Zagadnienie automatyzacji procesów w przemyśle chemicznym	19
GONDZIK J. i STATECZNY W. — Azeotropia w przeobrażeniu smoły z węgla kamiennego	132	LEŚNIEWICZ L. — Postępy naziemnego zgazowania paliw stałych	628
GRĘBSKI J. F. — Postępy chemii i technologii krzemianów w ZSRR	306	LISICKI Z. — Badania oleju karbolowego jako mieszaniny poliazeotropowej	342
GROCHOWSKI M. — Aparat laboratoryjny do badań odporności chemicznej tworzyw sztucznych	404	LITYŃSKI T. — Wartość nawozowa supertomasyny niedomielonej	113
GROSSMAN A. i MARIE D. — Oznaczanie popiołu w koksach niskopopiołowych	407	MACEK Z. — Ebonitowe wykładziny antykorozyjne	426
GRUBERSKI T. — Metody oznaczania zawartości nadtalenu w olejach smoły węglowej	336	MALICKI J. — Powstawanie i usuwanie nadtlenu z eteru etylowego	7
GRZĘDZIELSKI J. — Wnioski z konferencji technicznej w Inowrocławskich Zakładach Sodowych	439	MAZGAJ W. — Elektryczne metody pomiarowe w periodycznej i ciągłej kontroli procesów technologicznych	413
HAWLICZEK J. — Potrzeba szkolenia nowego typu inżyniera dla przemysłu chemicznego	255	MICHAŁOWSKA J. — Polimery izobutylenu jako produkty podwyższające wskaźniki lepkościowe olejów smarowych	35
HELLER K. — Konstrukcja oprawy zwężki mierniczej	625	MICHAŁOWSKA J. — Kauczuk poliizobutylenowy	79
HEMPEL K. — Postęp techniczny w przemyśle włókien sztucznych	531	MICHAŁOWSKA J. — Oleje smarowe z chlorowanej kogazyny Fischera-Tropscha	150
HENNEL W. — Projektowanie laboratoriów chemicznych II	93	MINC ST. i JUCHNIEWICZ R. — Zależność potencjału nieodwracalnej elektrody (stali) od pH środowiska jako wskaźnik trwałości antykorozyjnej	176
JAKOBSON I. — Określenie warunków redukcji barwników kadziowych	206	MINCZEWSKI J., WACŁAWIK J. i WORONIECKI A. — Oznaczanie małych ilości dwutlenku węgla w gazach konduktometryczną metodą ciągłą	651
JANICKI J., PAWEŁKIEWICZ J., STAWICKI ST., SZEBIOTKO K. i ZODROW K. — Otrzymywanie krystalicznej witaminy B ₁₂ z hodowli promieniowców z rodzaju Streptomyces	385	MOSZEJ J. — A. N. Niesmiejjanow	23
JANICKI J., PAWEŁKIEWICZ J., STAWICKI ST., i ZODROW K. — Spektrofotometryczna metoda oznaczania witaminy B ₁₂ w hodowlach drobnoustrojów	509	NADACHOWSKI FR. — Uwagi o wyłożeniu pieca obrotowego do produkcji siarki i cementu z anhydrytu	55
JANICKI J., PAWEŁKIEWICZ J., STAWICKI ST. i ZODROW K. — Oznaczanie witaminy B ₁₂ przy pomocy Euglena gracilis	614	NERLO H. — Pirogeny w płynach iniekcyjnych	62
JASIEŃKO S. — Oczyszczanie surowego antracenu	465	NIESIOŁOWSKI M. — Bilans wykonania trzech lat planu 6-letniego w przemyśle chemicznym	47
JEDLIŃSKI ZB. i SAWLEWICZ J. — O produktach utleniania ługów posulfidowych	568	NIESIOŁOWSKI M. — Józef Stalin a osiągnięcia przemysłu chemicznego w ZSRR i Polsce	163
KALINOWSKI B. i GROSSMAN A. — Notatka informacyjna o chłodzeniu koksu	138	NIESIOŁOWSKI M. — Rozwój przemysłu chemicznego w Polsce Ludowej	325
KIN Z. — Badania własności ligninitu — kationitu otrzymanego z ługów pocelulozowych	231	NIEMIADOMSKI T., SZCZEPANIK R. i WNEK M. — Zarys przebiegu i wyniki współpracy pomiędzy Instytutem Chemii Ogólnej a przemysłem koksowniczym	369
KISIELOW W. — Petrochemia i jej znaczenie dla gospodarczego rozwoju Polski	200	NOWACKI J. i ZIELIŃSKI H. — Usuwanie fenoli z wód produkcyjnych i ścieków	409
		OBŁÓJ J. i ROEFFLER ST. — Uszlachetnianie wosku montanowego	498
		OLASZEK A. — Dwadzieścia lat postępu technicznego w przemyśle gumowym	25

ONYSZKIEWICZ Z. — Podziemna gazyfikacja węgla	253	SZCZEPANIK R. — Izomeryczne monometylonaftale- ny IV	375
OSMÓLSKI H. — Nowa metoda produkcji fenolu i ace- tonu z benzenu i propylenu	142	SZCZEPANIK R. — Izomeryczne monometylonaftale- ny V	478
ORSZAGH A. — O badaniu mieszanin ciekłych	333	SZCZEPANIK R. — Izomeryczne monometylonaftale- ny VI	589
PISCHINGER E. — Zagadnienie odpadków w prze- myśle sodowym	182	SZYPOŃSKI W. — Oznaczanie wolnego chloru i chlo- ramin w wodzie przy pomocy oranżu metylowego bądź czerwieni metylowej	122
PLASKURA W. — Oszczędnościowa gospodarka two- rzywami metalicznymi w budowie aparatury che- micznej	165	ŚWIĘTOSŁAWSKI W. Drogi rozwoju przemysłu ko- ksochemicznego	328
PLASKURA W. — Karbaty — nowe tworzywa w bu- dowie aparatury chemicznej	172	ŚWIĘTOSŁAWSKI W., BYLICKI A., ROSTAFIŃSKA D. — Zasady chinolinowe z polskiej smoły wę- glowej (komunikat)	367
POROWSKA N. i BÖHM J. — Pikrynian butezyny	624	ŚWIĘTOSŁAWSKI W. i BYLICKI A. — Otrzymywanie kwasu izonikotynowego z frakcji zasad lutydyno- wych smoły węglowej (komunikat)	368
PROCHÁZKA J. i CZEREPKO K. — O polimeryzacji pochodnych kaprolaktamu	109	ŚWIĘTOSŁAWSKI W. i ROSTAFIŃSKA D. — Włas- ności fizykochemiczne zasad lutydynowych (ko- munikat)	366
ROGOZIŃSKI T. — Ekstrakcja jodu z solanek jo- donośnych	639	TANIEWSKI M. — Zagęszczenie oleju lnianego drogą wdmuchiwania powietrza	461
ROSIŃSKI S. — Chemiczna przerobka torfu	245	TANIEWSKI M. i PIEKUTOWSKA E. — Liczby hydro- ksylowe zagęszczonych olejów lnianych	612
ROSTAFIŃSKA D. — Własności fizykochemiczne za- sad pirydynowych	357	TOMASSI W. — Obliczanie wydajności reakcji zach- dzących w fazie gazowej	458
ROSTAFIŃSKA D. — Odaformatyzowanie benzyny na drodze azeotropowej destylacji z zasadami pi- ridynowymi	361	TOMASSI W., JODZEWICZ W., SOJECKI W. i HORO- SZEWICZ M. — Uproszczona metoda postępowa- nia przy stosowaniu elektrod drugiego rodzaju	560
RUPIN S. i FEJGIN J. — Żywice lakiernicze typu superbekacyt	237	TOMASSI W. — Elektrody proszkowe i ich zastosowa- nie do badań nad kontaktami	603
SARNOWSKI M. i ZYGADŁO J. — Badania nad prze- biegiem prężności par roztworów wodnych trój- składnikowych (komunikat)	608	TREPKA E. — Osiągnięcia światowego przemysłu che- micznego	29
SCHROEDER J. — Zagadnienie amonizacji superfosfatu	485	TRESZCZANOWICZ E. i ARBAMOWICZ J. — Wkład uczonych ZSRR do światowej nauki o katalizie	545
SIERBIN R. — Sulfonowanie benzenu	72	WERLE J. — Otrzymywanie pseudokumenu ze smoły węglowej	347
SIERBIN R. — Otrzymywanie kwasu β -naftalenosul- fonowego	310	WEYCHERT S. — Otrzymywanie dwutlenku siarki z siarczanu wapnia na drodze ogniowej	50
SKAŁSKA S. — Spektralne oznaczanie wanadu w elek- trodach węglowych	297	WIERZBICKI A. — Płyty pilśniowe, nowe materiały w technice krajowej	400
SMOLEŃSKI J. — Reakcja redukcji izopropylanem glinu w zastosowaniu do przemysłowej produkcji chloromycetyny	228	WINOGRADOW L. — Tworzywa pochodzenia mineral- nego w budowie aparatury chemicznej	521
STRUSZYŃSKI M. i BELLEN Z. — Oznaczanie hydra- zydu kwasu izonikotynowego metodą jodanową	40	WOLSZLEGIER D. — Przyczynek do żelazicyjankowej mikrometody oznaczania cukrów redukujących	623
STRUSZYŃSKI M., BELLEN Z. i BELLEN N. — Ozna- czanie bezwodnika ftalowego w surowym bez- wodniku ftalowym	243	WOŁK-ŁANIEWSKA H. — Korozja w przemyśle ko- ksochemicznym	486
STRUSZYŃSKI M., MARCZENKO Z. i NOWICKA T. — Fotokolorymetryczne oznaczanie żelaza za pomo- cą α , α' — dwupirydyli	293	WYDRZYCKI ST. i SZCZOTARSKI Cz. — O dojrzłoś- ci wiskozy i metodach jej oznaczania	82
STRUSZYŃSKI M. i BELLEN Z. — Oznaczanie kwasu chinolinowego w surowym kwasie chinolinowym	371	ZACHAREWICZ W. i KRUPOWICZ J. — Próby otrzy- mywania pokostów z d — Δ^3 — karenu	110
STRUSZYŃSKI M., MINCZEWSKI J., WASZAK S. i WACŁAWIK J. — Oznaczanie małych zawar- tości tlenu w etylenie metodą ciągłą kolory- metryczną	449	ZACHAREWICZ W., KRUPOWICZ J. i KOPCEWICZ J. — Wykorzystanie produktów pirolizy kalafonii do otrzymywania pokostów	610
STRUSZYŃSKI M., NOWICKA T. i MARCZENKO Z. — Fotokolorymetryczne oznaczanie srebra za po- mocą p-dwumetyloaminobenzyldenorodaniny	574	ZAKRZEWSKI K. — Suszenie plazmy	65
SWINARSKI A. i SMULEK W. — Analityczne ozna- czania kwaśnego pirofosforanu sodowego	70	ZARĘBSKI H. — Drogi unowocześnienia kontroli pro- dukcji i automatyzacji procesów przemysłowych	290
SWINARSKI A., KONWIŃSKA G. i BORCHARDT A. — Szybkie metody miareczkowego oznaczania siar- czanów i fosforanów przy użyciu wirówki	119	ZIABICKI A. — Modyfikowane poliamidy	87
SYNOWIEC J. — Emaliowana aparatura chemiczna	125	ZIELIŃSKA S. — Plastyfikatory do kauczuku	527
SZATAŃSKI B. — O tzw. „naczyniach bezciśnienio- wych“	588	ZIELIŃSKI W. — Osiągnięcia nauki rosyjskiej i ra- dzieckiej w dziedzinie syntezy kauczuków	558
SZATAŃSKI P. — Możliwości zmniejszenia zużycia ma- teriałów hutniczych w budowie aparatów che- micznych	287	ZIEBORAK K. — Oczyszczanie naftalenu od związków siarki	339
SZCZEPANIK R. — Izomeryczne monometylonaftale- ny I	211	ZIEBORAK K., POGUCKI T. — Związki siarki w ole- jach obojętnych ze smoły węglowej	345
SZCZEPANIK R. — Izomeryczne monometylonaftale- ny II	263	ZŁOTOWSKI I. i BRÜCKMAN A. — Kontrola bezpie- czeństwa pracy z substancjami promieniotwór- czymi	185



Od Redakcji

W Polsce Ludowej zagadnienie ochrony pracy wiąże się nieodłącznie z istotą ustroju, z produkcją, z realizacją ogólnopaństwowych planów gospodarczych. Walcząc o każdy procent podniesienia wydajności pracy, walczyć i troszczyć się musimy o zdrowie robotnika, wносить maksimum wysiłku w kierunku usunięcia przyczyn wypadków i chorób zawodowych — zjawisk, które utrudniają nam rozwiązanie problemu kadr, a więc pośrednio również wykonanie określonych planów.

Absencja powodowana chorobami zawodowymi i wypadkami jest w przemyśle znanym zjawiskiem, jednak inżynierowie i technicy ruchu często nie zdają sobie sprawy z tego, że można usunąć wiele przyczyn absencji we własnym zakresie. Podkreślić tu należy, że straty wyliczone na podstawie wypadków drobnych i nieobecności w pracy, która powodowana jest chorobami powstałymi bezpośrednio lub tylko pośrednio na skutek złych warunków pracy — mierzą się setkami i tysiącami godzin rocznie w każdym większym i średnim zakładzie pracy.

Ochrona pracy w powiązaniu z Planem 6-letnim powinna się oprzeć na dwóch podstawowych zagadnieniach poruszanych w prasie fachowej: 1 — domagać się, by budowano zakłady przemysłowe zgodnie z zasadami bezpieczeństwa i higieny pracy bez pominięcia cegokolwiek przez niedbalstwo lub niewiedzę, 2. szkolić zwłaszcza nowych robotników nie obznajmionych z pracą i maszynami.

Byłyby to ogólne posunięcia dotyczące całokształtu przemysłu. Przyjrzyjmy się teraz, jak wygląda sytuacja pod względem ochrony pracy w przemyśle chemicznym.

W Polsce jest wiele tysięcy ludzi narażonych na zatrucia tlenkami azotu, wśród robotników rolnych wielu narażonych na zatrucia arsenowodorem przy pracach związanych z nawożeniem nawozami sztucznymi i ze zwalczaniem szkodników roślin. 94% produkcji w przemyśle chemicznym wymaga zabezpieczenia pracowników z punktu widzenia toksykologii. Tych kilka zaledwie przytoczonych danych ma już swoją wymowę.

Lekarze stają jednak często bezradni wobec tych faktów. Z jednej strony z powodu przeciążenia pracą lekarz po prostu nie ma czasu na profilaktykę, z drugiej strony zapobiec złu może w tym wypadku tylko technolog, który urządzi klimatyzację, uszczelni aparaturę. Tylko ścisła współpraca lekarza i technika może się tu okazać owocna.

W skali państwowej byłaby to ścisła współpraca dwóch resortów: Ministerstwa Zdrowia i Ministerstwa Przemysłu Chemicznego. Próba takiej współpracy była konferencja w Łodzi, sprawozdanie z której podajemy poniżej.

W dniach 17 i 18 listopada ub. r. odbyła się w Łodzi Ogólnokrajowa Konferencja poświęcona ochronie zdrowia robotników pracujących w przemyśle chemicznym. Konferencja powyższa została zainicjowana przez Ministerstwo Zdrowia i zorganizowana bezpośrednio przez Instytut Medycyny Pracy w Łodzi. Na zaproszenie ministerstwa Zdrowia współudział w nara-dzie wzięli przedstawiciele Ministerstwa Przemysłu Chemicznego, Ministerstwa Opieki Społecznej, Związku Zawodowego Pracowników Przemysłu Chemicznego, Centralnego Instytutu Ochrony Pracy, akademii medycznych, instytutów naukowych, przedstawiciele świata lekarskiego, wreszcie pracownicy

i przodownicy pracy przemysłu chemicznego. Instytut Medycyny Pracy w Łodzi znajduje się pod kierownictwem zasłużonego naukowca rektora Akademii Medycznej w Łodzi prof. Palucha i zajmuje się sprawami toksykologii w przemyśle włókienniczym i chemicznym. Analogiczny Instytut w Rokitnicy na Górnym Śląsku ma za zadanie badanie toksykologii i profilaktyki chorób związanych z pracą w hutnictwie i górnictwie.

Instytut Medycyny Pracy w Łodzi zajmuje się badaniami naukowymi i jest poniekąd również instytucją usługową dla przemysłu chemicznego, wykonując prace na zlecenie tegoż przemysłu. Ciekawe więc

będzie podanie w tym miejscu struktury organizacyjnej tej instytucji.

W Łódzkim Instytucie Medycyny Pracy mamy dział higieny pracy i dział chorób zawodowych. Dział higieny pracy zajmuje się zagadnieniami chemii toksykologicznej, fizjologii pracy, organizacji służby zdrowia w przemyśle i statystyki lekarskiej, Dział chorób zawodowych posiada Oddział kliniczny i Oddział poradni.

Obrady Konferencji odbyły się na terenie Instytutu Medycyny Pracy i jej uczestnicy mieli możliwość zwiedzenia tej poważnej placówki naukowej wyposażonej w nowoczesne laboratoria, aparaturę i własną hodowlę zwierząt doświadczalnych.

W toku Konferencji wygłoszony został szereg referatów, z których większość poświęcona była zatruciom przemysłowym głównie w przemyśle barwników i włókiennictwa i dotyczyła toksykologii nitrobenzenu, aminozwiązków i związków nitrozowych. Wygłoszone referaty obejmowały następującą tematykę: „Toksykologia barwników organicznych, surowców półproduktów“ (prof. Paluch), „Chorobowość w przemyśle barwnikarskim“ (mgr. Gorzelak i in.), „Methemoglobina w zatruciach nitro i aminozwiązkami“ (inż. St. Gross), „Zatrucia przemysłowe pochodnymi nitrobenzenu“ (dr Wroniewicz i dr Kleczeński), „Etiologia, patogeniza, epidemiologia i klinika chorób zawodowych skóry w przemyśle barwników“ (dr Ettlinger i dr Chylewski), „Odżywianie ochronne przy zatruciach nitro i aminozwiązkami na tle własnych badań doświadczalnych“ (dr Chwatowa).

Część referatów poświęcona była omówieniu zatruc, na które narażeni są pracownicy rolni przy stosowaniu środków ochrony roślin i nawozów sztucznych. Poruszone również zostały zatrucia przy fabrykacji tych nawozów w szczególności przy produkcji superfosfatu w referatach dr Brzozowskiego, dr Boronia i dr Freytaga. Specjalny referat poświęcony był schorzeniom, na które narażeni są pracownicy fabryk włókien sztucznych, jak zatrucia dwusiarczkiem węgla i siarkowodorem (dr Boroń). Wszystkie wyżej wymienione substancje toksyczne atakują skórę, oczy, mięśnie, narządy mięszkowe. Referaty wygłoszone były przez lekarzy specjalistów wszystkich tych dziedzin. We wszystkich przemówieniach zarówno lekarzy specjalistów jak lekarzy przemysłowych, zarówno w wygłoszonych referatach jak w toku dyskusji przebiegała jedna wspólna myśl o bezsilności lekarza, bezsilności samej tylko terapii lekarskiej bez uzdrowienia i doprowadzenia do należytego stanu urządzeń i procesów technologicznych w przemyśle chemicznym.

To już nie jest sprawa lekarza lecz chemika-technologa. Nic nie pomoże, lub tylko częściowo, profilaktyka lekarska, oświata sanitarna, gdy procesy chemicz-

ne zachodzą będą w aparaturze niehermetycznej, gdy nie będzie należytej klimatyzacji pomieszczeń fabrycznych. Dopiero ścisła współpraca lekarza i inżyniera-chemika zarówno w zakładach starego typu z okresu Polski przedwrześniowej, jak przy budowie nowych zakładów może w tym wypadku dać rezultaty pożyteczne. W tym miejscu jednak należy odnotować niewystarczające zainteresowanie Konferencją czynników miarodajnych przemysłu chemicznego. Ministerstwo Przemysłu Chemicznego reprezentowane było dosyć skromnie, Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego — wcale.

Uchwały powzięte na Konferencji wytyczone były przez następujące postulaty:

1. Otoczenie dostateczną opieką lekarską robotników.
2. Rozbudowa urządzeń wentylacyjnych i stosowanie odzieży ochronnej.
3. Badanie warunków pracy w zakładach przemysłowych (np. stopnia zanieczyszczenia powietrza) przez laboratoria fabryczne.
4. Oparcie ustawodawstwa o ochronie pracy na badaniach naukowych i na osiągnięciach technologicznych. (Takie stanowisko pozwoliło np. w Związku Radzieckim wyeliminować ołowicę).

W myśl tych wytycznych uchwalono:

1. Otoczyć specjalną opieką lekarską kluczowe zakłady przemysłu chemicznego przez w tym celu wyszkolonych lekarzy w zakresie higieny pracy i rozbudować placówki służby zdrowia na terenie tychże zakładów.
2. Wzorować się w pracy ośrodków naukowo-badawczych zajmujących się zagadnieniami higieny i medycyny na terenie zakładów przemysłowych na tego rodzaju zakładach w Związku Radzieckim.
3. Wykorzystać istniejące laboratoria do stałych analiz powietrza na substancje toksyczne i szkodliwe i na podstawie tych badań planować odpowiednie urządzenia.
4. Zabezpieczyć stałą kontrolę zakładów przemysłu chemicznego przez inspektorów higieny pracy i instytuty naukowo-badawcze.
5. Rozbudować wytwórnie urządzeń klimatyzacyjnych i wentylacyjnych.
6. Wyszkolić fachowców do montażu i konserwacji tych urządzeń.
7. Rozbudować wytwórnie odzieży ochronnej.



Wpływ pierwiastków śladowych na trwałość nieorganicznych pigmentów siarczków metali

A. Krause

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego

Nieorganiczne pigmenty siarczków metali (CdS , Sb_2S_3 i ZnS) podlegają zmianom oksydacyjnym (wybieleniu) szczególnie pod wpływem H_2O_2 . Stwierdzono że pewne pierwiastki śladowe potrafią (jako stabilizatory sieci przestrzennej) zabezpieczyć trwałość wspomnianych pigmentów tworząc na ich powierzchni trwałe związki kompleksowe w ilościach śladowych. CdS (0,1 g) jest stabilizowany przez 10^{-4} do 10^{-5} g Fe^{+++} w 37°C , Sb_2S_3 (0,1 g) przez 10^{-2} Cu^{++} + 10^{-3} g Fe^{+++} . Odwrotna kolejność dodawania jonów do Sb_2S_3 jest mniej korzystna. Mniej korzystnie działają również jony pojedyncze Cu^{++} lub Fe^{+++} . ZnS (0,1 g) można stabilizować przez dodanie Na^+ , Ba^{++} Al^{+++} (10^{-3} g). Jony Fe^{+++} lub Co^{++} zachowują się w tym przypadku biernie. Natomiast jony K^+ , Ca^{++} i Ni^{++} zwiększają szybkość utleniania i rozpuszczania się ZnS pod wpływem H_2O_2 przy 37°C .

Неорганические пигменты металлических сульфидов (CdS , Sb_2S_3 и ZnS) подвергают окислительному действию H_2O_2 (беление). Констатируется, что некоторые следовые элементы могут в качестве стабилизаторов пространственной сетки обеспечить прочность вышеупомянутых пигментов благодаря образованию в минимальных количествах прочных комплексных соединений, отлагающихся на их поверхности. 0,1 г CdS стабилизируется 10^{-4} г до 10^{-3} г Fe^{+++} . 0,1 г Sb_2S_3 — 10^{-2} г Cu^{++} + 10^{-3} г Fe^{+++} . Изменение последовательности прибавления ионов к Sb_2S_3 менее эффективно. Действие отдельных ионов Cu^{++} или Fe^{+++} на 0,1 г ZnS можно стабилизировать добавкой ионов Na^+ , Ba^{++} или Al^{+++} в количестве 10^{-3} г. Ионы Fe^{+++} или Co^{++} в этом случае пассивны, в то время как ионы K^+ , Ca^{++} и Ni^{++} ускоряют при температуре 37°C процессы окисления и растворения ZnS действием H_2O_2 .

Inorganic pigments (metal sulphides: CdS , Sb_2S_3 and ZnS) undergo oxydatic changes (whitening), especially under the influence of H_2O_2 . It was stated that certain trace elements are able (as stabilizers of the space-lattice) to secure the durability of the mentioned pigments by building trace amounts of stable complex compounds on their surface. Thus CdS (0,1 g) is stabilized by 10^{-4} — 10^{-3} g Fe^{+++} at 37°C , Sb_2S_3 (0,1 g) by 10^{-2} Cu^{++} + 10^{-3} g Fe^{+++} . In the case of Sb_2S_3 , the addition of the mentioned ions in reverse succession is less favourable. Less favourable is also the action of the ions Cu^{++} or Fe^{+++} alone. ZnS (0,1 g) can be stabilized by the addition of Na^+ , Ba^{++} or Al^{+++} (10^{-3} g). The ions Fe^{+++} or Co^{++} are indifferent in this case, but the ions K^+ , Ca^{++} and Ni^{++} accelerate the rate of oxidation and dissolution of ZnS under the influence of H_2O_2 at 37°C .

W badaniach naszych nad pigmentami nieorganicznymi zajmowaliśmy się dotychczas przeważnie pigmentami wodorotlenków i tlenków żelazowych. W wyniku tych badań udało się m. in. uzyskać piękny żółty pigment o bardzo wysokiej jakości. Pigment ten można otrzymać w postaci α — FeOOH z rentgenobezpostaciowego izo-ortowodorotlenku żelazowego. Również na tej drodze udało się uzyskać dobrą czerwień żelazistą¹⁾.

Obecnie znajdują się w opracowaniu pigmenty siarczkowe, jak żółcień kadmowa (CdS), oranż wzgl. czerwień antymonowa (Sb_2S_3) i siarczek cynku (ZnS) (który jako pigment znany jest pod nazwą sachtelitów i poza tym razem z BaSO_4 jest częścią składową t. zw. litoponów). Badania nad pigmentami mają głównie na celu znalezienie odpowiednich metod otrzymywania ich na skalę laboratoryjną i półfabryczną. Należy przy tym uwzględnić stan rozdrobnienia gotowego produktu, którego objętość pozorna powinna być możliwie duża. Dalsza sprawa to zużycie oleju przez odnośny pigment przy przyrządzaniu farby olejnej. Przez pokrywanie taką farbą olejną powierzchni oceniamy siłę kryjącą barwnika. Następnie należy go wystawić na działanie światła i czynników atmosferycznych oraz ewentualnie wyższych temperatur²⁾. Trwałość pigmentów nieorga-

nicznych jest bowiem jednym z najważniejszych warunków ich przydatności praktycznej. Szczególnie pigmenty siarczkowe winny być pod tym względem kontrolowane, ponieważ są one mniej lub więcej wrażliwe na działanie utleniające atmosfery powietrznej. Należy się liczyć z tym, że pod wpływem promieni słonecznych powstają w wilgotnym powietrzu ślady wody utlenionej, przekształcającej w końcu siarczki metali na siarczany, co wpływa w znacznym stopniu na zmianę barwy i rozpuszczalności. Nawiązując do tych faktów postanowiliśmy zbadać niektóre pigmenty tego typu na ich trwałość umieszczając je w roztworze wody utlenionej (0,3%) w 37°C . W badaniach tych korzystaliśmy z siarczku kadmu, siarczku antymonu i siarczku cynku.

1. Siarczek kadmu

Odnośne badania wykonał w tutejszym zakładzie M. Kranz³⁾. CdS otrzymany był w różnych warunkach z roztworu CdSO_4 przez działanie H_2S . Zarówno wilgotny jak i wysuszony na powietrzu preparat (CdS) bieleje pod wpływem wody utlenionej i staje się równocześnie rozpuszczalny z powodu tworzenia się siarczanu kadmu, który nie posiada już oczywiście żadnej wartości barwiącej. Przekształcanie się CdS w CdSO_4 można zahamować dodając

ślady jonów Fe^{+++} . W praktyce należałoby z tego faktu korzystać i zaprawić produkt handlowy roztworem soli żelazowej (azotanu lub chlorku żelazowego). Przekonano się, że na 0,1 g CdS wysuszonego na powietrzu starczy 10^{-3} do 10^{-4} g Fe^{+++} w 1 ml wody.

Po zmieszaniu CdS z roztworem soli żelazowej należy pozostawić produkt na powietrzu i dopiero po wyschnięciu przeznaczyć do użytku.

2. Siarczek antymonowy

Siarczek antymonowy otrzymany był z roztworu SbCl_3 zakwaszonego HCl , do którego przepuszczano strumień oczyszczonego H_2S . Dobrze wymyty i na powietrzu wysuszony Sb_2S_3 potraktowano roztworem wodnym H_2O_2 (ok. 0,3%). W tych warunkach Sb_2S_3 traci stopniowo swój kolor orazowy z powodu zamiany na biały siarczan antymonu. Gdy środowisko wody utlenionej jest zakwaszone kwasem mrówkowym, reakcja powyższa zachodzi nieco wolniej. Siarczek antymonu jest więc nietrwały na działanie utleniające wody utlenionej.

W wyniku licznych eksperymentów udało się znaleźć czynniki wpływające wybitnie na trwałość tej substancji w środowisku H_2O_2 .

Najkorzystniejsze działanie stabilizujące wykazały jony $\text{Cu}^{++} + \text{Fe}^{+++}$ [roztwory $\text{CuSO}_4 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$]. Jony te z osobna, tzn. Cu^{++} lub Fe^{+++} nie posiadają tych zdolności, lecz tylko łącznie, przy czym osiąga się korzystniejszy efekt, gdy siarczek antymonu wpierw zaprawić jonami Cu^{++} , a następnie Fe^{+++} . Przy odwrotnej kolejności stabilizacja zachodzi nieco gorzej (mutacja katalityczna)⁴.

W tablicy 1 zestawione są niektóre liczby porównawcze odnoszące się do trwałości Sb_2S_3 w różnych warunkach.

Tablica 1
Trwałość Sb_2S_3 (0,1 g) w roztworze H_2O_2
(200 ml 0,3%) w 37°C .

Nr	Badany preparat	Zmiany zachodzące w czasie
1	Sb_2S_3	po 20 min. blednie, po 4 godz. biały
2	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 10^{-3}$ g Cu^{++}	po 15 godz. biały
3	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 10^{-3}$ g Fe^{+++}	po 10 godz. biały
4	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 10^{-3}$ g $\text{Cu}^{++} + 10^{-3}$ g Fe^{+++}	po 15 godz. jeszcze lekko pomarańcz.
5	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 10^{-4}$ g $\text{Cu}^{++} + 10^{-4}$ g Fe^{+++}	po 15 godz. prawie biały
6	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 10^{-5}$ g $\text{Cu}^{++} + 10^{-5}$ g Fe^{+++}	po 15 godz. biały
7	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 10^{-2}$ g $\text{Cu}^{++} + 10^{-3}$ g Fe^{+++}	po 24 godz. bez zmian (pomarańcz.)

Różnice między trwałym (stabilizowanym) a nietrwałym (utlenionym) Sb_2S_3 udało się uchwycić ilościowo. W tym celu produkty nr 1 i 7 (patrz tablica 1) w ilości 0,1 g po 24-godzinnym staniu w mieszaninie reagującej w 37°C uwolniono od pozostałej wody utlenionej wywołując jej rozkład przez dodanie 0,2 g ortowodorotlenku żelazowego wysuszonego na powietrzu. Całość pozostawiono na przeciąg 12 godzin w termostacie w 37°C . Następnie obydwie próby zadane były nadmiarem 0,1n KMnO_4

w 37°C , którego zużycie stwierdzono po upływie dalszych 12 godzin. Próba zawierająca utrwalone Sb_2S_3 wykazała oczywiście większe zużycie 0,1n KMnO_4 , który potrzebny był do utlenienia bieżącego siarczku antymonu. Wyniki tych doświadczeń podane są w tablicy 2.

Tablica 2
Ilościowe oznaczenie trwałości Sb_2S_3 (0,1 g)
w 37°C po 24 godz.

Nr	Badany preparat	Utlenialność preparatu — zużycie 0,1n KMnO_4 w ml
1	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 200$ ml H_2O_2 (0,3%) w 37°C po 24 godz. (por. nr 1 tabl. 1)	3,3
2	jak nr 1 + 10^{-2} g $\text{Cu}^{++} + 10^{-3}$ g Fe^{+++} (por. nr 7 tabl. 1)	7,6
3	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 150$ ml HCOOH (0,1n) + 150 ml H_2O_2 (0,6%)	3,9
4	jak nr 3 + 10^{-2} g $\text{Cu}^{++} + 10^{-3}$ g Fe^{+++}	8,2

8. Siarczek cynku

Siarczek cynku wytrącałiśmy z roztworu ZnSO_4 bezbarwnym siarczkiem amonu w małym nadmiarze. W celu skoagulowania ZnS środowisko było lekko zakwaszone kwasem mrówkowym lub octowym. Oczyszczanie preparatu nastąpiło przez rozpuszczenie w H_2SO_4 i ponowne strącenie siarczkiem amonu. Po dokładnym przemyciu wodą destylowaną i wysuszeniu na powietrzu, preparat zawierał około 2% H_2O i posiadał biały kolor. Pod wpływem wody utlenionej ZnS utlenia się stosunkowo łatwo na ZnSO_4 stając się tym samym stopniowo rozpuszczalnym. W przesączu oznaczono stężenie jonów SO_4^{--} w postaci BaSO_4 , z czego obliczono rozpuszczalną część siarczku cynku jako ZnSO_4 .

Ślady niektórych pierwiastków (jonów) potrafią zwiększyć czyli przyspieszyć utlenienie siarczku cynku. Szczególnie wyróżniają się pod tym względem K^+ , Ca^{++} i Ni^{++} . Inne zaś jony działają stabilizująco, co z uwagi na utwalenie tego pigmentu ma wielkie znaczenie techniczne. Jony Fe^{+++} działają w tym przypadku mniej korzystnie niż jony Na^+ , Ba^{++} lub Al^{+++} , które — praktycznie biorąc — mogą w zupełności uodpornić siarczek cynku przed szkodliwym działaniem wody utlenionej.

Wyniki tych badań zestawiono w tablicy 3.

Korzystny wpływ pewnych pierwiastków śladowych zwiększających trwałość wspomnianych pigmentów siarczkowych można wytłumaczyć w sposób fizyczny pojmując owe pierwiastki śladowe (jony) jako stabilizatory sieci przestrzennej wymienionych siarczków metali. Jak wiadomo, trwałość sieci przestrzennej różnych substancji zależy często od obecności pewnych domieszek, jakby „zanieczyszczeń”. Tak np. według Kordesa⁵) pewna zawartość litu w γ — Al_2O_3 stabilizuje sieć przestrzenną tego ostatniego. Według badań A. Krausego i współpracowników⁶), trwałość ferromagnetycznego γ — Fe_2O_3 zwiększa się, gdy związek ten zawiera małe ilości Pb.

Są to fakty, których ujęcie i tłumaczenie empiryczne w sposób powyższy jest jednak niewystarczają-

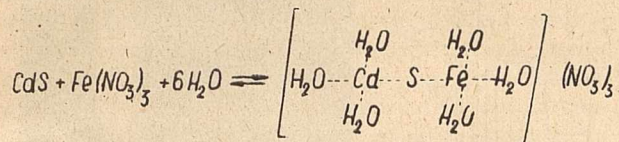
Tablica 3

Trwałość ZnS (0,1 g) po 24 godz. w 150 ml H_2O_2 (0,3%) w 37°C w obecności różnych jonów (po 10^{-3} g w 1 ml). Ilość powstałego $ZnSO_4$ podana jest w %.

Badany preparat	% $ZnSO_4$
ZnS +	18,4
ZnS + Na ⁺	1,8
ZnS + Ba ⁺⁺	2,7
ZnS + Al ⁺⁺⁺	3,4
ZnS + Fe ⁺⁺⁺	12,3
ZnS + Co ⁺⁺⁺	20,2
ZnS + Ni ⁺⁺	30,5
ZnS + Ca ⁺⁺	27,8
ZnS + K ⁺	32,7

Uwaga do tablicy 3: Powyższe jony były stosowane w postaci roztworów wodnych NaBr, BaCl₂, AlCl₃, FeCl₃, Co(NO₃)₂, NiSO₄, CaCl₂, KJ (pro anal. Merck).

jące i niezadawalające dla chemika. Jeśli chodzi o siarczki — pigmenty, narzuca się myśl, że uodpornienie ich przez pewne jony na działanie utleniające H_2O_2 może jedynie polegać na zamianie tych siarczków w trudno rozpuszczalne związki kompleksowe⁷⁾, w których dany siarczek metalu jest jakby zamaskowany, przez co nie ulega łatwo zewnętrznym wpływom chemicznym, jak np. żelazo dwuwartościowe w $[Fe(CN)_6]^{4-}$. W wypadku CdS można to wyrazić przy pomocy poniższego równania:



Kompleksy te powstają na powierzchni siarczku kadmu w pewnych tylko miejscach, tzw. miejscach aktywnych, których liczba jest niewielka. Wskazuje na to nieproporcjonalnie mała ilość potrzebnego stabilizatora. W razie braku tego ostatniego zmiany oksydacyjne (jakim podlega siarczek — pigment) mają zapewne swój początek na wspomnianych miejscach aktywnych. Utlenienie siarczków metali powinno mieć zatem przebieg autokatalityczny. Reakcję tę, jak w przypadku ZnS, można dodatkowo przyspieszyć przez dodatek niektórych kationów, co należy tłumaczyć tym, że pod ich wpływem powstają szczególnie łatwo rozpuszczalne związki kompleksowe.

W powyższych badaniach brali udział Bolesława Kolečka, Halina Kowalska i Mieczysław Mieżyński.

Otrzymano 1.VII.1952 f.

Literatura

1. M. Kranz, rozprawa dokt. Poznań (1937), Zakład Chemii Nieorg. U. P.
2. Por. H. Wagner, Die Körperfarben. Stuttgart (1928).
K. Pajewski, Technologia i technika malarsko-lakiernicza t. I. Warszawa (1951).
3. M. Kranz, wyniki dotąd nie opublikowane.
4. A. Krause, Rozprawy PAU (w druku).
5. E. Kordes, Ztschr. Kristallogr. A. **91**, 193 (1935).
6. A. Krause, Z. Ernst i T. Grzeskowiak, Ztschr. anorg. allg. Chem. **234**, 51 (1937).
7. A. Krause, Przemysł Chem. (29) **6**, 575 (1950).

Ebuliometr do pomiaru temperatury wrzenia destylatu

M. Bułala i J. Majewski

II Katedra Chemii Organicznej Politechniki Wrocławskiej

Opracowano aparat do ciągłego pomiaru temperatury wrzenia destylatu za pomocą termometru rtęciowego z dokładnością do $\pm 0,1^\circ C$ na zasadzie ebuliometrycznej. Aparat można stosować podczas destylacji pod ciśnieniem normalnym lub mniejszym. Podczas wielogodzinnej pracy w kolumnie destylacyjnej urządzenie powyższe wykazało sprawność działania.

Описан прибор для непрерывного измерения температуры кипения дистиллата при помощи ртутного термометра с точностью до $\pm 0,1^\circ C$, применяя эбулиометрический метод измерения температур кипения жидкостей. Прибор можно применять во время дистилляции при нормальном и пониженном давлении. Исправность действия прибора проверена в течении продолжительной работы дистилляционной колонны.

An apparatus on the ebulliometric basis for the continuous determining distillate boiling temperature with exactness of $\pm 0,1^\circ C$ has been designed. The apparatus can be applied for distillation under normal or reduced pressure. The device proved its efficiency during many hours of work in distillation column.

Aparatury frakcjonujące posiadają na wierzchołku kolumny destylacyjnej głowice destylacyjne z umieszczonym termometrem rtęciowym, oporowym lub termoparą dla pomiaru temperatury wrzenia destylujących substancji ciekłych. Temperatura wrzenia destylatu charakteryzuje przebieg procesu destylacji i mówi o czystości odbieranych frakcji, czy zawierają one tylko jeden składnik, czy też są mieszaniną dwu lub więcej składników. Termometr umieszczony na głowicy nie podaje jednak właściwej temperatury wrzenia destylatu, lecz temperaturę kondensacji, co

w przypadku mieszanin nie jest jednoznaczne. Temperatura wrzenia substancji chemicznie czystych równa się temperaturze skroplenia. Obecność innego składnika mieszaniny powoduje obniżenie lub podwyższenie temperatury wrzenia czystej substancji. Duży wpływ na temperaturę kondensacji posiada orosienie (ilość, stopień schłodzenia, skład).

Temperaturę wrzenia (a tym samym stopień czystości) poszczególnych frakcji destylatu można określić przy pomocy ebuliometru różnicowego (1) lub urządzeń działających na zasadzie ebuliometrycznej (2).

Niedokładność określenia temperatury wrzenia cieczy (w obu typach urządzeń) może pochodzić z następujących przyczyn: 1. fluktuacji ciśnienia w czasie pomiaru, 2. przegrzania pary i cieczy wrzących substancji, 3. niedokładności przyrządu mierzącego temperaturę, 4. zmiany składu układu ciecz-para w czasie pomiaru.

Quiggle, Tongberg i Fenske (3) zmodyfikowali urządzenie Cottrella (2) i przystosowali je do pomiarów temperatury wrzenia destylatu pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym. Wykonanie pomiaru wymaga ogrzewania cieczy w ilości 40–50 cm³ w ciągu 15–20 minut pod chłodnicą zwrotną dla oznaczenia stanu równowagi ciecz-para. Willard i Crabtree (4) zmniejszyli wymiary aparatu w ten sposób, że możliwe jest oznaczenie temperatury wrzenia około 5 cm³ cieczy.

Opisane powyżej aparaty nadawały się do wykonywania okresowo pomiarów temperatury wrzenia poszczególnych frakcji destylatu, a nie do pomiaru w sposób ciągły temperatury wrzenia destylatu spływającego z głowicy destylacyjnej. Zagadnienie to rozwiązali Brun i Hicks-Brun (5, 6) przy pomocy urządzenia pracującego pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym. Urządzenie to można było umieścić w zestawie aparatury frakcjonującej pomiędzy głowicą destylacyjną a odbieralnikiem destylatu. Aparaty (5, 6) posiadają element grzewczy — odparowalnik umieszczony wewnątrz cieczy podobnie jak to ma miejsce w powyżej cytowanych urządzeniach (2, 3, 4) typu Cottrella. Aparaty (5, 6) spełniają swe zadanie, posiadają jednak pewne własności ograniczające ich zastosowanie podczas destylacji przy małych stosunkach orosienia, z powodu stosunkowo zbyt dużej ilości destylatu (około 20 cm³) potrzebnej dla napełnienia aparatu. Ponadto aparat jest niezbyt wygodny w użyciu, gdyż posiada stosunkowo duże wymiary (długość około 60 cm³) oraz łączy się z całością aparatury frakcjonującej dwiema rurkami szklanymi, które mogą łatwo ulec uszkodzeniu.

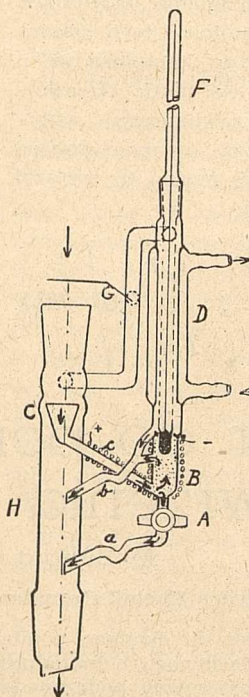
Mając na względzie wyżej wspomiane uwagi, autorzy zaprojektowali ebulliometr do ciągłego pomiaru temperatury wrzenia destylatu za pomocą termometru rtęciowego z dokładnością $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Ebulliometr w porównaniu z wyżej cytowanymi aparatami posiada szereg zalet: 1. zwartą, silną konstrukcję o małych rozmiarach, 2. do oznaczenia temperatury wrzenia wystarcza mała ilość cieczy 2–5 cm³, która dzięki istnieniu chropowatej ścianki (1) odparowalnika (wtopione szkło mielone) nie ulega łatwo przegrzaniu, 3. przyrząd posiada szlify znormalizowane i można go wmontować do każdej aparatury frakcjonującej, 4. element grzewczy (oporowy) nie znajduje się wewnątrz odparowalnika B, lecz jest nawinięty na jego zewnętrznej ściance, 5. przez otwarcie kranu A można wyłączyć przyrząd z układu. Rysunek 1 i 2 przedstawiają schemat działania aparatu oraz jego widok ogólny (fotografia).

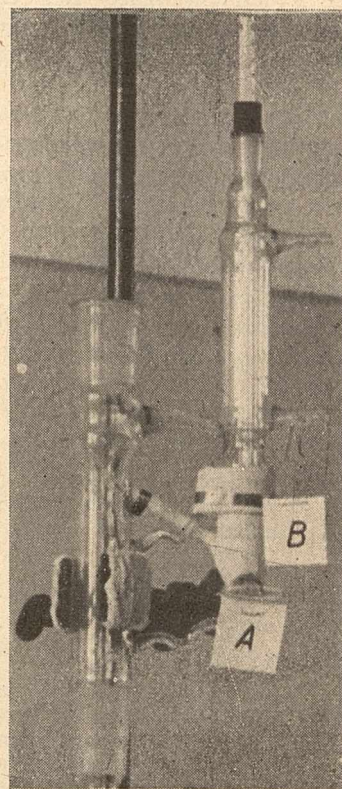
Opis działania: Urządzenie umieszcza się w zestawie aparatury frakcjonującej pomiędzy głowicą destylacyjną a odbieralnikiem destylatu. Destylat wpływający z głowicy dostaje się przez lejek C i przewód c do naczynia ebulliometrycznego B, ogrzewanego drutem oporowym przy użyciu autotransformatora. Wrząca ciecz spływa przez rurkę b do przewodu głównego H, a stamtąd do odbieralnika destylatu.

W naczyniu ebulliometrycznym B umieszczony jest zbiorniczek rtęci termometru F, który obmywa wrzącą ciecz. Pary skraplają się w skraplaczu D chłodzonym wodą i w postaci cieczy spływają przewodem b. Termometr F umieszczony jest na szlifie w skraplaczu E. Przewód główny H i skraplacz D połączone są szeroką rurką dla kompensacji różnicy ciśnienia. Połączenie to posiada odgałęzienie z kranem G dla załączenia manometru kontrolnego. W przypadku destylacji próżniowej w granicach ciśnienia 10–20 mm Hg użyć można manometru skróconego wypełnionego cieczą manometryczną o małej prężności par i o gęstości w przybliżeniu = 1 (np. ftalan butylowy lub amylowy) dla dokładnego określenia panującego ciśnienia w czasie pomiaru temperatury wrzenia.

Ebulliometr można wyłączyć z układu przez otwarcie kranu A, wtedy destylat spływa przewodem a do przewodu głównego H.



Rys. 1



Rys. 2

Przyrząd wykonał według projektu autorów mistrz szklarski ob. Bartkowski Adam, pracownik Wytwórni Szkła Laboratoryjnych Politechniki Wrocławskiej, za co składamy Mu w tym miejscu podziękowanie.

Otrzymano 12.VII.1952 r.

Literatura

1. W. Świętosławski, „Ebullimetria“ Warszawa (1936)
2. F. G. Cottrell, J. Am. Chem. Soc., **41**, 721 (1919)
3. D. Quiggle, C. D. Tongberg, M. R. Fenske, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, 466 (1934)
4. M. L. Willard, D. E. Crabtree, ibid., **8**, 79 (1936)
5. J. H. Brun, M. M. Hoks-Brun, B. S. Jour. of Research **6**, 871 (1931)
6. Amer. Petrol. Inst. Res. Project Nr 6; B. S. of Research **7**, 851 (1931)

Powstawanie i usuwanie nadtlenuków z eteru etylowego

J. Malicki

Opracowano szybką i taną metodę dokładnego oznaczania i usuwania nadtlenuków z eteru etylowego przez zastosowanie nafty (p. wrzenia 62°C przy 30 mm Hg) w charakterze ich rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik ten pozwala na łatwe oddestylowanie eteru po oczyszczeniu.

Разработан скоростной и дешевый метод полного удаления перекисей из этилового эфира применением нефти (точка кипения 62° С при давлении 30 мм Hg) в качестве их растворителя. Растворитель этот способствует отгонке эфира после его очистки.

An easy and cheap method of exact determining and removing peroxides from ethyl ether using petrol (boil. p. 62°C by 30 mm Hg) as solvent has been worked out. This solvent allows easy separation of ether by distillation.

Praca z eterem dwuetylowym może stać się niebezpieczna z następujących względów¹⁾:

1) Zapalenie się eteru. Pożary powstają nie tylko wtedy, gdy eter zetknie się bezpośrednio z płomieniem. Zapłon może nastąpić również przy przepływie eteru przez rury metalowe, przy czym przyczynę stanowi tutaj naładowanie się cieczy elektrycznością statyczną skutkiem tarcia o ścianki rury.

2) Eksplozje mieszaniny par eteru z powietrzem. Pary eteru zmieszane z powietrzem tworzą w bardzo szerokich granicach stosunków stężeń mieszaninę wybuchową zapalającą się w 190°. Niebezpieczeństwo to jest o tyle groźne, iż często pracujący z eterem nie zdają sobie sprawy z tego, że pary eteru są znacznie cięższe od powietrza. Ciężar właściwy eteru wynosi 2,585, jeśli przyjmiemy dla powietrza ciężar właściwy = 1. Mieszanina więc par eteru i powietrza opada w dół, gdzie zetknąwszy się z płomieniem wybuchu.

3) Ekspozje pozostałości podestylacyjnych po eterze, zawierającym nadtlenuki.

4) Błędy przy pracach analitycznych i syntetycznych, spowodowane użyciem eteru zawierającego nadtlenuki.

5) Szkodliwe działanie eteru zawierającego nadtlenuki na organizm ludzki.

Jeśli pierwszych dwóch niebezpieczeństw można uniknąć przez zachowanie odpowiedniej ostrożności, to następne wymagają stanowczo usunięcia ich przyczyny.

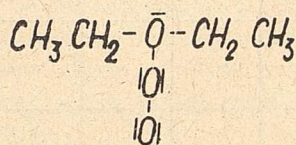
Możliwość eksplozji nadtlenuków, pozostających w kolbie przy oddestylowywaniu eteru, najczęściej jest niedoceniana. Jako ostrzeżenie powinien posłużyć wypadek, jaki miał miejsce w jednym z laboratoriów²⁾.

Do ekstrakcji niewielkiej ilości trocin drzewnych zmieszanych z odrobiną chlorku wapnia użyto 100 ml eteru, którego nie zbadano uprzednio na obecność nadtlenuków. Przy oddestylowywaniu tego eteru, gdy w kolbie pozostało około 20 ml cieczy, nagle nastąpił wybuch. Odłamki szkła spowodowały utratę wzroku przez chemika pracującego przy tej destylacji. Siłę wybuchu może zobrazować fakt, że gruby dębowy stół laboratoryjny przeбитý został jakby pociskiem. Urządzenie znajdujące się w niedalekim sąsiedztwie zostało zdemolowane. Eter zbadany po wypadku wykazał w 100 ml 1,290 g nadtlenuków (w przeliczeniu na nadtlenuk wodoru).

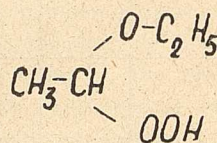
Nadtlenki w eterze powstają pod wpływem tlenu powietrza. Mechanizm tej reakcji jest dosyć skomplikowany i trudny do śledzenia (6 s. 1 wobec czego po-

wstało wiele prób jej wyjaśnienia, ogólnie jednak przyjęło się następujące:

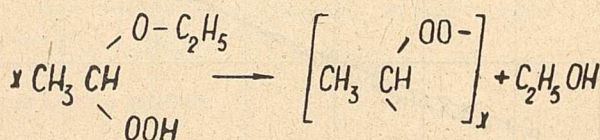
Cząsteczka eteru w zetknięciu z tlenem powietrza przyłącza go dając związek typu oksoniowego:



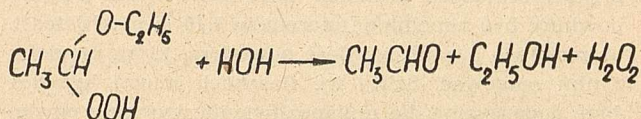
Związek ten łatwo ulega przegrupowaniu na hydronadtlenek o typie półacetalowym;



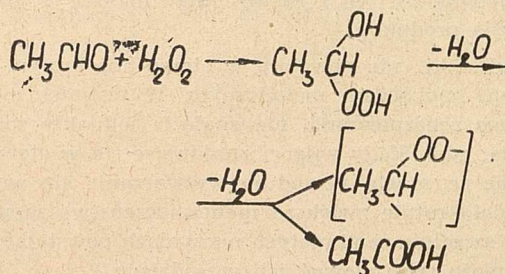
który pod wpływem ogrzewania przechodzi w polimeryczny nadtlenuk etylidenu z wydzielaniem alkoholu etylowego.



W razie obecności wody hydronadtlenek reaguje z nią dając aldehyd octowy, etanol i nadtlenuk wodoru,



wytworzony zaś aldehyd reaguje z nadtlenukiem wodoru, w rezultacie czego powstaje hydroksy-hydronadtlenek, który ogrzany wydziela wodę, przy czym reakcja może iść w kierunku utworzenia nadtlenuku etylidenu lub kwasu octowego:



Za takim przebiegiem reakcji przemawia to, że w eterze, w którym stwierdzono obecność nadtlenu, w każdym przypadku znajdowano również aldehyd octowy, kwas octowy, nadtlenek wodoru i alkohol etylowy.

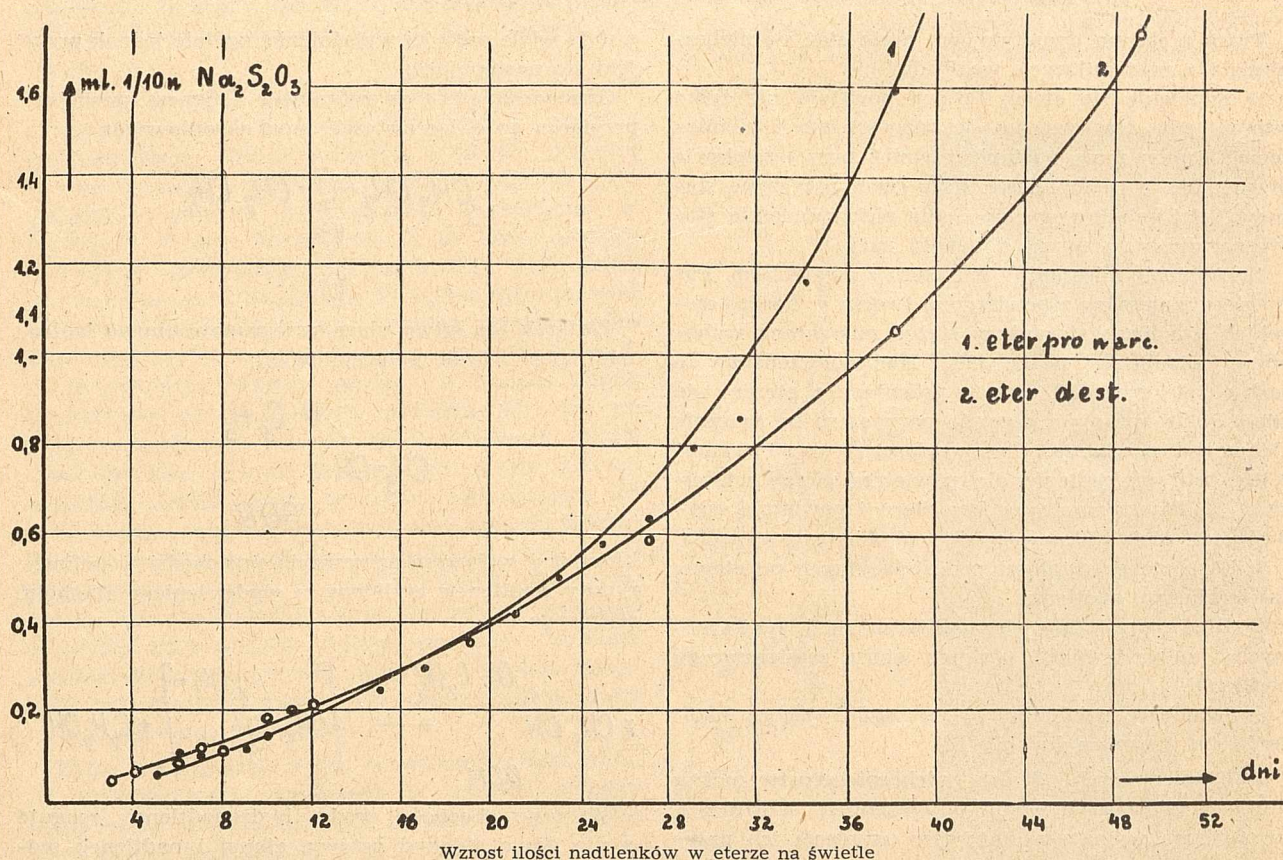
Pozostałość podestylacyjna po zawierającym nadtlenu eterze całkowicie przypomina swym zachowaniem i własnościami nadtlenek etylidenu, ciecz oleistą gwałtownie wybuchającą nawet przy potarciu.

Powstawanie nadtlenu katalizuje przede wszystkim światło ultrafioletowe. Silnym katalizatorem są również jony żelaza dwuwartościowego.

Aby uchronić eter przed powstaniem nadtlenu, należy przechowywać go w ciemnych flaszach nie

Dobrze zabezpiecza eter przed wytwarzaniem się nadtlenu rozpuszczenie w nim hydrochinonu w stosunku 1:5000. Podobne, jakkolwiek nieco słabsze działanie, wywierają takie substancje jak: rezorcyna, pirogallol i benzydyna. Stabilizacja eteru tymi odczynnikami może jednakże znaleźć zastosowanie tylko w tych wypadkach, gdy domieszka nie wpłynie na wynik prac, do których eter będzie użyty⁹⁾.

Z zasady należy zawsze liczyć się z możliwością istnienia nadtlenu w eterze. Wykrywanie ich obecności możliwe jest przy pomocy całego szeregu odczynników. Jednym z najczęściej stosowanych jest siarczan tytanu, który przygotowuje się w następujący sposób:¹²⁾



przepuszczających promieni ultrafioletowych. Flaszki powinny być napełnione eterem w 9/10 swej objętości, by możliwie ograniczyć ilość powietrza, które mogłoby z nim reagować. Szlify we flaszkach muszą być dobrze dopasowane dla uniemożliwienia wymiany powietrza. Rozmiar flaszek należy dostosować do zapotrzebowania, by eter raz otwarty zużywany był całkowicie. Wszystkie te środki opóźnią mocno powstawanie nadtlenu, nie mogą jednakże całkowicie temu zapobiec, szczególnie wtedy, gdy eter zanieczyszczony jest jonami Fe^{2+} co z reguły ma miejsce w samym procesie produkcji.

Nadtlenki nie powstają w eterze absolutnym trzymanym nad sodem metalicznym. W technice metoda takiego zabezpieczania nie znalazła jednakże zastosowania, gdyż ślady wilgoci znajdujące się w eterze reagując ze sodem powodują wytwarzanie się wodoru, co wielokrotnie zwiększa niebezpieczeństwo zapalenia. Przy szczelnie zamkniętych naczyniach powstający wódor może spowodować ich rozsadzenie⁷⁾.

W dobrze wymytej platynowej parownicze stapia się na klarowny płyn 1 g siarczanu tytanu z 20 g KHSO_4 . Po ochłodzeniu, przez wstawienie parowniczkę na krótki czas do zimnej wody, spłukuje się jej zawartość wodą do kolby miarowej na 500 ml, dodaje 5 ml H_2SO_4 (c. wł. = 1,84), dopełnia wodą do kreski i wstrząsa aż do całkowitego rozpuszczenia stopu. Ze względu na możliwość utworzenia się kwasu politytanowego nie należy roztworu ogrzewać. Małe ilości zawiesiny odsąca się.

Próba odczynnika

Po zmieszeniu w próbówce 1 ml przygotowanego odczynnika z 20 ml wody i jedną kroplą wody utlenionej (3%) powinno powstać żółte zabarwienie. Przy patrzeniu z góry w głębi próbówki roztwór ma barwę żółtopomarańczową,

Badanie eteru

1 ml odczynnika i 20 ml eteru wytrząsa się energicznie w probówce w ciągu 5 sekund, po czym pozostawia w spokoju. Po 10 minutach nie powinno wystąpić nawet słabo żółte zabarwienie. Obserwację prowadzi się w świetle dziennym na tle białego papieru. Przy pewnej ilości nadtlenczków próbka przybiera kolor żółto-pomarańczowo-czerwony, który nie ulega już zmianom w miarę wzrostu stężenia nadtlenczków.

Dla oznaczeń ilościowych najlepiej nadaje się metoda jodometryczna⁷⁾. Korzystając z tej własności, że nadtlenczki wytrącają jod z zakwaszonego wodnego roztworu jodku potasu, odmierzoną ilość eteru wytrząsa się dwukrotnie z roztworem KJ zakwaszonym kwasem siarkowym. Eter wytrząsany z dalszą porcją KJ nie powinien już wytrącać jodu. Połączone wodne roztwory miareczkuje się 1/10 n tiosiarczanem przeliczając ilość nadtlenczków na nadtlenek wodoru (1 ml 1/10 n tiosiarczanu = 0,0017 g H₂O₂).

Po stwierdzeniu obecności nadtlenczków należy je usunąć przed użyciem eteru do pracy. Opracowano cały szereg metod, z których bodajże najpopularniejszą jest wytrząsanie eteru z wodnym zakwaszonym roztworem FeSO₄. Metoda ta wprawdzie pozwala na doraźne usunięcie nadtlenczków, jeśli jednak weźmie się pod uwagę, że w ten sposób wprowadza się do eteru Fe²⁺, które jak to zostało dowiedzione katalizują powstawanie nadtlenczków, staje się ona niebezpieczna szczególnie wtedy, gdy eter po regeneracji ma wrócić do dalszych prac.

Według innej metody, eter w ilości 800 ml zadaje się 50 g suchego dobrze sproszkowanego KOH i pozostawia na szereg dni w ciemnym miejscu, często wstrząsając, po czym odsącza się i destyluje znad bezwodnego chlorku wapnia.

J. Stamm¹⁰⁾ poleca metodę Williamsa polegającą na tym, że do eteru dodaje się 1% sproszkowanego KMnO₄, 1% KOH w małych kawałkach i zostawia na 8 dni mieszając raz dziennie, po czym poddaje frakcjonowanej destylacji.

Wszystkie powyższe metody są o tyle kłopotliwe, że wymagają wiele czasu. Praca podjęta w Zakładzie Chemii Organicznej UMCS w Lublinie miała za zadanie znaleźć metodę szybkiego i taniego oczyszczania eteru od nadtlenczków.

Nadtlenki, jak to stwierdzono, nie są lotne z parami eteru. Wybuch zaś następuje na skutek dużego wzrostu ich stężenia w pozostałości podestylacyjnej. Myślą przewodnią było znalezienie takiego rozpuszczalnika, który po zmieszaniu z eterem rozpuszczałby dobrze nadtlenczki (nie pozwalając na zbyt ni wzrost ich stężenia) i jednocześnie pozwalałby na łatwe oddestylowanie eteru po oczyszczeniu.

Po dokonaniu całego szeregu prób za najlepszy rozpuszczalnik nadający się do tego celu uznana została nafta dostarczona Zakładowi przez Centralę Przemysłu Naftowego w Lublinie (o początkowej temperaturze wrzenia 62°C przy 30 mm Hg.).

Oznaczanie ilościowe nadtlenczków w eterze przeprowadzano w następujący sposób:

W erlenmeyerce z doszlifowanym korkiem o pojemn. 300 ml rozpuszcza się 5 g ch. cz. KJ w 100 ml wody destylowanej zakwaszonej 5 ml ch. cz. kwasu solnego 25% i nasycy się przez 10 minut CO₂ z butli, po czym do otrzymanego roztworu dodaje się 5 ml badanego eteru, wstrząsa się i zostawia na 15 minut. Po upływie tego czasu miareczkuje się wytrącony jod 1/10 n tiosiarczanem sodu dodając pod koniec miareczkowania 2 ml roztworu skrobi.

Destylację przeprowadzano w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w 20 cm deflegmator Hempla łączący się z prostopadłe ustawioną chłodnicą spiralną. Do destylacji 1000 ml eteru bierze się 50 ml nafty. Zakończyć należy destylację, gdy w kolbie znajduje się jeszcze około 150 ml cieczy.

Przedestylowany w ten sposób eter nie wykazał w żadnym przypadku śladu obecności nadtlenczków.

Oczyszczony eter poddano działaniu światła słonecznego ustawiając go na oknie w białej flaszce napelnionej do połowy objętości. Dla porównania w tych samych warunkach umieszczono eter „pro narcosi“ gwarantowanie wolny od nadtlenczków.

Powstanie i wzrost nadtlenczków w obu tych eterach ilustruje podany wykres.

Pracę wykonano w Zakładzie Chemii Organicznej UMCS w Lublinie.

Otrzymano 6.XI.1952

Literatura

1. A. Rieche. Die Bedeutung der org. Peroxyde. Leipzig 1937;
2. S. Pilat. Zarys Technologii Nafty.
3. Thorpes Dictionary of Applied Chemistry. London 1945;
4. W. Brühl. Berichte 28, 2856 (1895);
5. R. Neu. Ang. Chem. 45, 519 (1932)
6. A. Rieche i R. Meister. Ang. Chem. 49, 101 (1936)
7. L. Brandt Ch. Zeit. 51, 981 (1927)
8. Nolan. Ch. Zeit 58, 89 (1934)
9. J. Tandberg Ch. Zeit. 62, 731 (1938)
10. J. Stamm Ch. Zeit. 63, 11 (1939)
11. Ch. Zeit. 63, 518 (1939)
12. W. Lepper Ch. Zeit. 66, 314 (1942).

Oznaczanie witaminy B₁₂ w ekstraktach wątrobowych

J. Bogucka, J. Iwanowska i H. Kąkol

Instytut Leków w Warszawie

Opracowano metodę płytkową oznaczania witaminy B₁₂ w oczyszczonych ekstraktach wątrobowych za pomocą *Lactobacillus Lactis* Dorner i *Lactobacillus* *Leichmanii*. Opracowano również metodę oznaczania przy użyciu *Lactobacillus* *Leichmanii* czynników wzrostowych w nieoczyszczonych lub niedostatecznie oczyszczonych ekstraktach wątrobowych. Zawartość witaminy B₁₂ oznaczano z różnicy ilości czynników wzrostowych znalezionych w ekstrakcie przed i po poddaniu go hydrolizie 0,2 N ługiem sodowym.

Разработан метод определения витамина B₁₂ в очищенных экстрактах печени при помощи чашки Петри, применяя *Lactobacillus Lactis* Dorner и *Lactobacillus* *Leichmanii*. Разработан ацидиметрический метод определения факторов роста в неочищенных или в недостаточной степени очищенных экстрактах печени. Содержание витамина B₁₂ определялось на основании разности факторов роста того же экстракта до и после гидролиза при помощи 0,2 N натриевой щелочи.

The cup-plate method of determining vitamin B₁₂ in purified liver extracts using *Lactobacillus Lactis* Dorner and *Lactobacillus* *Leichmanii* has been worked out. The acidimetric method of determining (with the use of *Lactobacillus* *Leichmanii*) the growth factors in non purified or insufficiently purified liver extracts has been also described. The contents of vitamin B₁₂ has been determined from the difference of quantities of growth factors found in the extract before and after its hydrolysis with 0,2 N solution of sodium hydroxide.

Od czasu, gdy Shorb¹⁾ stwierdził, że witamina B₁₂ jest czynnikiem wzrostowym dla *Lactobacillus Lactis* Dorner, ukazał się szereg prac nad sposobem oznaczenia jej metodami mikrobiologicznymi. Shorb, a po nim inni badacze²⁾ przeprowadzali oznaczenie w probówkach, oznaczając nefelometrycznie zmętnienie powstające w miarę wzrostu mikroorganizmu, bądź też metodą acydymetryczną oznaczając zawartość wytworzonego kwasu mlekowego. Jednakże metody te nie były zadowalające, zachodziły duże rozbieżności pomiędzy równoległymi próbami i często otrzymywane wyniki nie dawały się odtworzyć, pomimo zachowania tych samych warunków doświadczalnych. Powodem wspomnianych trudności była zmienność mikroorganizmu³⁾, jego właściwość wzrastania bez witaminy B₁₂ w obecności substancji redukujących lub przy niedostatecznym nasyceniu tlenem roztworów pożywkii w probówkach⁴⁾ 5) oraz wpływ tymidyny i innych dezoksyrybozydów na jego wzrost.

Lepsze wyniki otrzymali Cuthbertson, Pegler i Lloyd⁶⁾, stosując tzw. metodą płytkową (cup-plate method) wprowadzoną po raz pierwszy przez Bacharach i Cuthbertsona⁷⁾ do oznaczania ryboflawiny. W metodzie tej na płytce Petri'ego wylewa się pożywkę agarową, uprzednio zaszczerpioną mikroorganizmem. Po zastygnięciu agaru w podłożu wycina się korkoborem otwory, które napenia się roztworem badanym oraz standartowym zawierającym witaminę B₁₂. Płytki umieszcza się w termostacie. Po kilkunastu godzinach dokoła otworów dają się zaobserwować strefy wzrostu, których średnice są proporcjonalne do stężenia witaminy. Według Cuthbertsona wyniki otrzymane tą metodą są zadowalające, a błąd doświadczalny wynosi $\pm 15\%$. Tymidyna i dezoksyrybozydy występujące obok witaminy B₁₂ również tworzą strefy wzrostowe, lecz nieco słabiej zarysowane, o konturach bardziej zatartych. Strefy te zmniejszają znacznie dokładność pomiaru stref pochodzących od witaminy B₁₂. To współreagowanie dezoksyrybozydów usuwa się stosując chromatografię na

bibule, tak jak to opisali Winsten i Eigen⁸⁾ oraz Smith i Cuthbertson⁹⁾. Witamina B₁₂ jest również czynnikiem wzrostowym dla *Lactobacillus* *Leichmanii*. Przy użyciu tego szczepu otrzymuje się wyniki lepsze i bardziej równomierne, niż przy użyciu *Lactobacillus Lactis* Dorner¹⁰⁾ 11) 12), chociaż i tu ma miejsce współdziałanie tymidyny i dezoksyrybozydów, które również wywierają wpływ na wzrost bakterii. Oznaczyć witaminę B₁₂ obok tych związków można bądź przez zastosowanie, jak poprzednio, chromatografii na bibule, bądź też (zgodnie z metodą Hoffmana¹⁴⁾ i jego współpracowników) niszcząc witaminę B₁₂ przez gotowanie badanego roztworu w ciągu 30 minut z ługiem sodowym przy pH = 10. Różnica oznaczeń przed i po traktowaniu ługiem określa zawartość witaminy B₁₂.

W pracy niniejszej stosowano zarówno szczep *Lactobacillus Lactis* Dorner ATCC 8000, jak i *Lactobacillus* *Leichmanii* 313 oraz uprzednio już opisane¹³⁾ metody: płytkową i acydymetryczną.

Stosując metodę płytkową wyniki całkowicie zadowalające otrzymano dla roztworów krystalicznej witaminy B₁₂ oraz dla oczyszczonych ekstraktów wątrobowych. Natomiast przy badaniu ekstraktów nieoczyszczonych lub niedostatecznie oczyszczonych, napotkano stosując tę metodę szereg trudności wręcz uniemożliwiających oznaczenie zawartości witaminy B₁₂, a przytaczanych już przez Robinsona¹⁴⁾ i jego współpracowników. Dokoła cylinderków umieszczanych na podłożu agarowym znajdującym się na płytce tworzyło się kilka stref wzrostowych, niekiedy przedzielonych strefą bez wzrostu, co uniemożliwiło pomiar strefy właściwej witaminie B₁₂. Zniszczenie witaminy B₁₂ ługiem pozwoliło stwierdzić, że strefa odpowiadająca witaminie B₁₂ położona jest najbliżej cylinderka, lecz, że w tym samym miejscu powstaje równa jej strefa wzrostu pochodząca od jakiegoś jeszcze nieznanego związku, który również jest czynnikiem wzrostowym tak dla *Lactobacillus Lactis* Dorner, jak i dla *Lactobacillus* *Leichmanii*. Obie strefy nakłada-

ją się na siebie. Po zniszczeniu B_{12} pozostała strefa różni się od poprzedniej znacznie mniejszą intensywnością wzrostu w głąb podłoża. Z tych względów oznaczenia metodą płytkową witaminy B_{12} w nieoczyszczonych ekstraktach wątrobowych nie dało się przeprowadzić. Wobec tego zastosowano metodę acydymetryczną oraz niszczenie witaminy B_{12} ługiem i oznaczanie jej zawartości w badanej próbce z różnicy znalezionych w niej czynników wzrostowych przed i po hydrolizie alkaliem.

Część doświadczalna

a) Metoda płytkowa

Doświadczenia przeprowadzano zarówno z *Lactobacillus Lactis* Dorner, jak i z *Lactobacillus* *Leichmanii*.

Oba mikroorganizmy utrzymywane były na pożywce sojowej i przeszczepiane co tydzień.

Pożywkę sojową przygotowywano w sposób następujący: 10 g całych nasion soi rozcierano w moździerzu porcelanowym z odrobiną wody. Do utartego ziarna dodawano 100 ml wody i całość wstrząsano na trzęsawce w ciągu 30 minut. Następnie namok sojowy sączono przez gazę i rozlewano w porcjach po 5 ml do probówek. Płyn w probówkach autoklawowano w ciągu 30 minut pod ciśnieniem 1 atmosfery.

Przygotowanie szczepu

Szczep do doświadczeń przygotowywano przeszczepiając go z pożywki sojowej na pożywkę mleczną, o następującym składzie:

Mleczko odtłuszczone.....	1000 ml
Sok pomidorowy o pH 6,5	100 ml

Ekstrakt drożdżowy z 5 g drożdży piekarskich i umieszczano go w cieplarni w temp. $36,6^{\circ}\text{C}$.

Po 18–24 godzinach szczep z pożywki mlecznej przeszczepiano po raz pierwszy na pożywkę hodowlaną tzw. hodowlaną I. W tym celu 1 ml zawiesiny bakteryjnej w pożywce mlecznej przenoszono do 10 ml pożywki hodowlanej i pozostawiano w cieplarni w temp. również $36,6^{\circ}\text{C}$ na przeciąg 16–18 godzin. Zawiesinę bakteryjną z tej pożywki w ilości 1 ml dodawano znów do 10 ml pożywki hodowlanej tzw. II o składzie identycznym z pożywką hodowlaną I i poddawano ponownie 16–18 godzinnej inkubacji, po czym szczep kontrolowano za pomocą barwienia metodą Grama. Następnie szczep odwirowywano, przemywano dwukrotnie roztworem soli fizjologicznej i zawieszano go w 6 ml soli fizjologicznej. 3 ml tej zawiesiny bakteryjnej dodawano do 100 ml pożywki agarowej.

Aby uzyskać prawidłowy wzrost szczepu, podłoże, na którym się on rozwija, powinno posiadać dostateczny dopływ tlenu i dlatego oba pasaża na pożywkę hodowlaną przeprowadzano w szerokich probówkach o średnicy 24 mm względnie w małych erlenmeyerkach à 25 ml. W takich warunkach hodowli komórki bakteryjne są drobne, przeważnie pojedyncze, tylko nieliczne łączą się w łańcuchy złożone z 2–3 komórek w przeciwieństwie do bakterij wyrosłych przy słabym dostępie tlenu, które tworzą liczne łańcuchy złożone z kilku lub kilkunastu komórek.

Podstawowa pożywka hodowlana i doświadczalna używana w tych doświadczeniach posiadała skład podany przez Cuthbertsona ⁶⁾, przy czym do pożywki ho-

dowlanej dodawano na każde 5 ml pożywki w probówce 4 ml wody oraz 1 ml roztworu witaminy B_{12} zawierającego $0,004\text{ }\mu\text{g}$ wit. B_{12}/ml .

Oznaczenia witaminy B_{12} przeprowadzano zgodnie z uprzednio podanym opisem ¹³⁾.

b) Metoda acydymetryczna

W metodzie acydymetrycznej posługiwano się wyłącznie szczepem *Lactobacillus* *Leichmanii* przechowywanym stale na pożywce sojowej, z której przed doświadczeniem był on pasażowany na pożywkę mleczną, tak jak podano wyżej, a z niej dwukrotnie na pożywkę hodowlaną. Z powyżki hodowlanej II po 18-godzinnej inkubacji i sprawdzeniu szczepu metodą Grama do probówki wirówkowej pipetowano 8 ml zawiesiny bakteryjnej. Szczep odwirowywano, przemywano dwukrotnie roztworem soli fizjologicznej i zawieszano go w 6 ml soli fizjologicznej. Po trzy krople tej zawiesiny dodawano do każdej probówki doświadczalnej.

Przygotowanie pożywek

Jako podstawowej pożywki hodowlanej i doświadczalnej używano pożywki o następującym składzie:

kazeina bez witamin hydrolizowana HCl	100 ml
octan sodowy krystal.	12 g
sok pomidorowy	100 ml
tryptofan ¹⁾	100 ml
cystyna ²⁾	100 ml
Tween 80	2 ml
adenina	10 mg
guanina	10 mg
(puryny ³⁾)	
ksantyna	10 mg
uracyl	10 mg
tiamina (chlorowodorek) ⁴⁾	2 mg
ryboflawina	2 mg
pantotenian wapnia	2 mg
pirydoksyna	4 mg
kw. paraaminobenzoowy	2 mg
kw. foliowy	0,08 mg
kw. nikotynowy	2 mg
biotyna	10 "
roztwór soli A ⁵⁾	10 ml
roztwór soli B ⁶⁾	10 ml
glikoza ⁷⁾	10 g

- 1) Roztwór tryptofanu — 0,1 g tryptofanu + 5 ml 20% HCl dopełnia się wodą do 100 ml.
- 2) Roztwór cystyny — 0,1 l-cystyny + 20 ml 20% HCl dopełnia się wodą do 100 ml.
- 3) Roztwór puryn — po 100 mg adeniny, guaniny, ksantyny i uracylu rozpuszcza się na gorąco w 100 ml 20% HCl. Przechowywano w lodówce.
- 4) Roztwór witamin — w 100 ml wody rozpuszcza się po 4 mg tiaminy, ryboflawiny, kwasu pantotenowego, kwasu paraamino-benzoowego, kwasu nikotynowego, 8 mg pirydoksyny, 0,16 μg kwasu foliowego i 20 biotyny.
- 5) Roztwór soli A. — 10 g K_2HPO_4 i 10 g KH_2PO_4 rozpuszcza się w wodzie dopełniając do 100 ml.
- 6) Roztwór soli B. — 0,2 g NaCl , 4 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,2 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,2 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w wodzie dopełniając do 100 ml.
- 7) Glikozę — dodaje się po wyautoklawowaniu pożywki.

Wszystkie składniki pożywki z wyjątkiem glikozy, witamin i Tween 80 mieszano, doprowadzano roztwór do pH=6,8, a następnie dodawano roztwór witamin i Tween 80, po czym znów doprowadzano pH do 6,8 i całość dopełniano wodą do 1 litra. Pożywkę rozlewano do probówek w porcjach po 5 ml i autoklawowano pod ciśnieniem 1 atm. w ciągu 15 minut. Teraz dopiero do każdej probówki dodawano, zachowując warunki jałowości po 0, 25 ml roztworu 20% glikozy.

Ten sposób postępowania jest konieczny, ponieważ *Lactobacillus* *Leichmanii* rośnie przy częściowo skarmelizowanej glikozie nawet w nieobecności witaminy B₁₂.

Pożywka hodowlana różniła się w swym składzie od doświadczalnej tym, że zawierała wodę i witaminę B₁₂ w ilościach podanych w metodzie płytkowej.

Przebieg oznaczenia

Do probówek z jednakowego szkła, o jednakowej średnicy i wysokości, zawierających po 5 ml pożywki i po 0,25 ml glikozy dodawano jałowo czynnik wzrostowy, bądź w postaci roztworu standartowego wit. B₁₂, bądź też w postaci ekstraktu wątrobowego oraz wodę w takich ilościach, aby zawartość płynu w probówce wynosiła łącznie 10 ml. Następnie dodawano kroplami szczep *Lactobacillus* *Leichmanii* w soli fizjologicznej. Każdą probówkę wstrząsano silnie w pozycji niemal poziomej w ciągu 20 sekund, aby dokładnie wymieszać jej zawartość i dobrze nasycić tlenem, bowiem przy niedostatecznej ilości tlenu szczep rośnie również bez witaminy B₁₂. Przygotowywano następujące stężenia roztworu standartowego witaminy B₁₂ w 1 ml : 0,0001; 0,0002; 0,0004; 0,0006; 0,0009; 0,0015; 0,002; 0,004 µg.

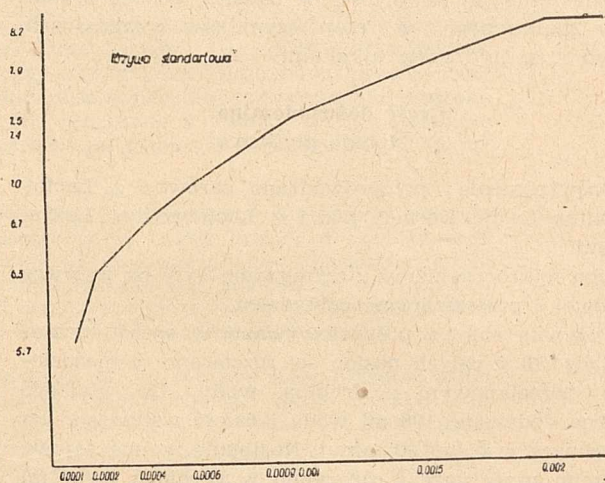
Próbowano stosować jeszcze wyższe stężenia, a mianowicie: 0,006; 0,008 i 0,01 µg wit. B₁₂/ml, stwierdzono jednak, że przegięcie krzywej wzrostu mikroorganizmu następuje już przy 0,002 µg/ml, a więc wyższe stężenia nie dają efektów.

Stężenie witaminy B ₁₂ µg/probówkę	Ilość ml 0,05 n NaOH
0,0001	5,7
0,0002	6,3
0,0004	6,7
0,0006	7,0
0,0009	7,5
0,0015	7,9
0,002	8,2
0,004	8,2

Preparaty badane rozcieńczano tak, by otrzymać stężenia analogiczne do stężeń standartowych, przy tym preparaty nie mianowane na zawartość witaminy B₁₂ lub jednostki antyanemiczne rozcieńczano zakładając kilka stężeń witaminy w 1 ml preparatu tak, aby zawsze przynajmniej część stężeń została objęta krzywą standartową, np. zrobiono szereg rozcieńczeń nie znanego i nie mianowanego preparatu, zakładając, że zawiera on w 1 ml 1 µg, 3 µg i 5 µg witaminy B₁₂.

Jeśli preparat ten zawiera mniej niż 1 µg/ml, to przy założeniu że zawiera on 1 µg/ml, wyższe stężenia zostaną objęte przez krzywą standartową, jeśli natomiast zawiera on więcej niż 5 µg/ml, to przy założeniu 5 µg/ml będą objęte krzywą stężenia niższe.

Krzywa wzrostu *Lactobacillus* *Leichmanii*.



Rozcieńczenia roztworu standartowego i badanych przygotowywano bezpośrednio przed doświadczeniem, przy czym wszystkie roztwory tak przed dodaniem do probówek jak i w probówkach chroniono od światła.

Po dodaniu czynnika wzrostowego probówki umieszczano w cieplarni na przeciąg 36 godzin, po czym wytworzony kwas mlekowy miareczkowano 0,05n ługiem sodowym.

Wykonywano trzy równoległe oznaczenia dla każdego stężenia.

Obliczanie wyników

Wyniki oznaczenia obliczano wykreślając najpierw krzywą standartową. W tym celu w układzie współrzędnych na osi odciętych odmierzano stężenia witaminy B₁₂, a na osi rzędnych ilości zużytego 0,05 n NaOH. Następnie wartości odpowiadające ilościom ługu zużytego przy miareczkowaniu prób badanych rzutowano na krzywą i odczytywano odpowiadające im stężenia witaminy B₁₂. Z otrzymanych wielkości obliczano dla każdego szeregu równoległych prób zawartość witaminy B₁₂ w 1 ml badanego roztworu, a stąd wartość średnią. Przez pomnożenie tej ostatniej przez rozcieńczenie badanego preparatu otrzymywano zawartość witaminy B₁₂ w µg/ml.

Oznaczanie zawartości witaminy B₁₂ w ekstraktach wątrobowych

Według wyżej opisanej metody oznaczano zawartość czynników wzrostowych dla *Lactobacillus* *Leichmanii* w badanym ekstrakcie wątrobowym oraz w tym samym ekstrakcie uprzednio poddanym, hydrolizie ługiem sodowym, aby zniszczyć witaminę B₁₂. W tym celu do szerokiej probówki zawierającej preparat badany dodawano 0,2 n ługu sodowego w ilości takiej, by uzyskać pH=10. Na podstawie pomiarów potencjometrycznych ustalono, że na 1 ml roztworu standartowego należy dodać 1 ml 0,2 n NaOH, a na 1 ml ekstraktu wątrobowego od 1,5 — 2 ml 0,2 n NaOH, za-

Obliczenie ilości witaminy B₁₂ w badanym ekstrakcie wątrobowym.

	Ilość ml roztworu ba- danego doda- na do pro- bówki	Prep. nie hydrolizowany (—NaOH)			Prep. hydrolizowany (+ NaOH)		
		Ilość ml 0,05 n NaOH	Ilość czynnika wzrostowego w próbówce	Ilość czynnika wzrostowego w 1 ml roztworu	Ilość ml 0,05 n NaOH	Ilość czynnika wzrostowego w próbówce	Ilość czynnika wzrostowego w 1 ml roztwo- ru badanego
o stęż. 0,0002 μg/ml	0,5	6,0	0,00015	0,00030	5,5	0,0000625	0,000125
	1,0	6,6	0,00035	0,00035	5,9	0,0001375	0,000137
	2,0	7,0	0,0006	0,00030	6,4	0,00026	0,000085
	3,0	7,5	0,001	0,00033	6,5	0,00029	0,000098
	4,5	7,5			7,1	0,00063	0,00014
o stęż. 0,001 μg/ml	1,5	7,9			7,2		
	2,0	7,5			7,4		
	4,0	8,0			7,1		

Srednio: 0,00032

Srednio: 0,000117

Srednie wyliczone dla przypuszczalnego stężenia 0,0002 μg/ml.

Ilość witaminy B₁₂ w 1 ml roztworu = 0,000320

— 0,000117

0,000203 μg/ml.

B₁₂/ml preparatu = 0,000203 × 1500 (rozcieńczenie) = 0,3 μ/ml.

Błąd doświadczalny obliczono ze wzoru:

$$X = \frac{100 \cdot \varepsilon}{\sum (x - \bar{x})}$$

$$\text{gdzie: } \varepsilon = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

$\sum (x - \bar{x})^2$ jest sumą kwadratów odchyień od średniej arytmetycznej,

n — wyraża ilość oznaczeń.

Dokładność tej metody sprawdzono dodając do ekstraktu wątrobowego znane ilości witaminy B₁₂.

Otrzymano 20.X.52 r.

L i t e r a t u r a

1. Shorb J., Biol. Chem. **167**, 455, (1947)
2. M. Caswell, K. Koditschek i D. Hendlin, J. Biol. Chem. **180**, 125 (1949)
3. Capps, Hobbs and Fox, J. Biol. Chem. **178**, 517 (1949)
4. Koditschek, Hendlin i Woodruff, J. Biol. Chem. **179**, 1093 (1949)
5. Green Brook, Mc Cormack, J. Biol. Chem. **178**, 999 (1949)
6. Cuthbertson Pegler i Lloyd, Analyst **76**, 133 (1951)
7. Bacharach i Cuthbertson, Analyst **73**, 334 (1948)
8. Winsten i Eigen J., Biol. Chem. **177**, 989 (1949)
9. Smith i Cuthbertson, Bioch. J. **45**, Xii (1949)
10. Skeggs, Huff, Wright i Bosshardt, J. Biol. Chem. **176**, 1459, 1948
11. Hoffman, Stokstad, Hutchnigs, Dornbusch i Jukes, J. Biol. Chem. **181**, 635 (1949)
12. Emery, Lees i Tootill, Analyst **76**, 141 (1951)
13. Bogucka, Iwanowska, Kąkol, Przem. Chem. (31)8 65, (1952)
14. Robinson, Williams i Brown, J. Pharm. and Pharmacol. **4**, 27 (1952)

leżnie od pH ekstraktu. Po dodaniu ługu roztwór dokładnie mieszano i gotowano w ciągu 30 minut na łaźni wodnej wstrząsając co pewien czas. Po oziębieniu roztworu doprowadzano go do pH=6,8 i oznaczano w nim wg podanej wyżej techniki zawartość czynników wzrostowych.

Różnica pomiędzy wynikiem otrzymanym dla ekstraktu nie hydrolizowanego ługiem a wynikiem dla tegoż ekstraktu po hydrolizie stanowi ilość witaminy B₁₂ w badanym preparacie.

Ofiarną walką o wykonanie i przekroczenie zadań produkcyjnych przyczynimy się do zwycięstwa Frontu Narodowego.

Zastosowanie *Escherichia Coli* do oznaczania witaminy B₁₂ w ekstraktach wątrobowych

J. Bogucka, J. Iwanowska i H. Kąkol

Instytut Leków w Warszawie.

Opracowano mikrobiologiczną metodę płytkową oznaczania witaminy B₁₂ w ekstraktach wątrobowych za pomocą mutantu *Escherichia Coli* ATCC 9637. Ilościowe oznaczenie witaminy B₁₂ daje się przeprowadzić tą metodą w preparatach krystalicznej witaminy, dobrze oczyszczonych ekstraktach wątrobowych oraz w niedostatecznie oczyszczonych ekstraktach wątrobowych zawierających co najmniej 1 μ g witaminy B₁₂/ml. W nieoczyszczonych ekstraktach wątrobowych (zawierających mniej niż 1 μ g witaminy B₁₂/ml) oznaczanie witaminy B₁₂ metodą wyłącznie mikrobiologiczną może być tylko jakościowe. Ilościowe oznaczenie może być przeprowadzone przy łącznym zastosowaniu chromatografii na bibule i metody mikrobiologicznej. Wyniki tych oznaczeń podane będą w najbliższej pracy.

Разработан микробиологический метод определения витамина B₁₂ в экстрактах печени при помощи чашки Петри, применяя mutant *Escherichia Coli* ATCC 9637. Этим методом можно определить витамин B₁₂ количественно в препаратах кристаллического витамина, в хорошо очищенных экстрактах печени и в недостаточно очищенных экстрактах печени, содержащих по меньшей мере 1 μ g витамина B₁₂/мл. В неочищенных экстрактах печени (содержащих менее чем 1 μ g витамина B₁₂/мл) можно определить только качественно витамин B₁₂ исключительно микробиологическим методом. Количественное определение возможно в этом случае, применяя совместно бумажный хроматографический метод и микробиологический метод. Результаты этих исследований будут описаны в одном из ближайших сообщений.

The microbiological cup-plate method of determining vitamin B₁₂ in liver extracts using mutant *Escherichia Coli* ATCC 9637 has been described. The method makes possible determining quantitatively vitamin B₁₂ in crystalline vitamin as well as in sufficiently or not sufficiently purified liver extracts containing less than μ g of vitamin B₁₂/ml. In non purified liver extracts (containing less than 1 μ g of vitamin B₁₂/ml) using exclusively microbiological method qualitative determination of vitamin B₁₂ is only possible. The quantitative determining requires simultaneous application of microbiological method and paper chromatography. The results of these determinations will be given in the next paper.

Stosowanie licznie publikowanych metod mikrobiologicznego oznaczania witaminy B₁₂ za pomocą *Lactobacillus Lactis* Dorner lub *Lactobacillus Leichmanii*, czy to w próbkach przez oznaczanie ilości wytwarzanego kwasu mlekowego¹⁻⁷⁾ czy też przez pomiar wielkości stref wzrostu na płytkach^{8,9)} nasługuje znaczne trudności na skutek zmienności *Lactobacillus Lactis*¹⁰⁾ oraz współreagowania tymidyny i innych dezoksyrybozydów^{11,12)}, co komplikuje oznaczenia szczególnie metodą płytkową, a także ponieważ pożywki dla tych mikroorganizmów są skomplikowane i drogie. O wiele prostszą i dającą dobre wyniki jest metoda oznaczania witaminy B₁₂ za pomocą mutantu *Escherichia Coli*^{13,14)}, który otrzymuje się przez naświetlanie kultur *E. Coli* w ultrafioletcie i następne ich selekcionowanie. Szczep ten reaguje zarówno na B₁₂ jak i metioninę, z tą różnicą, że do wzrostu wystarczają mu bardzo małe ilości witaminy, w przeciwieństwie do metioniny, która powoduje wzrost *E. Coli* tylko przy dużych stężeniach. Stąd więc stosując znaczne rozcieńczenia daje się oznaczyć witaminę B₁₂ obok metioniny. Dodatnią stroną oznaczania witaminy B₁₂ za pomocą mutantu *E. Coli* jest wg danych z literatury¹⁴⁾ brak reakcji na dezoksyrybozyd oraz prostota pożywki.

Przystępując przed kilku miesiącami do opracowania oznaczania witaminy B₁₂ z *E. Coli* kierowaliśmy się przede wszystkim chęcią dostarczenia prostej i

taniej metody nadającej się do codziennego stosowania, zarówno w przemyśle jak i w kontroli środków leczniczych zawierających witaminę B₁₂.

W pracy naszej posługiwaliśmy się szczepem *Escherichia Coli* ATCC 9637 dostarczoną nam uprzejmie z Węgierskiej Republiki Ludowej.

Szczep przechowywaliśmy na syntetycznej pożywce agarowej o następującym składzie:

Kazeina hydrolizowana HCl	6 g
K ₂ HPO ₄	0,2 g
FeSO ₄ · 7H ₂ O	5 mg
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0,2 g
1-asparagina	0,15 g
Woda destylowana do 700 ml	

Poszczególne składniki pożywki rozpuszczaliśmy w wodzie, przy czym dla rozpuszczenia asparaginy dodawaliśmy kilka kropel HCl, po czym roztwór doprowadzaliśmy do pH = 7,2, ogrzewaliśmy na łaźni wodnej i sączyliśmy. Do przesączu po oziębieniu dodawaliśmy 2 g gliceryny i 20 g agaru, znów ogrzewaliśmy, aby rozpuścić agar, po czym ponownie doprowadzaliśmy do pH 7,2. Następnie dodawaliśmy 400 μ g witaminy B₁₂ i całość dopełnialiśmy wodą do 1 litra. Tę pożywkę rozlewaliśmy w porcjach po 10 ml do probówek i autoklawowaliśmy ją w ciągu 15 minut pod ciśnieniem 1 atmosfery. Pożywkę przechowywaliśmy

w lodówce w temp. około 4° C. Szczep z tej pożywki przeszczepialiśmy co tydzień. Przed doświadczeniem szczep przeszczepialiśmy na wodę peptonową przygotowaną w sposób następujący: 10 g peptonu (Merck) i 2,5 g chlorku sodowego rozpuszcza się w wodzie destylowanej doprowadzając objętość do 1 litra. Następnie doprowadza się pH do 7,2 i roztwór rozlewa się po 10 ml do probówek, które autoklawuje się w ciągu 20 minut pod ciśnieniem 1 atmosfery.

Każdorazowo przygotowując szczep do doświadczenia wodę peptonową przelewaliśmy jałowo do erlenmeyerki o pojemności 100 ml otrzymując dzięki temu lepsze nasycenie pożywki tlenem. Szczep na wodzie peptonowej inkubowaliśmy w ciągu 24 godzin w temp. 37° C, po czym wirowaliśmy go dekantując wodę peptonową, a szczep nie przemywając zawieszaliśmy w 6 ml soli fizjologicznej.

Oznaczenia wykonywaliśmy metodą płytkową stosując pożywkę doświadczalną wg Harrison, Lees i Wood¹⁴⁾ i posługując się całkowicie techniką opisaną w jednej z poprzednich naszych prac⁹⁾ inkubując płytki w temp. 37° C w ciągu 18 godzin. Posługiwaliśmy się roztworem standartowym witaminy B₁₂ o następujących stężeniach: 0,2; 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001 µg — w ml. Roztwory badane rozcieńczaliśmy tak, by otrzymać stężenia analogiczne do stężeń roztworów standartowych.

Badając preparaty nie mianowane na zawartość witaminy B₁₂ zakładaliśmy kilka stężeń witaminy w 1 ml preparatu postępując tak, jak to zostało opisane w poprzedniej naszej pracy.⁷⁾ Oznaczenia witaminy B₁₂ przeprowadzaliśmy w preparatach krystalicznej witaminy i w ekstraktach wątrobowych dobrze oczyszczonych i nieoczyszczonych. Wyniki badania preparatów krystalicznej witaminy i dobrze oczyszczonych ekstraktów wątrobowych są całkowicie zadowalające. Strefy wzrostu są jednorodne, dobrze zarysowane i łatwe do dokładnego zmierzenia. Jest zachowany stosunek prostej proporcjonalności pomiędzy logarytmem dawki a wielkością średnicy strefy wzrostu.

Natomiast w ekstraktach nieoczyszczonych otrzymywane strefy są niejednorodne, bowiem przy wyższych stężeniach od 0,2 — 0,1 µg/ml powstaje od 2—7 współśrodkowych stref, zależnie od ilości użytego do badania preparatu. Ilość tych stref maleje w miarę zmniejszania się stężeń badanego preparatu stosowanych w doświadczeniu. Jedna strefa wzrostu powstaje przy stężeniach niższych od 0,05 µg/ml.

Zastosowanie niszczenia witaminy B₁₂ opisanego w pracach 4,7) za pomocą hydrolizy 0,2 n NaOH, pozwoliło na ilościowe oznaczenie zawartości witaminy B₁₂ w preparatach krystalicznej witaminy, w dobrze oczyszczonych ekstraktach wątrobowych i w ekstraktach nieoczyszczonych, lecz zawierających nie mniej niż 1 µg wit. B₁₂/ ml. Obraz wzrostu E. Coli po podaniu hydrolizie 0,2 n NaOH ekstraktów wątrobo-

wych nieoczyszczonych i zawierających poniżej 1 µg wit. B₁₂/ ml. wykazuje 3 warianty.

1. Strefa wzrostu preparatu hydrolizowanego w porównaniu ze strefą wzrostu preparatu o tym samym stężeniu nie hydrolizowanego posiada mniejszą średnicę.
2. Dla preparatu hydrolizowanego powstają dwie strefy wzrostu, z których jedna posiada wyraźnie zarysowane kontury, a druga jest słabo widoczna.
- Średnica obu tych współśrodkowych stref odpowiada średnicy strefy wzrostu dla preparatu nie hydrolizowanego. Obie te strefy znikają całkowicie przy niższych stężeniach preparatu.
3. Średnice stref wzrostu dla preparatu hydrolizowanego i nie hydrolizowanego są równe sobie tak co do wielkości jak i intensywności wzrostu.

Wobec otrzymywania wyżej opisanych obrazów wzrostu E. Coli, po hydrolizie badanego ekstraktu, stwierdzenie obecności witaminy B₁₂ w nieoczyszczonych i ubogich w witaminę B₁₂ ekstraktach wątrobowych może być tylko jakościowe. Ilościowe oznaczanie zawartości witaminy B₁₂ w ekstraktach wątrobowych tego rodzaju i zmianowanie ich można przeprowadzić stosując chromatografię na bibule. Wyniki otrzymane tym sposobem będą podane w najbliższej pracy.

Pragniemy wyrazić serdeczne podziękowanie inż. L. Pillichowi Dyrektorowi Technicznemu f-my Gedeon Richter w Budapeszcie za uprzejme dostarczenie nam z Zakładu Kontroli Środków Farmaceutycznych szczepu Escherichia Coli mutans, dzięki czemu mogliśmy wykonać niniejszą pracę.

Otrzymano 31.X. 52 r.

L i t e r a t u r a

1. Shorb J., Biol. Chem., **167**, 455 (1947)
2. M. Caswell, K. Koditschek i D. Hendlin, J. Biol. Chem. **180**, 125 (1949)
3. Skeggs, Huff, Wright, i Bosshard, J. Biol. Chem. **176**, 1459 (1948)
4. Hoffman, Stokstad, Hutchnigs, Dornbusch, J. Biol. Chem. **181**, 635 (1949)
5. Robinson, Williams i Brown, J. Pharm. and Pharmacol. **4**, 27 (1952)
6. Emery, Lees i Tooti, Analyst **76**, 141 (1951)
7. Bogucka, Iwanowska, Kąkol, Przem. Chem. (32) 9, 10 (1953)
8. Cuthbertson, Pegler i Lloyd, Analyst **76**, 133 (1951)
9. Bogucka, Iwanowska, Kąkol, Przem. Chem. (31) 8, 65 (1952)
10. Capps, Hobbs i Fox, J. Biol. Chem. **178**, 517 (1949)
11. Winsten i Eigen, J. Biol. Chem. **177**, 989 (1949)
12. Smith i Cuthbertson, Bioch. J. **45**, XII (1949)
13. Burkholder Science, **114**, 459 (1951)
14. E. Harrison, Lees, Wood, Analyst **76**, 696 (1951)

Sześciochlorocykloheksan jako środek owadobójczy

A. Bojanowska

(Dział Inżynierii Sanitarnej Państwowego Zakładu Higieny)

Podano charakterystykę sześciochlorocykloheksanu jako owadobójczego środka kontaktowego z uwzględnieniem poszczególnych jego stereoizomerów. Przeprowadzono porównanie jego własności z własnościami DDT i podano sposoby stosowania sześciochlorocykloheksanu.

Дана характеристика гексахлорциклогексана в качестве контактного инсектицида с учетом влияния отдельных его пространственных изомеров. Описаны методы применения гексахлорциклогексана и приведена сравнительная характеристика его и ДДТ.

The characteristics of hexachlorocyclohexane as contact insecticide with consideration of its several stereoisomers has been given. The properties of this insecticide have been compared with those of DDT and the ways of hexachlorocyclohexane application have been discussed.

Liczne chlorowcopochodne węglowodorów o łańcuchu otwartym oraz węglowodorów cyklicznych, nasyconych i aromatycznych, znane są ze swych własności owadobójczych. Stosowane są one do zwalczania owadów, szkodliwych pod względem gospodarczym i zdrowotnym, substancje ciekłe i niektóre stałe w postaci par jako trucizny oddechowe, większość substancji stałych — jako środki trujące kontaktowe.

Wymagania stawiane środkom kontaktowym można ująć następująco: 1) wykazywanie działania nieodwracalnie skutecznego na wszelkie owady przez zetknięcie oraz przez drogi pokarmowe, 2) długotrwałe utrzymywanie aktywności, 3) bezwonnosc, 4) zdolność przyczepności, 5) nieszkodliwość dla kręgowców (człowieka, zwierząt ciepłokrwistych i ryb).

Wszystkie związki o działaniu kontaktowym są truciznami ośrodków nerwowych. Owady poddane ich działaniu padają z reguły dopiero po upływie pewnego czasu (od kilkunastu minut aż do paru dni) potrzebnego na przedostanie się trucizny przez chitynowe powłoki zewnętrzne i dotarcie do zakończeń nerwowych. Rodzaj i grubość pokryw, ich zdolność adsorbowania substancji chemicznych oraz własności fizyczne preparatu owadobójczego decydują o szybkości przenikania. Związek chemiczny działający przez zetknięcie musi posiadać zdolność rozpuszczania się w woskach i tłuszczach zawartych w epikutikuli, aby móc przenikać przez kutikulę i dalej przedostawać się z obiegiem hemolimfy do tkanek nerwowych. U niektórych owadów, np. u much, substancje kontaktowe przenikają podczas chodzenia po powierzchniach spryskanych środkami dezynfekcyjnymi przede wszystkim przez osłonki przerw stawowych paruczkonowej stopki.

Trucizny kontaktowe wywołują u owadów typowe objawy ze strony układu nerwowego: zakłócenia równowagi, nieskoordynowane ruchy, drżenia i drgawki z charakterystycznym układem tylnych odnóży i końcowe stadium leżenia na grzbiecie z zupełną niemożliwością fruwania, biegania lub pelzania; w tej ostatniej pozycji następuje śmierć.

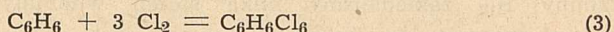
Syntetyczne substancje owadobójcze kontaktowe odznaczają się, w odróżnieniu od naturalnych (rotenonu, pyretryn), trwałą wysoką skutecznością i nieodwracalnym działaniem (1).

Najlepiej poznany i najczęściej dotychczas stosowanym syntetycznym środkiem owadobójczym jest dwuchlorodwufenylotrójkloroetan tzw. DDT. Ostatnio w coraz większe użycie wchodzi sześciochlorocykloheksan, który jest trucizną o działaniu wielokie-

runkowym: kontaktowym, pokarmowym i oddechowym.

$C_6H_6Cl_6$ zsyntetyzowany został po raz pierwszy w 1825 r. Nim wykryto własności owadobójcze tego związku, służył on jako ciekawy obiekt do badania licznych jego izomerów różniących się znacznie między sobą pod względem własności fizykochemicznych, co jest wynikiem rozmaitego rozmieszczenia w przestrzeni atomów wodoru i chloru w cząsteczce. Teoretycznie opierając się na dwóch konfiguracjach „siodłowej” i „fotelowej” budowy cykloheksanu, można przyjąć, że cykloheksan, którego atomy węgla sześcioczłonowego pierścienia leżą w dwóch płaszczyznach, może tworzyć 16 izomerów przestrzennych (2). Działanie owadobójcze $C_6H_6Cl_6$ poznano dopiero w 1935 r.

Związek ten otrzymuje się przez fotochemiczne chlorynowanie benzenu. Przyłączenie chloru zachodzi wg równania:



Techniczny preparat jest mieszaniną izomerów i stanowi białą z lekko żółtawym odcieniem krystaliczną masę o silnym zapachu przypominającym woń chloru i stęchlizny (4). Cztery najwcześniej poznane izomery rozdzielono przez frakcjonowanie krystalizację z metanolu i chloroformu oraz przez destylację z parą wodną.

W surowym produkcie otrzymuje się (3,5):

od 65% do 70%	izomeru α	o t. t.	157,5° — 158°
około 5%	„ β	„ „ „	309°
od 10% do 13%	„ γ	„ „ „	112,5°
„ 14% „ 17%	„ δ	„ „ „	138° — 139°

Nieco później od wspomnianych wyodrębniono w postaci czystej nowy izomer ϵ o t. t. 218,5°—219,3° występujący w technicznym preparacie w ilości do 4% (6).

Budowa przestrzenna izomeru β jest zbadana dokładnie na drodze rentgenograficznej i przyjęta jako centralnie symetryczna; rozmieszczenia atomów w pozostałych izomerach nie zostały jeszcze poznane dokładnie lecz jedynie określane są z pewnym przybliżeniem

Poszczególne izomery posiadają różne rozpuszczalności w rozmaitych rozpuszczalnikach organicznych, w wodzie żaden się nie rozpuszcza. Najtrudniej rozpuszczalny jest izomer β .

Sześciochlorocykloheksan jak i poszczególne jego izomery wytrzymują bez rozkładu ogrzewanie do 120° nawet w obecności metali i ich soli, co przy stosunkowo wysokiej (w porównaniu z DDT) prężności pary

pozwała stosować go również jako trującą oddechową. DDT w podobnych warunkach, szczególnie w obecności jonów żelazowych, ulega całkowitemu rozkładowi.

Wszystkie izomery są trwałe w środowisku kwaśnym, natomiast łatwo rozkładają się wobec zasad (nawet suchego CaO) już w zwykłej temperaturze przechodząc w tróchlorobenzeny. Najbardziej odpornym na działanie alkali jest izomer β .

Izomer γ pod wpływem ogrzewania z alkoholowym roztworem KOH odłącza 3 cząsteczki HCl tworząc mieszaninę składającą się z:

82,4% 1,2,4 — tróchlorobenzenu

4,7% 1,2,3 — „

12,9% 1,3,5 — „

Niejednakowe szybkości reakcji hydrolizy pod działaniem wodorotlenku potasowego zostały wykorzystane, przy odpowiednim doborze zmiennych parametrów, temperatury, stężeń odczynników i czasu, do oznaczania zawartości poszczególnych izomerów w technicznej mieszaninie. (7,8).

Odszczepienie chlorowodoru nie zachodzi w obecności węglanów naturalnych (wapień, kreda) przy ogrzewaniu do 60°, ani na sucho ani wobec wilgoci, z czego można wnioskować, że w wodach powierzchniowych $C_6H_5Cl_6$ nie będzie się rozkładał; ma to znaczenie przy stosowaniu tego insektycydu do zwalczania larw komara widliszka.

Podstawowe badania przydatności sześciochlorocykloheksanu jako środka owadobójczego przeprowadził R. E. Slade (9). Spośród izomerów najsilniejsze działanie trujące w stosunku do rozmaitych owadów wywiera izomer γ . Inne izomery działają również owadobójczo, jednak w stopniu o wiele słabszym (od 300 do 10000 razy) niż izomer γ . Dane dotyczące skuteczności pozostałych izomerów, podawane w rozmaitych publikacjach, różnią się znacznie, zależnie przede wszystkim od tego, na jakim przedstawicielu gromady owadów były badane. Izomer α jest najbardziej czynny z kolei po izomerze γ , najmniej czynne są izomery β i ϵ . Ogólnie można przyjąć, że mieszanina techniczna jest około 250 razy bardziej trująca niż czysty izomer α i przeszło 800 razy bardziej niż czysty izomer δ .

Przy porównaniu działania izomerów α , β , δ , ϵ z izomerem γ stwierdzono, że przyczyną różnic ich toksyczności nie jest szybsze przenikanie ostatniego przez pokrywę owadów, lecz stereokonfiguracja jego drobiny pozwalająca na atakowanie w sposób dotychczas jeszcze niedostatecznie wyjaśniony niektórych procesów fizjologicznych. Natomiast fakt, że izomer γ jest silniej trujący dla owadów niż DDT, przypisuje się niejednakowej szybkości przenikania tych związków przez kutikulę.

Według danych różnych badaczy, skuteczność izomeru γ w stosunku do owadów szkodników zdrowotnych: komarów, much, wszy, pcheł, karaluchów i pluskiew przewyższa od 5 do 10 razy skuteczność DDT (5).

Nasilenie biologicznego działania γ sześciochlorocykloheksanu wzrasta przy dodaniu nieznacznych nawet ilości takich związków jak: acetofenon, azobenzon i ośmiochlorocykloheksan (10).

Prężność pary izomeru γ w temp. 20° odpowiada 0,03 mm słupa rtęci, a w temp. 40° — 0,14 mm, co przy stosowaniu w praktyce dezynsekcijnej powodu-

je nie tak długotrwałe utrzymywanie się preparatów sześciochlorocykloheksanowych jak to ma miejsce z środkami zawierającymi DDT. Na powierzchniach spryskanych emulsjami czas utrzymywania się DDT jest przeszło trzykrotnie dłuższy niż czas utrzymywania się $C_6H_5Cl_6$.

W warunkach polnych przy użyciu sześciochlorocykloheksanu przeciwko szkodnikom rolnym przyjmuje się, że skuteczność technicznego preparatu (zawierającego 10% izomeru γ) równa jest skuteczności technicznego DDT (o zawartości 70% izomeru p, p'), w pomieszczeniach zamkniętych zaś — półtorakrotnie większa. Różnicę tłumaczy się łatwym ulatnianiem się $C_6H_5Cl_6$ na wietrze (5).

Dawka śmiertelna zabijająca 50% owadów doświadczalnych izomeru γ wynosi 0,4—0,7 mg/kg much, podczas gdy dawkę izomeru p, p' — DDT określa się w analogicznych warunkach na 2,5—3,5 mg/kg, przy czym pierwszy z tych związków powoduje w krótszym czasie występowanie całkowitych porażań i śmierci (5).

Toksyczność izomeru γ spada z wzrostem temperatury otoczenia, a zwłaszcza ze wzrostem wilgotności powietrza, co zresztą jest cechą większości insektycydów kontaktowych.

Przy badaniach porównawczych na larwach much stwierdzono, że toksyczność izomeru γ jest około 10-krotnie wyższa niż toksyczność DDT, co wskazywałoby na racjonalność używania sześciochlorocykloheksanu do zwalczania much w miejscach ich wylęgu: śmietnikach, dołach z odpadkami, nawozie itp. (11).

Przy porównywaniu z DDT należy podkreślić, że koszty produkcji sześciochlorocykloheksanu są niższe od kosztów produkcji DDT na skutek mniej skomplikowanego procesu otrzymywania i tańszych surowców wyjściowych.

W łącznym użyciu z DDT izomer γ wykazuje synergistyczne działanie, a mianowicie przy spryskiwaniu emulsją zawierającą obydwa te środki, w ilościach odpowiadających 250 mg DDT i 50 mg izomeru γ na 1 m², aktywność powierzchni przeciwko komarom i muchom utrzymywała się o 2 tygodnie dłużej niż przy spryskiwaniu oddzielnie 500 mg DDT lub 100 mg izomeru γ na m² (12).

Sześciochlorocykloheksan używany jest w szerokim zakresie w ZSRR, Francji, Anglii, USA i wielu innych krajach.

Jako środek dezynsekcyjny posiada on liczne nazwy potoczne:

radzieckie — Heksid (techniczny produkt),
Heksachloran (użytkowe preparaty na podstawie $C_6H_5Cl_6$),

węgierska — Tetocid,

francuska — Aphtiria,

angielskie — „666” (techniczny produkt),

Gammexan (początkowo używana dla izomeru γ , później dla handlowych środków z $C_6H_5Cl_6$),

Lindan (wyłącznie dla izomeru γ o nie mniejszej niż 99% czystości, t. t. 112° i zaledwie dopuszczalnych śladach innych izomerów).

Można go stosować w takich samych postaciach jak DDT. Nośnikami w proszkach do opylania mogą być wszelkie drobnopylaste substancje nie oddziaływujące alkalicznie, najczęściej używa się talku; stężenie surowego $C_6H_5Cl_6$ w proszkach wynosi 9—12%. Wodne emulsje do spryskiwania, o zawartości 12—15%

technicznej mieszaniny izomerów, otrzymuje się przez zmieszanie z odpowiednią ilością wody nasyconych roztworów ksylenowych, toluenowych lub terpentynowych (zawierających emulgator). Do zwalczania larw komarów można stosować roztwory w frakcjach nafty w t. wrz. 230°—270°C. Do celów tępienia pasożytów bydła używa się roztwory w olejach mineralnych lub w rozpuszczalnikach organicznych, ostatnie dodaje się do kąpieli. Do impregnowania tkanin odzieżowych (przeciwko wszawicy) nadają się roztwory w dwuchloroetanie, benzenie, acetonie, z których sześciochlorocykloheksan jest adsorbowany przez włókno (4). Można również nasycać tkaniny przez pranie mydłem zawierającym 5—10% tego środka (13). W Związku Radzieckim przeprowadzano próby stosowania $C_6H_6Cl_6$ w 5% stężeniu w ilości odpowiadającej 3 g technicznego preparatu na m² w farbách klejowo-kredowych do bielienia pomieszczeń (14) oraz w farbách olejnych w ilości do 10% ogólnej masy farby (13).

Zasadniczo jednak preparaty zawierające techniczny produkt znalazły masowe zastosowanie w postaci proszków i emulsji do tępienia szkodników rolnych, do zwalczania much i komarów w budynkach gospodarczych i obiektach na zewnątrz domów mieszkalnych oraz do niszczenia pasożytów bydła. Przykra stęchła woń dyskwalifikuje w pewnym stopniu ten środek do tępienia owadów szkodników zdrowotnych pasożytujących na człowieku i bytujących w najbliższym jego otoczeniu.

Ostatnio istnieje tendencja do wytwarzania wzbogaconego (nawet do 42%) w izomer γ surowego produktu (5). Ponadto metody izolowania izomeru γ z technicznej mieszaniny ulepszono na tyle, że można otrzymywać preparat o czystości 99,8%. Należy jednak pamiętać, że koszt produkcji czystego izomeru γ przewyższa kilkunastokrotnie koszt otrzymywania technicznego produktu, mimo to proces wyodrębnienia uważany jest za celowy, gdyż dysponuje się środkiem znacznie silniej czynnym. Poza tym czysty izomer γ jest prawie pozbawiony zapachu, ponieważ stęchła odrażająca woń jest głównie właściwością izomeru α . Przez oczyszczanie osiąga się możliwość stosowania izomeru γ w pomieszczeniach zamkniętych użytkowanych przez ludzi.

Sześciochlorocykloheksan, tak jak i inne syntetyczne substancje kontaktowe, jest również szkodliwy dla wszystkich kręgowców. Należy zdawać sobie sprawę z niebezpieczeństwa dla ludzi i zwierząt przy stosowaniu środków zawierających ten insektycyd.

Aby ustalić nasilenie działania trującego $C_6H_6Cl_6$, przeprowadzano liczne badania przy podawaniu doustnym, podskórnym i przez skórę zwierzętom ciepłokrwistym.

Stwierdzono, że izomer γ jest silniej trujący niż DDT, jakkolwiek jego działanie poprzez skórę jest słabsze (15). Najsilniejszy efekt wykazuje przy wstrzykiwaniu podskórnym w roztworze parafinowym. Dawki doustne zabijające 50% zwierząt doświadczalnych wynoszą dla: myszy — 600 mg/kg, świnek morskich — 100 mg/kg, królików i szczurów — 200 mg/kg wagi ciała. Wiele publikacji podaje znacznie wyższe minimalne dawki śmiertelne. U krów przy podawaniu przez przewód pokarmowy dawek do 75 mg/kg wagi ciała nie zauważono objawów zatrucia. Ostatnie nie występowały

również przy zanurzaniu krów i owiec w 0,5% emulsji wodnej. Przy porównywaniu działania poszczególnych izomerów określono, że toksyczność izomeru α jest tego samego rzędu, izomeru δ parokrotnie większa, a izomeru β kilkakrotnie niższa niż izomeru γ . Wszystkie izomery, podawane zwierzętom laboratoryjnym przez dłuższy okres czasu w niskich dawkach, posiadają właściwość odkładania się w tkance tłuszczowej i w narządach mięsistych jak wątroba, nerki itp. oraz w komórkach nerwowych. Najwyższy stopień nagromadzenia się w tłuszczu wykazuje izomer δ , pośredni — izomer α , najniższy zaś — izomery γ i β (16). Usuwanie się z tkanek po zaprzestaniu podawania zachodzi w odwrotnej kolejności: najprędzej znikają izomery γ i β , nieco wolniej izomer α , izomer δ utrzymuje się najdłużej.

Nie stwierdzono, aby izomery α i β były trujące dla ryb, natomiast izomer γ daje słabe objawy toksyczne w stężeniu 10 mg/litr wody, zaś izomer δ jest wyraźnie szkodliwy już w stężeniu 1 mg/litr (5).

Noszenie odzieży silnie przesyconej sześciochlorocykloheksanem może powodować jego przenikanie przez uszkodzenia skóry i oddziaływać toksycznie (17). U osób zawodowo stykających się z preparatami sześciochlorocykloheksanowymi, szczególnie przy wdychaniu par i rozpylonych proszków, mogą występować następujące objawy chronicznego zatrucia: nudności, uporczywe bóle i zawroty głowy, osłabienia mięśni, utrata apetytu, suchość błon śluzowych górnych odcinków przewodu oddechowego, kaszel oraz nabrzmienia i wysypki bąblaste na skórze. Przy pobieraniu doustnym przez ludzi $C_6H_6Cl_6$ rozpuszczonego w olejach jadalnych w dawkach od 13 mg do 18 mg/kg wagi ciała nie zauważono reakcji.

Jako odtrutki przy ostrych zatruciach pokarmowych podaje się preparaty barbiturowe, które w znacznym stopniu niwelują trujące działanie sześciochlorocykloheksanu.

Omawiane własności sześciochlorocykloheksanu wskazują, że jest on, a szczególnie czysty izomer γ , wysoce skutecznym środkiem owadobójczym o wielostronnym zastosowaniu.

L i t e r a t u r a

1. Krauze St., Przybylski E. i Tworek R. — *Roczniki P. Z. H.* 1, 3 (1950)
2. Van den Linden T., 45, 236 (1912)
3. Melnikow N. N., Polikarpow W. N. i Sucharewa N. D. — *Trudy Centralnogo Nauczno-Issledowatelskogo Dezinfekcionnogo Instituta* 3, 147 (1947)
4. Pogodzina L. N. — *Trudy C. N. I. D. I.* 3, 154 (1947)
5. West T. F. i Campbell G. A. — *DDT and newer persistent insecticides*, London 1950
6. Kauer K. C., Alquist F. N. i Du Vall R. B. — *Ind. Eng. Chem.* 39, 1335 (1947)
7. La Clair J. B. — *Anal. Chem.* 20, 241 (1948)
8. Roth H. — *Z. anal. Chem.* 131, 347 (1950)
9. Slade R. E. — *Chem. and Ind.* 64, 314 (1945)
10. Poussel H. — *Compt. rend.* 228, 1533 (1949)
11. Stepanow I. R., Smetlewa A. G. i Teterowskaja T. O. — *Gigiena i Sanitaria* Nr 7, 56 (1952)
12. Pal R. — *Nature* 167, 388 (1951)
13. Geminow N. W., Szwarcsztejn E. I. i Panin R. G. — *Gig. i San.* Nr 10, 41 (1951)
14. Geminow N. W. — *Gig. i San.* Nr 9, 49 (1951)
15. Cameron G. R. — *Brit. Med. Bull.* 3, 233 (1945)
16. Lehman A. J. — *Assoc. Food and Drug Officials U. S. Quart. Bull.* 13, 65 (1949)
17. Horton R. G., Kard L. i Chadwick L. E. — *Science* 107, 246 (1948)

Zagadnienie automatyzacji procesów w przemyśle chemicznym

Leśniewicz

I. Wstęp

Zagadnieniu automatyzacji w przemyśle poświęca się obecnie we wszystkich krajach coraz więcej uwagi, czego wyrazem była zorganizowana u nas w czerwcu ub. r. przez SEP Krajowa Konferencja Automatyki i Miernictwa Elektrycznego. W związku z tym, na tle bardzo szerokiego problemu automatyki, warto rozpatrzyć węższe zagadnienie automatyzacji procesów technologicznych i jego zastosowanie w przemyśle chemicznym. Znaczenie automatyzacji dla przemysłu jest ogromne i na ogół dostatecznie znane; wystarczy wspomnieć o automatycznych liniach dla obróbki części maszyn, silników samochodowych, automatach do produkcji masowych wytworów jak np. żarówek itp. Urządzenia takie cechuje wielka zdolność produkcyjna. Posiada to szczególne znaczenie tam, gdzie rodzaj czy charakter pracy może zagrażać zdrowiu pracownika. Automatyzacja procesów technologicznych przyczynia się do zwiększenia ekonomiczności aparatury produkcyjnej i obniżenia awaryjności. Obsługa zautomatyzowanego urządzenia produkcyjnego może być dokonywana na odległość z centralnej stacji kontrolno-rozdzielczej przez minimalną liczbę odpowiednio wyszkolonych robotników. Ścisłe automatyczne utrzymywanie optymalnych warunków reakcji zapewnia równomierny przebieg procesu produkcyjnego i lepszą, zawsze jednakową jakość produktu. Oznacza to, że automatyczna regulacja jest czynnikiem usprawniającym produkcję i z tego względu zasługuje na szczególną uwagę.

II. Elementy automatycznego regulowania

Przy omawianiu zagadnień automatyzacji nasuwa się zasadnicza trudność: cała ta stosunkowo nowa dziedzina techniki znajduje się w intensywnym rozwoju; brak jest jednoznacznego opracowania tak klasyfikacji aparatów jak i słownictwa podstawowych pojęć. W wielu przypadkach w literaturze spotyka się identyczne określenia dla różnych elementów automatyzacji i odwrotnie — niekiedy tym samym urządzeniom nadaje się różne nazwy. Brak jest odpowiednich norm; odpowiednie projekty norm opracowano dopiero w ostatnich paru latach lub nawet miesiącach (9). W polskim piśmiennictwie brak słownictwa jest jeszcze dotkliwszy.

W dalszym ciągu oprzemy się na określeniach podanych przez W. Iwanowa (10). Oczywiście bliższe omawianie teoretycznych podstaw automatycznej regulacji oraz rozlicznych typów przyrządów konstrukcyjnych wykraczałoby poza ramy tego artykułu. Ograniczmy się więc do rozpatrzenia zupełnie podstawowych zasad działania urządzeń oraz ich klasyfikacji w zakresie wystarczającym do naszkicowania zagadnienia automatyzacji i jego roli w przemyśle chemicznym.

Należy rozróżnić pojęcie mechanizacji i automatyzacji. Przez *mechanizację* rozumiemy zastosowanie w

różnych procesach produkcyjnych maszyn i urządzeń mechanicznych, które pozwalają całkowicie lub częściowo wyeliminować pracę rąk ludzkich. W procesie całkowicie zmechanizowanym zadaniem obsługi jest tylko operatywne kierowanie procesem produkcji.

Natomiast *automatyzacja* jest wynikiem dalszego doskonalszego opanowania techniki, polega zaś na mechanizacji operatywnego kierowania procesem produkcji.

Jednym z najistotniejszych elementów automatyzacji są urządzenia automatycznego regulowania (8). Mechanizacja możliwa jest na wszystkich szczeblach i w różnej skali, począwszy np. od maszynki do krajania chleba, aż do skomplikowanej maszyny do liczenia. Przyrządy do automatycznej regulacji stanowią natomiast pewną grupę urządzeń, które mogą samoczynnie zmierzyć pewną wielkość, porównać ją z wielkością założoną z góry i wykonać odpowiednią ilościową zmianę parametru (lub utrzymać go bez zmiany, jeżeli narzucono taki warunek).

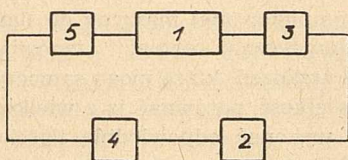
Przykładem takich urządzeń są np. automatyczne regulatory temperatury, ciśnienia czy przepływu. Urządzenia automatyczne, tj. wykonywujące samoczynnie bez udziału człowieka pewne czynności w procesach przemysłowych, można podzielić na dwie grupy: 1. systemy otwarte oraz 2. systemy zamknięte (nadążne czyli serwosystemy). Grupa pierwsza obejmuje systemy wykonujące automatycznie jedną lub kilka czynności w określonej kolejności w pewnych określonych odcinkach czasu. Do tych urządzeń należy zaliczyć np. takie mechanizmy, jak maszyny do zmiany podmuchów w periodycznych generatorach gazu wodnego (o przemiennym podmuchu, powietrze — para), automaty — obrabiarki, automatyczne linie w fabryce silników, automatyczne przyrządy do analizy gazów (7). Cechą charakterystyczną tych urządzeń jest to, że działanie mechanizmu nie ma wpływu na czynnik, który wywołał impuls działania. Tak np. w automatycznym analizatorze gazu do CO_2 i $(\text{CO} + \text{H}_2)$, przełączenie kranu trójdrożnego raz na absorber z ługiem, raz na piecyk do spalań odbywa się periodycznie, a impuls wykonawczy jest wywołany rytmicznym zetknięciem styków elektrycznych wprawianych w ruch przez synchroniczny silnik elektryczny. Przełączenie kranu nie ma przy tym żadnego wpływu na mechanizm napędzający. Działanie przyrządu jest więc jednokierunkowe: od nadajnika impulsów do kranu trójdzielnego. Podobnie działa mechanizm do samoczynnej zmiany „biegów” w generatorach gazu wodnego.

W grupie drugiej (czyli w grupie serwosystemów) działanie automatycznego regulatora zależy od wielkości parametru, który z kolei jest uzależniony od działania regulatora.

Systemy zamknięte posiadają zasadnicze znaczenie dla regulacji procesów technologicznych. Każdy serwosystem stanowi zamknięty obwód, którego integralną częścią jest regulowany obiekt czyli reaktor,

autoklaw, piec lub ogólnie aparat lub mechanizm, w którym za pomocą automatycznego regulatora utrzymuje się w zadanych granicach parametr charakterystyczny dla procesu zachodzącego w tym aparacie. Przez parametr rozumiemy w tym przypadku wielkość (np. temperaturę, przepływ, ciśnienie itp.) charakterystyczną dla danego procesu zachodzącego w obiekcie regulowania, której stałość lub pożądane zmiany wywołane są działaniem regulatora. W dalszym ciągu należy określić jeszcze *automatyczny regulator*, czyli zespół związanych ze sobą urządzeń mierzących wielkość regulowanego parametru, reagujących na jego zmiany i utrzymujących go w określonych uprzednio zadanych granicach za pomocą zmiany dopływu regulującego czynnika do obiektu. Czynnikiem regulującym jest to substancja lub energia, która wpływa na regulowany parametr; zmiany czynnika wywołuje organ regulujący.

Uproszczony schemat systemu regulowanego przedstawia rys. 1 (11)



Rys. 1. Uproszczony schemat systemu regulowanego.

1 — obiekt regulowany (aparat, reaktor), 2 — komórka pomiarowa, 3 — czujnik urządzenia pomiarowego, 4 — urządzenie kontrolujące, 5 — organ regulujący.

Znaczenie poszczególnych ogniw systemu jest następujące: komórka pomiarowa 2 wykonuje pomiar parametru charakterystycznego dla danego procesu (może to być np. temperatura, ciśnienie, szybkość przepływu, wysokość poziomu, przewodnictwo cieplne lub elektryczne, barwa, współczynnik załamania światła, pH itd). Czujnik 3 jest podobnie jak komórka pomiarowa 2 częścią urządzenia pomiarowego. Przyjmuje on bezpośrednio zmiany wielkości parametru kontrolnego, a może nim być np. kulka termometru rtęciowo-stalowego, termopara lub elektroda do mierzenia pH. Czujnik traktuje się często jako odrębny człon systemu regulującego, posiadający zupełnie określoną charakterystykę. O znaczeniu jej będzie jeszcze dalej mowa.

Komórka pomiarowa 2 związana jest z urządzeniem kontrolującym 4, które ma na celu porównanie mierzonej wielkości parametru z wielkością założoną (pożądaną) i które działa tak, aby odchylenie od założonej wielkości parametru zmniejszyć do minimum. Zespół urządzenia pomiarowego i kontrolującego określamy nazwą regulatora automatycznego. Impulsy regulatora przekazywane są organowi regulującemu 5, który zmienia dopływ czynnika regulującego. Przy regulowaniu procesów chemicznych jest to najczęściej zawór na przewodzie pary grzejnej, paliwa płynnego lub sprężonego gazu, może nim być również np. opornica w układzie elektrycznym.

Szczególne znaczenie posiada charakterystyka czujnika. Jakikolwiek bądź jest rodzaj regulowanego parametru (stężenie, przepływ, temperatura), powinien on być mierzony dokładnie i możliwie szybko, aby urządzenie kontrolujące mogło w jak najkrótszym czasie przeciwdziałać odchyleniu od założonej wartości

parametru. Sprawa doboru najodpowiedniejszego dla danego procesu czujnika i najlepszego zainstalowania go w aparacie jest bardzo ważna dla prawidłowego działania automatycznego regulatora.

Klasyfikacja automatycznych regulatorów może być przeprowadzona według różnych kryteriów, na przykład według: a) zasady działania, b) rodzaju regulowanego parametru, c) dynamicznej charakterystyki regulatora. Na tym miejscu wspomnimy tylko o klasyfikacji a) i b).

W zależności od zasady działania, regulatory dzielą się na:

1. *regulatory bezpośredniego działania*, charakteryzujące tym, że przemieszczenie organu regulującego jest bezpośrednim skutkiem działania urządzenia pomiarowego. Regulatory takie nie zawierają wzmacniaczy i nie korzystają z pomocniczego źródła energii.

2. *regulatory pośredniego działania*, w których przemieszczenie organu regulującego wymaga zastosowania dodatkowego źródła energii. W zależności od jej rodzaju w obrębie tej grupy rozróżniamy regulatory *hydrauliczne*, *pneumatyczne* i *elektryczne*. Należy tu zauważyć, że w przemyśle chemicznym, podobnie jak w energetycznym, największe zastosowanie znalazły regulatory pneumatyczne (11, 12).

W regulatorach pośredniego działania występują — poza innymi — dwa ważne dodatkowe elementy. Są to: mechanizm wykonawczy (serwomotor) zmieniający położenie organu regulującego oraz wzmacniacz, czyli oddziaływujące na mechanizm wykonawczy urządzenie, w którym zachodzi wzmocnienie impulsu i które reguluje dopływ pomocniczej energii do mechanizmu wykonawczego.

Klasyfikując regulatory automatyczne według regulowanego parametru, rozróżniamy następujące urządzenia, które znajdują najczęstsze zastosowanie w przemyśle chemicznym: regulatory temperatury, ciśnienia, przepływu, poziomu, gęstości, stężenia, składu mieszanin płynnych itd. Z innych regulatorów stosowanych w różnych dziedzinach techniki i przemysłu można przykładowo wymienić regulatory natężenia prądu, szybkości obrotów, pewnych wielkości wektorowych, jak kierunku ruchu w przestrzeni itd.

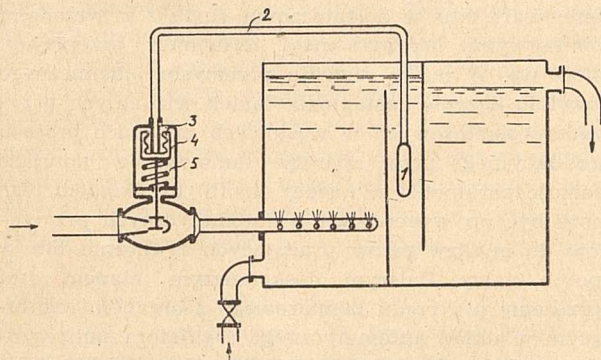
Klasyfikacja regulatorów automatycznych według ich dynamicznej charakterystyki stanowi obszerny i bardziej skomplikowany problem i omawianie jej wykraczałoby poza zakres tej pracy.

Dla zilustrowania podanych wyżej podstawowych określeń dotyczących urządzeń do automatycznej regulacji procesów, rozpatrzmy schematy regulatora bezpośredniego działania (przykładowo wybrano regulator temperatury) oraz pośredniego działania (pneumatyczny regulator ciśnienia).

Regulator temperatury bezpośredniego działania (rys. 2) ma za zadanie w danym przykładzie utrzymać stałą temperaturę cieczy w zbiorniku ogrzewanym ostrą parą w warunkach zmiennego przepływu cieczy przez zbiornik.

Czujnik 1 termometru manometrycznego jest jednostronnie zaślepioną rurką metalową częściowo wypełnioną lekko wrzącą cieczą. Kapilara połączeniowa 2 łączy przestrzeń cieczową czujnika z przestrzenią między elastycznym elementem (membrana harmonijkowa)

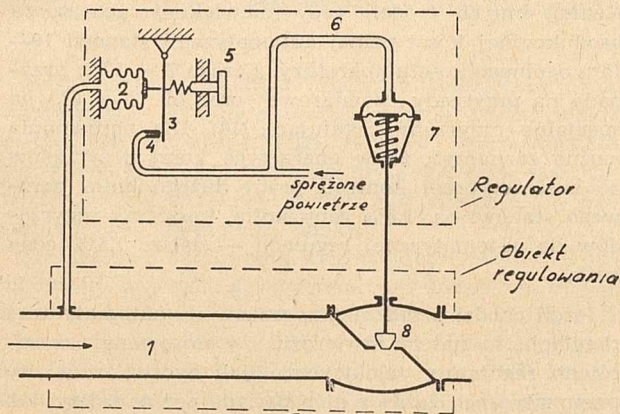
wa) 3 a kołpakiem 4. Ze wzrostem temperatury cieczy w zbiorniku ciśnienie pary w czujniku wzrasta, ciśnienie przenosi się na membranę, której kołpak 4



Rys. 2.

Schemat regulatora temperatury bezpośredniego działania (8).

przesuwa się w dół przymykając zawór parowy do chwili, aż rosnący opór sprężyny 5 nie zrównoważy siły parcia ze strony kołpaka. Odwrotny proces odbywa się, jeżeli np. wskutek zwiększonego dopływu zimnej cieczy temperatura jej obniży się. Tak więc wahania parametru (temperatury) wywołują ruch organu regulacyjnego (grzybka zaworu) dławiącego lub zwiększającego dopływ czynnika (pary grzejnej) do regulowanego systemu. Należy zauważyć, że regulatory tego typu cechuje znaczny zakres nieczułości i znaczny czas opóźnienia, które wynikają z dużej termicznej bezwładności czujnika.



Rys. 3.

Schemat pneumatycznego regulatora ciśnienia pośredniego działania (9).

Działanie pneumatycznego regulatora ciśnienia, pośredniego działania (rys. 3), jest następujące: przewód ciśnieniowy 1 połączony jest z komórką pomiarową 2 (membrana harmonijkowa), która przetwarza odchylenie regulowanego parametru (ciśnienia) na przesunięcie wahliwej blaszki 3 dławiącej strumień powietrza wypływający z dyszki 4. Blaszka ta może być mniej lub więcej przybliżona do wylotu dyszki za pomocą sprężynowego nastawnika 5. Przypuśćmy, że ciśnienie w przewodzie ciśnieniowym wzrosło nieznacznie ponad pewną założoną wielkość p , wówczas odkształcenie membrany 2 powoduje przesunięcie blaszki 3 i oddalenie jej od wylotu dyszki. Wskutek zwiększonego wypływu powietrza spadnie ciśnienie w rurce 6

i z jednej strony membrany serwowatora 7. Uwidoczniła sprężyna uniesie membranę, a wraz z nią i grzybek zaworu regulującego 8. Otwarcie zaworu spowoduje odpowiedni spadek ciśnienia w przewodzie ciśnieniowym do założonej wartości.

III. Przykłady automatyzacji procesów produkcyjnych

Automatyzacja znalazła szerokie zastosowanie we wszystkich gałęziach przemysłu. W przemyśle metalowym i maszynowym stosowane są przede wszystkim systemy regulacyjne otwarte. Doskonałym przykładem są tu automatyczne linie (13) do produkcji bloków silnikowych w przemyśle samochodowym; cechuje je wielka zdolność produkcyjna przy minimalnej liczbie obsługi. Obróbka bloku (toczenie, wiercenie, frezowanie) odbywa się przy pomocy szeregu połączonych ze sobą samoczynnych obrabiarek; przedmiot poddawany obróbce jest automatycznie przesuwany konwejerem z jednego punktu obróbki do drugiego wzdłuż całej linii i również automatycznie ustawiany w odpowiedni sposób względem tnącego narzędzia obrabiarki.

Przykłady regulowania procesów technologicznych oparte na zastosowaniu systemów zamkniętych spotykamy przede wszystkim w energetyce (8) oraz w przemyśle: metalurgicznym (10), przetwórczo-naftowym (12) i chemicznym (11).

U nas w kraju możemy zanotować pewne osiągnięcia w energetyce oraz w przemyśle cukrowniczym. Ze względu na to, że proces produkcyjny w cukrowni obejmuje szeroki zakres procesów jednostkowych inżynierii chemicznej, spotykanych często i w przemyśle chemicznym, warto zapoznać się z tymi osiągnięciami (2—5). Polegają one na wprowadzeniu samoczynnej kontroli produkcji i samoczynnej regulacji pewnych tacji przerobowych w cukrowni (saturacja, filtracja, wyparka). Jako ciekawy eksperyment należy traktować próbę kontroli pracy cukrowni z odległości kilkudziesięciu kilometrów przy pomocy fal radiowych. Istotnym osiągnięciem było natomiast zastosowanie do pomiarów zdalnych na terenie fabryki centralnej tablicy kontrolno-sygnalizacyjnej, syst. inż. S. Śliwińskiego (2), która obejmuje kontrolę przerobu, temperatur i procesów technologicznych cukrowni. Wzrastające słupy świetlne na tablicy dają obraz przerobu planowanego oraz wykonanego. Sposób ten, jego działanie i zastosowanie jest przedmiotem doskonałego technicznego filmu krótkometrażowego.

IV. Automatyzacja w przemyśle chemicznym

Zagadnienie automatyzacji w przemyśle chemicznym jest znacznie bardziej skomplikowane zarówno ze względu na różnorodność jak i bardzo wielką zmienność warunków procesu. Przemysł chemiczny produkuje tysiące produktów, różniących się właściwościami fizycznymi i chemicznymi otrzymywanych z różnych surowców i zupełnie różnymi metodami. Ta niejednorodność, w porównaniu np. z przemysłem cukrowniczym czy energetycznym, stanowi oczywiście element utrudniający wprowadzenie automatyzacji. Z drugiej strony jednak warunki procesów takich, jak syntezy ciśnieniowe, przeróbka surowców łatwopalnych lub szkodliwych dla zdrowia itp. wprost nasuwają konieczność zastosowania tak pomiarów zdalnych jak i automatycznej regulacji produkcji.

Automatyzacja produkcji prowadzi do zmniejszenia ciężkiego wysiłku robotnika, pozwala kontrolować proces zdala od niebezpiecznych lub szkodliwych dla zdrowia stanowisk roboczych, posiada znaczenie gospodarcze nie tylko ze względu na zmniejszenie personelu obsługi maszyn czy reaktorów, lecz przede wszystkim dlatego, że lepsza kontrola zapewnia prawidłowy i równy bieg procesu. Ten ostatni moment wiąże się ze zmniejszeniem awaryjności produkcji i oszczędnością roboczogodzin i materiałów. Korzyści wynikające ze stosowania automatycznej regulacji procesów są znaczne. Łossijewskij (1) podaje przykładowo, że jej zastosowanie do procesu martenowskiego obniżyło zużycie paliwa o 10—20%, zużycie materiałów ognioodpornych o 5—10%, przy czym zdolność przerobu pieców wzrosła o 8—10%. Według Cerasimowa (8) zautomatyzowanie tylko jednego odcinka cyklu produkcyjnego w kotłowni (mianowicie wprowadzenie automatycznej regulacji spalania) daje 1—3% oszczędności na paliwie. Tenże autor stwierdza, że w wielu wypadkach uzyskane oszczędności na paliwie są znacznie wyższe i niekiedy sięgają (według literatury) 16%.

Brak jest podobnych cyfrowych danych dla przemysłu chemicznego, natomiast jeżeli chodzi o cukrownictwo, to wprowadzenie częściowej automatyki kontroli i ruchu pozwoliło skrócić o kilka dni okres kampanii, co stanowi znaczną oszczędność na surowcach, paliwie i płacy.

Należy jeszcze zauważyć, że pewne skomplikowane procesy produkcyjne zależne od wielu zmiennych lub bardzo wrażliwe na drobne odchylenia od optymalnych wartości parametrów nie mogą być kierowane ręcznie. W tym przypadku automatyczna regulacja warunkuje wręcz możliwości realizacji takich procesów.

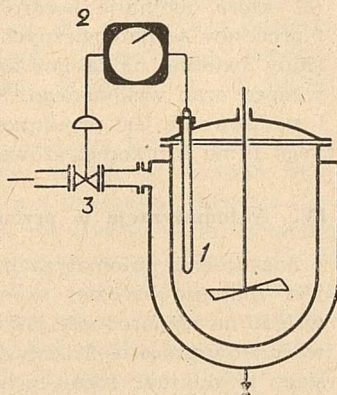
Automatyczna kontrola procesów technologicznych może być stosowana zarówno do procesów ciągłych jak i periodycznych.

Za najtrudniejszy do automatyzacji uważa się proces kombinowany periodycznie-ciągły. Rys. 4 przedstawia schemat układu do automatycznego regulowania temperatury w reaktorze periodycznego działania.

Rys. 4. Reaktor periodyczny z automatyczną regulacją temperatury.

1 — czujnik przyrządu pomiarowego, 2 — regulator.

3 — zawór regulujący dopływ pary grzejnej.



Z pobieżnego nawet przeglądu elementów automatycznej regulacji procesów wynika, że integralną ich częścią są przyrządy pomiarowo-kontrolne, ich sposób działania i zastosowania.

Jeżeli analizujemy postępy produkcji w przemyśle chemicznym w ostatnich dziesiątkach lat, to stwierdzamy, że automatyzacja procesów technologicznych jest kolejnym ogniwem pewnego szeregu rozwojowego. W swojej pierwotnej postaci kontrola produkcji odby-

wała się „na oko“, a wynik był zależny od subiektywnej umiejętności czy doświadczenia robotnika lub majstra. Dalszym etapem było wprowadzenie i nasylenie warsztatu w dostatecznym stopniu przyrządami pomiarowymi, jak manometr, termometr, przepływomierz itp. W miarę rozwoju przemysłu chemicznego powstało dążenie zastąpienia takich wizualnych przyrządów pomiarowych w węzłowych punktach procesu produkcyjnego przez aparaty samoczynnie notujące wartość parametru w każdej chwili. Przykładem tego może być np. wprowadzenie automatycznych przyrządów do analizy gazów pracujących cyklicznie lub w sposób ciągły. Dalszym, doskonalszym etapem jest sprzężenie przyrządu pomiarowego z organem regulującym w układ automatycznego regulatora samoczynnie regulującego warunki procesu. Przy tak zorganizowanej produkcji operator ma za zadanie doglądanie prawidłowego działania przyrządów regulujących. Wreszcie ostatnio są realizowane zespoły aparatów, w których praca człowieka jest zredukowana do minimum. Taka „pełna automatyzacja“ obejmuje samoczynną kontrolę i regulację parametrów procesu za pomocą przyrządów pomiarowo-kontrolnych i regulujących oraz samoczynne uruchamianie kolejnych operacji w sposób przewidziany w danym cyklu produkcyjnym.

Jakie są koszty wyposażenia fabryki chemicznej w samoczynne przyrządy kontrolne i przyrządy do automatycznej regulacji? Dość skąpe dane z literatury są następujące: przy projektowaniu nowej fabryki chemicznej ocenia się koszt instrumentów kontrolno-regulujących na ok. 10% kosztów inwestycyjnych (11). Według innych źródeł, przy niewielkiej aparaturze produkcyjnej koszt pełnej automatyzacji stanowi 10—15% ogólnego kosztu aparatury, z czego 7—10% przypada na przyrządy pomiarowe oraz ok. 3—5% na specjalne przyrządy regulujące (14). Dla porównania można zaznaczyć, że w energetyce koszt przyrządów do automatycznej kontroli pracy dużego kotła parowego stanowi ok. 1,5% ceny kotła, koszt zaś przyrządów do automatycznej regulacji — dalsze 1,5% ceny kotła.

Jeżeli chodzi o rodzaj przyrządów do automatycznej regulacji, to należy stwierdzić, że stosowane są zarówno regulatory elektryczne jak hydrauliczne czy pneumatyczne. Każdy z nich posiada pewne zalety jak też i wady w porównaniu z innymi. Wybór odpowiedniego sprzętu musi być oparty na znajomości charakterystyki zarówno procesu technologicznego jak i regulatora, jego sposobu działania i własności.

W ostatnich latach daje się zauważyć silny rozwój elektrycznych przyrządów regulujących, co związane jest z udoskonaleniem metod pomiarów wielkości nieelektrycznych przy pomocy metod elektrycznych. Jednakże w przemyśle chemicznym, podobnie jak w przemysłach przetwórczo-naftowym i energetycznym, najszerze zastosowanie znalazły i obecnie najczęściej stosowane są regulatory pneumatyczne (8,12).

Problem automatycznej regulacji procesów jest trudny i skomplikowany. U podstaw obliczania i projektowania automatycznych regulatorów leży znajomość matematyki, fizyki technicznej, telemetrii itd. Choć zadaniem technika czy inżyniera chemika jako użytkownika nie jest konstruowanie przyrządu, wydaje

się, że niezbędnym warunkiem właściwego wyboru i zastosowania sprzętu jest znajomość przemysłowych metod pomiarowo - kontrolnych. Znajomość ta jest na ogół niedostateczna. Wiąże się to ze sprawą szkolenia. Ostatnio poczyniono pewne postępy wprowadzając lub rozszerzając wykłady i ćwiczenia na wydziałach chemicznych wyższych uczelni z przemysłowych metod pomiarowych; rozpatruje się też pewne metody pomiarowe w związku z zagadnieniami inżynierii chemicznej. Proponuje się wprowadzenie nauczania automatyki i telemechaniki na wydziałach elektrycznych (6).

Zagadnienia automatyki winny być znane nie tylko chemikowi - ruchowcowi. W literaturze światowej coraz częściej spotykamy pogląd, że już projekt aparatury czy fabryki powinien przewidywać i uwzględniać możliwość automatycznej regulacji procesów. Wynika stąd, że i projektant w biurze konstrukcyjnym musi posiadać dostateczną znajomość elementów automatyki. Przy projektowaniu automatyzacji aparatury chemicznej wydaje się konieczna ścisła współpraca inżyniera chemika, mechanika i elektryka. Zadaniem chemika jest analiza procesu chemicznego, ustalenie tych parametrów, które zapewniają odpowiednią wydajność i jakość produktu i których optymalne wartości mają być utrzymane działaniem odpowiednich przyrządów regulujących.

Literatura

1. Łossiewski W. Osnovy awtomaticheskogo regulirovanija technologiczskich processow. Moskwa 1949.
2. Browkin J., Brodziak Cz. Przegl. Elektr. 28, 141 (1952).
3. Browkin J. Prace Gł. Inst. Przem. Rolnego i Spoż. 1, nr 1, 21 (1951).
4. Pietrzykowski T., Dębski S. Prace Gł. Inst. Przem. Rolnego i Spoż. 1, nr 1, 1 (1951).
5. Śliwiński S. Gaz. Cukrown. 49, (1947).
6. Jabłoński B., Przegl. Elektr. 28, 98 (1952);
7. Leśniewicz L. Przem. Chem. (31), 321 (1952);
8. Gerasimow S., Awtomaticheskoe regulirovanie kotielnych ustanowok. Moskwa 1950.
9. Gost 3925-47, 3926-47; Normblat — Entwurf DIN 19226, luty 1952;
10. Iwanow W. Sprawocznik po tieplowomu kontrolju i awtomatike w czornoj metalurgii. Moskwa 1951
11. Young A. Ind. Chem. 26, 147, 199, 243, 343, 419 (1950);
12. Anders W., Pantajew N. Awtomaticheskoe regulirovanie processow piererabotki niefti. Moskwa 1951;
13. Agriegatnyje stanki i awtomaticheskije linii. Maszynostrojenje. Moskwa 1950.
14. Brothman A., Ramani R. Chem. Eng. 56, 114, 115 (1949).

A. N. Niesmiejjanow

Sylwetka wielkiego uczonego i obywatela

J. Moszew

Bujny rozkwit nauki w Związku Radzieckim jest niewątpliwie wynikiem szczególniejszej opieki władz naczelnych socjalistycznego państwa, które troszczy się o losy i należyte warunki bytu intyucji powołanych do pielegnowania nauki, jak również o warunki pracy i bytu ludzi nauki.

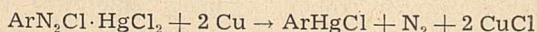
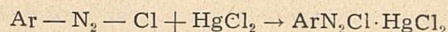
Na czołowe stanowiska kierowników instytucji naukowych wysuwa się znakomitych uczonych mogących się pochlubić bogatym dorobkiem naukowym, a równocześnie wielkimi zdolnościami organizacyjnymi. Do takich uczonych należał zmarły w r. 1950 prezydent Akademii Nauk ZSRR Wawilow i równie wysoki poziom naukowy reprezentuje następca Wawilowa na wspomnianym stanowisku Aleksander Niesmiejjanow.

Nas chemików interesuje osoba Niesmiejjanowa nie tylko z powodu jego pozycji w Akademii Nauk, ale również z tej przyczyny, że jest to jeden z najznakomitszych przedstawicieli chemii radzieckiej. Niesmiejjanow, urodzony w r. 1899, ukończył studia chemiczne w Uniwersytecie Moskiewskim i pozostał wiernym pracownikiem tego uniwersytetu najpierw na stanowisku asystenta, po czym kolejno — wykładowcy, profesora a wreszcie rektora.

Niesmiejjanow jest profesorem chemii organicznej, nie jest to jednak organik w zwykłym ujęciu tego słowa. Od pierwszych lat swych studiów badawczych poświęcił się Niesmiejjanow pracy nad związkami organometalicznymi i ten dział chemii rozbudował on szeroko. Ilość prac wykonanych i ilość problemów podjętych i rozwiązanych przez Niesmiejjanowa i jego współpracowników jest olbrzymia, nie da się jej

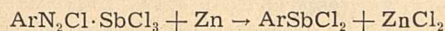
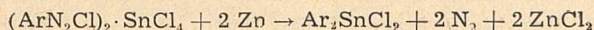
przeto należycie zobrazować w króciutkim referacie. Wydaje się jednak koniecznością przedstawienie choćby schematycznie kilku najważniejszych zdobyczy naukowych Niesmiejjanowa.

Pierwszą z nich jest odkrycie w r. 1929 metody syntezy aromatycznych związków organortęciowych, w której punktem wyjścia są sole dwuazoniowe. Te ostatnie przeprowadza się najpierw w sole podwójne z chlorkiem rtęciowym, które z kolei rozkłada się przez działanie sproszkowanej miedzi. Rozpad zachodzi wedle schematu:



Znaczenie tej, niezwykle prostej w wykonaniu, a odznaczającej się dobrą wydajnością, metody polega na możliwości ustalania z góry pozycji, w jakiej znajdzie się atom rtęci, zawsze bowiem wchodzi on na miejsce grupy dwuazowej. Dalszy walor metody Niesmiejjanowa to możliwość stosowania związków aromatycznych posiadających w pierścieniu różne grupy podstawne jak: NO_2 , SO_3H , COOH , Cl , Br , J . Dawne metody posługujące się najczęściej działaniem amalgamatu sodu dawały zwykle w tych warunkach produkt stanowiący mieszaninę różnych związków rtęciowych trudnych do rozdzielenia. W świetle powyższego można dostrzec uniwersalny charakter metody Niesmiejjanowa. Znalazła ona istotnie zastosowanie w syntezie najrozmaitszych pochodnych rtęciowych aromatycznych np. benzofenonu, trójfenylometanu, estrów kwasu benzoowego a także związków heterocyklicznych np. pirydyny.

W dalszych badaniach okazało się, że uniwersalność metody Niesmiejjanowa dotyczy nie tylko reakcji rtęciowania, ale obejmuje także syntezy aromatycznych pochodnych innych metali jak cyny, ołowiu, antymonu i bizmutu. Schemat syntezy przedstawia się analogicznie jak przy reakcji rtęciowania, np.:



Uzyskany tą drogą w pracowni Niesmiejjanowa olbrzymi materiał doświadczalny obejmuje nowe połączenia organometaliczne o różnym stopniu arylowania i różnych rodnikach arylowych związanych z atomami metalu. Nie da się w tej chwili dokładnie przewidzieć, jakim dalszym przeobrażeniom mogą ulegać uzyskane związki i jakie mogą znaleźć zastosowania bezpośrednie lub pośrednie w syntezie organicznej.

Do drugiego poważnego osiągnięcia naukowego doszedł Niesmiejjanow po zbadaniu wielkiej grupy połączeń addycyjnych acetylenu z prostymi solami metali np. HgCl_2 , SnCl_2 , TlCl_3 i in. Niektóre z takich połączeń, np. z HgCl_2 , poznano już dawniej, ale poglądy co do ich struktury były podzielone, w każdym zaś razie nie poparte dowodami. Toteż nie umiano podać w sposób pewny wzorów tego rodzaju połączeń. Niewątpliwie w związkach tych zauważono dwoistość ich charakteru chemicznego, dlatego jedni przyjmowali dla nich budowę zwykłych organometalicznych połączeń o normalnym wiązaniu między węglem a metalem. Wedle drugiego poglądu związki te należało uważać za kompleksy, w których cząsteczki acetylenu i soli metalicznej wiążą się za pomocą tzw. wartościowości ubocznych. Dopiero badania Niesmiejjanowa i jego szkoły rzuciły właściwe światło na omawiany typ połączeń. Udało się tego dokonać po uzyskaniu przez Niesmiejjanowa nowego i oryginalnego a przy tym bogatego materiału doświadczalnego. Badania na tym materiale pozwoliły w sposób rozstrzygający stwierdzić, że addukty acetylenu z solami metalicznymi są to połączenia organometaliczne tworzące się przez zwykłą addycję na obu węglach nienasyconych acetylenu. W wytworzonym związku etylenowym atom metalu np. rtęci jest związany normalnie homeopolarnie z węglem. Dowodzi tego istnienie względnie trwałych postaci izomerycznych o konfiguracji cis względnie trans oraz możliwość dokonywania różnych reakcji wymiany chlorowca przy atomie metalu, bez naruszenia konfiguracji cis względnie trans.

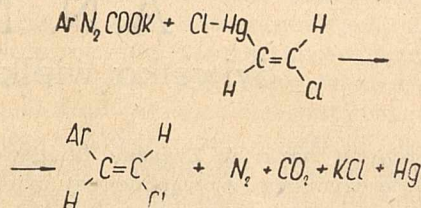
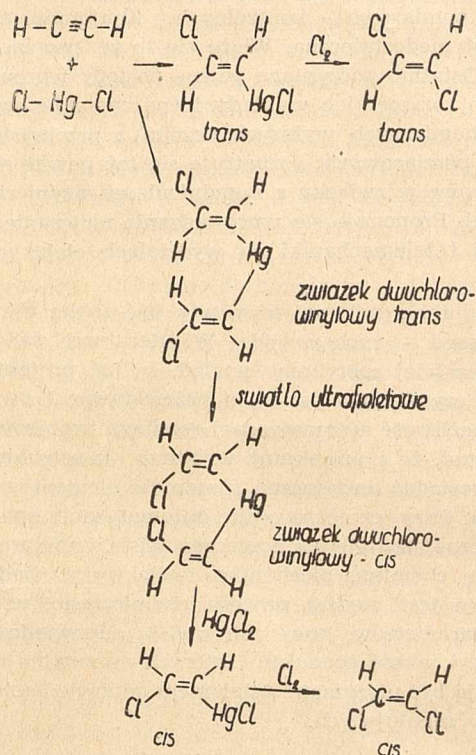
Schemat syntezy i przemian tak otrzymanych związków beta-winylo-rtęciowych przedstawia się jak podano na sąsiedniej szpalcie (schemat I)

Analogiczne związki innych metali, np. antymonu jakie otrzymał Niesmiejjanow wykazały w cechach chemicznych i w zdolności do przemian zupełne pokrewieństwo z odpowiednimi połączeniami rtęci.

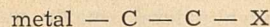
Związki winylo-rtęciowe dało się zastosować do syntez pewnych wiele obiecujących połączeń. Przez kondensację np. soli dwuazoniowych można przejść do pochodnych arylovinylowych o tejże samej konfiguracji przy wiązaniu etylenowym (schemat II).

Opisane pokrótce badania Niesmiejjanowa nad stereochemią związków winylo-rtęciowych wyjaśniły bez reszty, na podstawie pięknie i pomysłowo przeprowadzonych dowodów doświadczalnych, strukturę częste-

czkową owych połączeń. Dla wyjaśnienia dwoistości w ich zachowaniu się chemicznym podał również Nie-



smiejjanow oryginalną koncepcję. Przyjął on istnienie sprzężonych wiązań (tzw. sigma-konjugację) w łańcuchu złożonym z 2 atomów węgla związanym z jednej strony z elektrododatnim atomem metalu, z drugiej zaś z atomem elektroujemnym X (chlor lub tlen), według schematu:



w analogii do znanego sprzężenia wiązań podwójnych (pi-konjugacji) typu $\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$. Centrum reakcji w takim układzie sprzężonym może ulegać przesunięciu i stąd wynika dwoisty charakter omawianych połączeń.

Tego rodzaju rozważania nad solami winylo-metalicznymi zwróciły uwagę Niesmiejjanowa na zagadnienie bardziej ogólne, a mianowicie problem struktury metalicznych soli enolowych, u których przewidywał i udowodnił Niesmiejjanow podobne stosunki jak u związków winylo-metalicznych. Istotnie udało się uczonemu stwierdzić, że niektóre metaliczne pochodne tautomerycznych związków enolowych (enolany metaliczne) istnieją w postaci cis i trans, a więc posiadają ustabilizowaną strukturę cząsteczki, nie wykazując tautomerii ani jonowego charakteru. Dwoistość ich zachowania w przemianach chemicznych (tworzenie O-pochodnych względnie C-pochodnych) można by zatem tłumaczyć jedynie wpływem skonjugowanego systemu wiązań O-metal i $\text{C} = \text{C}$, analogicznie jak to przyjął Niesmiejjanow dla chlorowinylo-

związków. To daleko idące, a pewnymi dowodami doświadczalnymi wsparte, stanowisko Niesmiejanowa podważa dotychczasowe klasyczne a nawet i nowoczesne poglądy na strukturę metalicznych pochodnych związków tautomerycznych i ukazuje nam oblicze uczonego jako znakomitego i śmiałego teoretyka chemii organicznej.

W ogromnej ilości prac badawczych opublikowanych (pod 200 pozycji) figurują obok Niesmiejanowa nazwiska jego współpracowników jak Freidliny, Koczczkowska, Reutowa, Borysowa, Koczetkova, Sazanowej, Kana i wielu innych. Przyciągnęła ich wielka indywidualność Niesmiejanowa, uczonego hojnie rozsypującego wśród swych uczniów wspaniałe tematy prac naukowych. Wielu współpracowników Niesmiejanowa wykształciło się pod kierunkiem swego mistrza na samodzielnych pracowników nauki działających już w katedrach i zakładach wyższych uczelni.

Bogata twórczość naukowa Niesmiejanowa nie wyczerpuje całokształtu jego pracy obejmującej także dziedzinę naukowo-organizacyjną i społeczną. Niesmiejanow założył i zorganizował dwa wielkie laboratoria do badań nad związkami organometalicznymi. Jest autorem wielu prac omawiających rolę i zadania nauki radzieckiej. Cieszy się opinią doskonałego wykładowcy, który umie materiał naukowy na najwyższym poziomie podać, w prostych i jasnych słowach. Jest członkiem Światowej Rady Pokoju i przykładem swej pracy a równocześnie gorącym słowem uczonego

wzywa do walki o pokój, do którego tęsknią wszyscy ludzie na świecie.

Rząd Związku Radzieckiego uznał już wielokrotnie zasługi Niesmiejanowa jako wielkiego uczonego i obywatela udzielając mu nagrody Stalinowskiej I stopnia, nadając mu dwukrotnie order Lenina i powołując go na stanowisko rektora Uniwersytetu Moskiewskiego, a w r. 1951 na najwyższe stanowisko naukowe w ZSRR — prezydenta Akademii Nauk.

Wspomnieć należy, że świat naukowy polski ocenił zasługi Niesmiejanowa powołując go na członka honorowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

My tutaj w Krakowie mieliśmy przed 5 laty sposobność poznać z bliska tego znakomitego uczonego z okazji jego pobytu wraz z delegacją uczonych radzieckich na jubileuszu Polskiej Akademii Umiejętności. Uczony zwiedził nasze zakłady uniwersyteckie a zwłaszcza Zakład Chemii Organicznej U. J. prowadząc długie rozmowy nie tylko z zaawansowanymi chemikami, ale przede wszystkim ze studentami na sali ćwiczeń. Serdeczny i pełen życzliwości uśmiech Niesmiejanowa w czasie tych rozmów i dyskusji ze studentami wytworzył atmosferę jak najbardziej przyjacielską. Warto to podkreślić i choć w kilku słowach o tym wspominać właśnie dzisiaj, gdy zbieramy się w różnych instytucjach dla podkreślenia łączących oba państwa więzów kulturalnych, w imię prawdziwej i serdecznej przyjaźni polsko-radzieckiej.

Dwadzieścia lat postępu technicznego w przemyśle gumowym

A. Olszek

Wielka i szybka rozbudowa światowego przemysłu gumowego, wyrażająca się między innymi olbrzymim wzrostem konsumpcji kauczków (z 31 t w 1822 r. do 310.000 t w 1920 r., 682.900 t w 1931 r., 1.082.400 w 1937 r. i napewno znacznie powyżej 2.500.000 t w 1951 r.) była możliwa jedynie dzięki stałemu i zasadniczemu postępowi technicznemu we wszystkich podstawowych dla rozwoju tego przemysłu dziedzinach. Stałe badania surowców, ulepszanie maszyn, urządzeń i procesów technologicznych, mechanizacja produkcji i transportu wewnętrznego, doskonalenie własności gumy jako materiału konstrukcyjnego, rozwój metod badań, organizacji produkcji itp. stanowią główne czynniki tego postępu.

Zadaniem niniejszego artykułu jest przykładowe wskazanie w pierwszym rzędzie na te z najważniejszych osiągnięć ostatnich dwudziestu lat, które zrealizowane w skali produkcyjnej najwidoczniej uwypuklają dokonane, względnie wyraźnie zarysowane istotne zmiany stanu technicznego światowego przemysłu gumowego.

A. Surowce przemysłu gumowego

Ostatnie dwudziestolecie wybitnie wzbogaciło asortyment wszystkich grup surowców przemysłu gumowego. Umożliwia to produkcję gum o różnorodnych własnościach dla zaspokojenia nawet bardzo trudnych wymagań technicznych.

Kauczuki syntetyczne i masy plastyczne zbliżone do kauczuku produkowane w kilkunastu gatunkach na wielką skalę przemysłową w wysokim stopniu powiększyły możliwości stosowania gumy w dziedzinach niedostępnych dla gum z kauczuku naturalnego, np. gdy chodzi o odporność na działanie smarów, materiałów pędnych, niektórych rozpuszczalników organicznych, wyższych temperatur itp.

Pierwszymi państwami, które uruchomiły produkcję kauczków syntetycznych w skali wielkoprzemysłowej były Związek Radziecki w 1932 r. i Niemcy w 1936 r.

W Polsce w 1939 r. uruchomiona została produkcja butadienowego kauczuku syntetycznego z zastosowaniem polimeryzacji sodowej w Dębicy k/Tarnowa, z roczną zdolnością produkcyjną ok. 300 t.

Polska Ludowa w oparciu o osiągnięcia własne, a zwłaszcza na podstawie najnowocześniejszych metod radzieckich rozbudowuje krajową produkcję kauczuku syntetycznego dostosowaną pod względem wielkości i asortymentu do potrzeb szybko rozwijającego się krajowego przemysłu gumowego.

W 1950 r. światowa produkcja kauczków syntetycznych w tonach była rzędu 760.000, a kauczuku naturalnego-rzędu 1.850.000, w tymże roku konsumpcja kauczków syntetycznych dochodziła do 800.000, a naturalnego do 1.650.000 t.

W czasie ostatniej wojny światowej na 100 kg kauczuku, używano:

a) w Niemczech				
1942 r. — 21,6	kaucz. nat. i	78,4	kaucz. synt.	
1943 r. — 3,3	„ „ i	96,7	„ „	
b) w U. S. A.				
1945 r. — 13,2	„ „ i	79,8	„ „	
1944 r. — 20,2	„ „ i	86,8	„ „	

W skali światowej zużycie kauczuku syntetycznego w stosunku do kauczków naturalnego i syntetycznych razem wziętych wynosiło w 1950 r. około 32%, a w 1951 r. (szacując wg pierwszego półrocza) około 40%.

Z kauczków syntetycznych największą rolę odgrywają najpowszechniej stosowane do różnych celów kopolimery butadienu ze styrenem. W Niemczech w

1943 r. stanowiły one ok. 94% całkowitej produkcji kauczków syntetycznych.

Ostatnio coraz szerzej kopolimer ten jest wypierany przez tzw. „kautczuk zimny”. Jest to również kopolimer butadienu ze styrenem, jednak przygotowany w temperaturze od $+5^{\circ}\text{C}$ do 18°C lub niższej.

Własności kauczuku zimnego, jak np. wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, odporność na wielokrotne zginanie, na ścieranie, na działanie promieni słonecznych i starzenie oraz histereza są lepsze, niż odpowiednie własności GRS i zbliżają się do własności kauczuku naturalnego, któremu jednak ustępują zwłaszcza wskutek większej histerezy. Stosuje się go coraz powszechniej do produkcji opon, zwłaszcza profilowanych części bieżnika. Możliwości stosowania kauczków syntetycznych poszerza tzw. butylo-kautczuk będący kopolimerem izobutyleny z małymi ilościami butadienu. Z wyróżniających go własności należy przede wszystkim wymienić:

1) Dyfuzja gazów przez gumy z kauczuku naturalnego jest kilka razy większa (np. dla wodoru 10 do 12,5 razy), niż przez gumy z butylo-kautczuku.

2) Wytrzymałość na rozciąganie gum typu często kauczukowego z butylo-kautczuku, w odróżnieniu od bardzo małych wytrzymałości tych gum z innych kauczków syntetycznych, wynosi ok. 90%, a wydłużenie przy zerwaniu ok. 98% w stosunku do gum z naturalnego kauczuku.

3) Łatwość procesu technologicznego przy przeróbce butylokauczuku. Dlatego też jest on szeroko stosowany do produkcji dętek, tkanin balonowych, masek przeciwgazowych itp.

Z kauczków syntetycznych odpornych na działanie smarów i materiałów pędnych należy wymienić stosowane już w naszym przemyśle kopolimery butadienu z nityrem kwasu akrylowego i nie stosowany u nas dotychczas polimer chloroprenu.

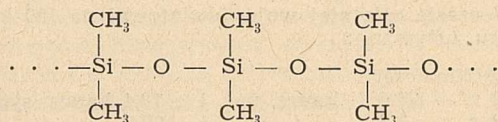
Do bardzo cennych własności tego ostatniego należą:

1. łatwa przeróbka technologiczna,
2. wytrzymałość na rozciąganie gum bez napęnlaczy wynosząca ok. 270—380 kg/cm² (wydłużenie przy zerwaniu — 800—1.000%),
3. niepalność,
4. odporność na działanie smarów, rozpuszczalników alifatycznych i kwasów.

Własności te pozwalają na cały szereg zastosowań niedostępnych dla gum z kauczuku naturalnego i innych kauczków syntetycznych.

Tioplasty, w naszym przemyśle występujące pod nazwami tiokoli i perdurenów, produkowane są w skali światowej w wielu dotąd nie wypróbowanych u nas gatunkach, o znacznie większej wytrzymałości, bardzo słabym zapachu itp., co znacznie zwiększa możliwości ich stosowania.

Szerokie perspektywy zastosowań mają tzw. „kautczuki krzemowe”, które pojawiły się w sprzedaży w r. 1944, o ogólnym wzorze $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2]_x$, w rozwinięciu:



Wykazują one szereg bardzo cennych własności, dzięki którym gumy z nich mogą być stosowane tam, gdzie nie można było stosować gum z kauczków organicznych.

Własności mechaniczne „kautczuków krzemowych” w temperaturze pokojowej, cokolwiek gorsze niż gum z kauczków organicznych, zmieniają się stosunkowo nieznacznie w bardzo szerokich granicach temperatur. Kautczuki te zachowują giętkość i elastyczność w temperaturach od ok. -60°C do $+260^{\circ}\text{C}$. Dlatego też

nadają się do długotrwałej pracy w temperaturze 150°C oraz do pracy w ciągu powyżej 1 miesiąca w 260°C , a przy niestającym działaniu tej temperatury i dłużej. Gумы zaś z kauczków organicznych po jednym dniu pracy w temperaturze 150°C stają się już łamliwe i kruche.

„Kautczuki krzemowe” są odporne na działanie czynników atmosferycznych, olejów mineralnych, zasad, słabych kwasów i niektórych rozpuszczalników organicznych oraz mają dobre własności dielektryczne. Spotyka się ostatnio również otrzymywanie dobrych i tanich gum (np. na protektory opon) z wysoko spolimerizowanych kauczków (dawniej nie używanych) przez niepraktykowane normalnie duże dodatki sadzy i oleju np. w stosunku 100:100:100.

Kautczuk naturalny

Podkreślić tu należy w pierwszym rzędzie osiągnięcia Związku Radzieckiego, który począwszy od 1931 r. na coraz większych terenach w różnych warunkach klimatycznych prowadzi na bardzo dużą skalę plantację roślin kauczukodajnych, z których w 1936 r. otrzymał ok. 50.000 ton kauczuku.

Są to głównie wieloletnie byliny, których korzenie zawierające największy procent kauczuku przetrzymują nawet ostre zimy. Najważniejsze z nich to kok-sagyz, tau-sagyz i krym-sagyz, jak również gwajola. Z 1 hektara rocznych lub dwuletnich korzeni kok-sagyzu otrzymuje się ok. 150 kg kauczuku.

Wprowadzono na plantacjach podział kauczków na gatunki znormalizowane o określonej jednolitej charakterystyce. Wyraża się ona przez określenie plastyczności metodą Mooneya oraz przez naprężenie przy 600% wydłużenia wulkanizatu otrzymanego w znornalizowanych warunkach.

Postęp techniczny w tej dziedzinie stanowi również produkcja kauczuku naturalnego uplastycznionego przez dodawanie do latexu odpowiednich środków peptyzujących oraz prace nad wyprodukowaniem kauczuku naturalnego o bardzo wysokim module i małej histerezie, co miałyby zasadnicze znaczenie dla oporniarstwa.

Regenerat pozostaje nadal jednym z najważniejszych surowców przemysłu gumowego. Zużycie jego w zależności od sytuacji techniczno-ekonomiczno-politycznej waha się w granicach od 22—65% w stosunku do kauczków. Nie osiągnięto jednak dotąd wyraźnej poprawy własności produkowanych w kilku gatunkach regeneratów. U nas w kraju rozbudowuje się wielką produkcję regeneratu w oparciu o najnowsze metody technologiczne.

Napełniacze produkowane w bardzo dużym asortymencie przez wyspecjalizowane przemysły mogą w znacznie wyższym stopniu, niż 20 lat temu, zaspokajać różnorodne techniczno-ekonomiczne potrzeby przemysłu gumowego. Najważniejszym napełniaczem jest nadal sadza. Sadzy istnieje jednak obecnie kilkanaście rodzajów, przeważnie granulowanych (skutkiem tego mało pyłących) o bardzo różnych własnościach, co umożliwia w każdym wypadku wybór odpowiedniejszej.

Średnica cząsteczek poszczególnych gatunków sadzy waha się w granicach od 25 do 120 m μ , przy czym ze stosowanych już u nas gatunków sadz Micronex posiada cząsteczki ok. 31, P-33 ok. 151, Thermax — ok. 430 itd. Własności gum o zawartości 45 kg różnych sadz na 100 kg kauczuku naturalnego — waha się w bardzo szerokich granicach np. według otrzymanych przeze mnie wyników:

- a) Twardość wg Schopper'a od 17° (dla niemieckiej sadzy L Russ T — doskonałej na skórgumę) do 65° (dla Thermaxu).
- b) Naprężenie przy 300% wydłużenia od 62,5 kg/cm² (dla Thermaxu) do 141,7 kg/cm² (dla niemieckiej sadzy L Russ T).
- c) Wytrzymałość na rozdzielanie dla naciętych kształtek wiosełkowych od 54,2 kg/cm² (dla Thermaxu) do 190 kg/cm² (dla niemieckiej sadzy VN500).

Na podkreślenie zasługują sadze przewodzące elektryczność i ciepło, wśród których praktyczne znaczenie mają sadze acetylenowe.

Coraz większe zastosowanie mają tak zwane sadze piecowe, będące produktami niepełnego spalania olejów. Na tej samej aparaturze uzyskuje się różne gatunki sadz od nieaktywnych do aktywnych. Polska bazuje swoją już istniejącą i rozbudowywaną w stosunku do potrzeb przemysłu gumowego produkcję sadzy aktywnej i półaktywnej na produktach destylacji węgla stosując przy tym najnowocześniejsze metody radzieckie.

Oprócz sadzy światowy przemysł gumowy ma do dyspozycji, na normalną skalę przemysłową, kilka gatunków (nie stosowanych u nas) tzw. „białych sadz”, wysoko aktywnych białych względnie jasnych napełniaczy nieorganicznych. Umożliwiają one otrzymywanie białych i jasnych wysokogatunkowych gum również z kauczuków syntetycznych.

Są to wyprodukowane specjalnymi metodami krzemionki, krzemiany wapnia, krzemiany glinu, kredy, kaoliny itp.

Interesujące jest również stosowanie jako napełniaczy wysoko spolimeryzowanych żywic, głównie styrenowych. Najważniejsze ich własności to działanie wzmacniające, działanie uplastyczniające, wysoka łatwość w mieszaniu, wzmacniające własności izolacyjne.

Są one granulowane, białe, bezwonne i nietoksyczne, zastępują częściowo kauczuk.

Spolimeryzowane żywice stosowane są głównie w skórgumie, podłogach gumowych, sztucznej skórze na bazie gumowej, skrzynkach akumulatorowych, kablach elektrycznych itp.

Bardzo ciekawe są prace nad stosowaniem jako napełniacza ligniny będącej produktem odpadowym przemysłu papierniczego. Pozytywne wyniki otrzymano przez dodawanie roztworów ligniny do latexu przed jego koagulacją. Badania są jeszcze w stadium eksperymentalnym.

Bezpośrednie wzmacnianie kuczuku w latexie żywicami głównie rezorcynowo-formalinowymi umożliwia stosowanie latexu do opon, pasów, węży o wysokich właściwościach. Ponieważ zagadnienie jasnych napełniaczy było już omówione w „Przemysle Chemicznym”, nie będę go tu szerzej omawiał.

Uplastycznicze i zmiekczacze dla przemysłu gumowego i przemysłu mas plastycznych produkowane w ok. 400 rodzajach — zaspakajają różnorodne wymagania procesów technologicznych i dają gumy o pożądaných własnościach. Światowy przemysł gumowy dysponuje np.:

- dla gum odpornych na działanie smarów i materiałów pędnych — uplastycznierzami i zmiekczacami nierozpuszczalnymi w tych materiałach,
- dla poprawienia adhezji mieszanek z kuczuków syntetycznych — uplastycznierzami i zmiekczacami poprawiającymi tę adhezję,
- dla gum odpornych na niskie temperatury — uplastycznierzami i zmiekczacami nie twardniejącymi w tych temperaturach itp.

W charakterze uplastycznierzów dla gum stosuje się obecnie szereg związków syntetycznych np. trójkrezylofosforan, nisko spolimeryzowane butadieny, trójfenylofosforan, dwufenyloeter i cały szereg cennych uplastycznierzów i zmiekczaców pod różnymi nazwami handlowymi o nieujawnionym składzie chemicznym.

Bardzo daleko idące możliwości poprawienia procesów uplastyczniania kuczuków i regeneracji zapowiadają coraz szerzej wprowadzane środki peptyzujące. Są to różnego rodzaju związki organiczne przede wszystkim aromatyczne merkaptany.

Skracają one czas uplastyczniania kuczuków, zmniejszają zużycie energii elektrycznej i robocizny. Zarysowują możliwość regeneracji w temperaturach poniżej 100°C w ciągu kilkunastu minut, co umożliwiłoby prowadzenie regeneracji sposobem ciągłym z

wielką wydajnością przy niekosztownych urządzeniach.

Światowy przemysł gumowy w ostatnim dwudziestolecu wzbogacił również poważnie asortyment pozostałych grup surowców gumy jak np. przyspieszaczy wulkanizacji, środków przeciw starzeniu, opóźniaczy wulkanizacji, barwników organicznych i nieorganicznych pigmentów, środków poprawiających adhezję mieszanek z kuczuków syntetycznych itp.

Środki chemiczne do łączenia gumy z metalami

Asortyment tych środków został w ostatnim dwudziestolecu wybitnie wzbogacony, dzięki czemu części gumowo-metalowe mogą być stosowane w bardzo trudnych i odpowiedzialnych warunkach pracy. Zagadnienie to jednak było już szczegółowo omawiane w „Przemysle Chemicznym”.

Surowce wyrobów gumowych

Dzięki postępowi technicznemu bawełna w tkaninach technicznych dla przemysłu gumowego zastępowana jest w coraz większym zakresie przez jedwab sztuczny. — Np. w czasie ostatniej wojny światowej Niemcy używali prawie wyłącznie jedwabiu sztucznego do produkcji pasów pędnych, taśm transportowych, węży itp.

Coraz szersze zastosowanie w oponiarstwie i artykułach technicznych zamiast kordów i nici bawełnianych lub jedwabnych znajdują cienkie druty stalowe, np.

- do ciężkich opon autobusowych, do opon pracujących w bardzo ciężkich warunkach np. narażonych na przecięcia (w kamieniołomach, na koparkach itp),
- do pasów klinowych,
- do węży wysokociśnieniowych, np. do hamulców samochodowych,
- do węży na parę.

Coraz szerzej stosuje się siatki stalowe zamiast tkanin bawełnianych lub jedwabnych do taśm transporterowych.

Wprowadzenie kordów nylonowych do produkcji opon nastręcza dotychczas poważne trudności, głównie skutkiem nadmiernego ich wydłużania się i małej przyćności do mieszanek gumowych.

Ostatnie jednak patenty mówią o opanowaniu powyższych trudności.

B. Procesy technologiczne oraz maszyny i urządzenia produkcyjne

Z osiągnięć postępu technicznego ostatniego dwudziestolecia w powyższej dziedzinie na specjalną uwagę zasługują:

1) Coraz dalej idące wypieranie walcerek mieszanek przez mieszarki zamknięte. Obecnie w skali światowej powyżej 85% wszystkich kuczuków zużywanych na mieszanki przerabia się w mieszarkach zamkniętych. Istnieje tendencja do przechodzenia na mieszarki zamknięte o większej szybkości rotorów i stosowanie wyższych temperatur przy uplastycznianiu kuczuków.

2) Urządzenia do rozdratniania kuczuków i przedmieszek na drobne kawałki np. rzędu 1 cm³. Ułatwiają one znakomicie mechanizację, dostarczanie i dozowanie kuczuku na mieszarkę zamkniętą.

3) Wytłaczarki specjalnej konstrukcji o dłuższej komorze i odpowiednim ślimaku spełniające jednocześnie rolę walcerek podgrzewczych i wytłaczarek.

4) Połączenie w jednej maszynie filtracji mieszanek i wytłaczarki.

5) Szybkoobrotowe kalandry o szybkości obwodowej 40 m/minutę, a nawet dochodzące do 80 m/min, wyposażone w specjalne przyrządy do automatycznego regulowania i mierzenia grubości ciągnionych płyt.

6) Daleko posunięte wyspecjalizowanie maszyn automatycznie wykonujących cały szereg czynności, które są możliwe do stosowania dzięki olbrzymiemu

zapotrzebowaniu poszczególnych wyrobów gumowych jednakowej wielkości i charakterystyki np.:

a) automaty do budowy opon dla samochodów osobowych wykonujące ok. 30 czynności automatycznie o bardzo dużych wydajnościach,

b) prasy - formy do wulkanizacji poszczególnych wyrobów gumowych,

c) zmechanizowanie obcinania wylewów,

d) specjalne maszyny do budowy konfekcji poszczególnych wyrobów gumowych itp.

7) Ciągły sposób frykcionowania i kalandrowania przy dużych szybkościach kalandrów.

8) W produkcji opon:

a) Podkreślone już wyżej stosowanie zamiast kordów bawlnianych w przeważającej mierze kordów z jedwabiu sztucznego impregnowanego, np. mieszanki latexowo-hemoglobinowe, latexowo-rezorcynowe itp. Również podane już wyżej stosowanie zamiast kordów - drutów stalowych.

b) W przeważającej mierze stosowanie kordów bez wątków, wprost ze szpulu.

c) Wykonywanie bieżnika z dwóch warstw różnych mieszanek przy dużej szybkości wytłaczania.

d) Jako największe osiągnięcie ostatniego dwudziestolecia w technologii oponiarstwa wymieniana jest prasa wulkanizacyjna tzw. Bag-O-Matia, w której jednocześnie odbywa się wstępne kształtowanie opony (ekspandowanie). Daje ona oszczędności czasu, siły i pary,

e) Interesujące są również prace nad udoskonaleniem jakości opon i dętek z kauczuku naturalnego. Dążenie do poprawy utrzymywania ciśnienia przez dętki z kauczuku naturalnego wywołane przez konkurencję butylokauczuku, który jak to już wyżej podaliśmy wykazuje kilka razy większą odporność na dyfuzję gazów.

Pracuje się nad zwiększeniem odporności bieżnika na zużycie przez produkcję bieżników z latexu wzmocnionego, z którego guma wykazuje nieosiągalne dla gum z kauczuku suchego własności, np. wytrzymałość na rozciąganie ok. 500 kg/cm².

Prowadzone są badania nad zmniejszeniem rozgrzewania się osnowy opon, zwłaszcza dużych wymiarów przy dużej szybkości - przez zastosowanie do mieszanek osnowy - kauczuków naturalnych o specjalnie wysokim module i małej histerezie.

9) W produkcji wyrobów gumowych technicznych postęp techniczny zaznaczył się specjalnie w następujących zagadnieniach:

a) Produkuje się węże z przekładkami z plecionki bez używania rdzenia metalowego, wulkanizuje w płaszczu cłownym. Stosuje się przy tym nowoczesne opłatarki dające różnego rodzaju opłaty.

b) Coraz szersze wprowadzanie przy produkcji wyrobów formowych pras wulkanizacyjnych dźwigniowo-kolanowych dających zwiększone naciski jednostkowe.

c) Daleko posunięte zastąpienie przy produkcji wyrobów wytłaczanych pudrowania suchego przez pudrowanie mokre, np. roztworem mydła lub papką ze stearynianu cynku.

d) Taśma izolacyjna produkowana na drodze frykcionowania a nie powlekania.

e) Stosowanie w coraz szerszym zakresie prądów szybkozmiennych do wulkanizacji wyrobów gumowych grubościennych, co pozwala na ich szybką i jednolitą wulkanizację.

f) Produkcja wyrobów gumowych formowych poprzez wtlaczanie mieszanek gumowych do form.

g) Produkcja wyrobów gumowych przez ich kształtowanie w formie pod ciśnieniem. Specjalnie duże osiągnięcia ma na tym polu Związek Radziecki.

10) Technologia regeneratu jest w tej chwili na przełomie wobec nowych możliwości radykalnie zmieniających jej dotychczasowy stan.

Na czoło tych interesujących nowych możliwości wybijają się:

A. Omówiona już schematycznie wyżej metoda z użyciem środków peptyzujących.

B. Metoda mechaniczna na specjalnie wzmocnionych mieszarkach zamkniętych lub specjalnie zbudowanych mocnych wylaczarkach. Metoda ta nadaje się do wszystkich rodzajów odpadków:

a) z kauczuków: naturalnego, syntetycznego i mieszanych,

b) bez włókien i z włóknami.

Ma ona olbrzymią wydajność, np. Bambury N. 11 o ładowności 250 kg całych opon daje 1000-1500 kg regeneratu na godzinę.

11) Na specjalną uwagę zasługuje bardzo szybki wzrost stosowaniu latexu do produkcji wielu wyrobów. Dzięki temu obserwujemy wzrost eksportu kauczuku w latexie z 3.774 t. w 1922 r. na 105.000 w 1950 r.

Ze względu na możliwość wyeliminowania przy stosowaniu latexu bardzo kosztownych maszyn zużywających wielkie ilości energii, jak np. walcarki, kalandry itp. oraz na uzyskiwanie wulkanizatów o znacznie lepszych własnościach, latex będzie niewątpliwie coraz bardziej wypierał kauczuk suchy. Jego główne obecne zastosowanie w przemyśle gumowym to wyroby cienkościennie maczane, gumy i ebonity porowate, gumowanie tkanin itp.

Ostatnie jednak osiągnięcia wskazują, że będzie on stosowany również do wyrobów grubościennych, jak np. do wspomnianego już wyżej bieżnika opon.

Również poważny postęp techniczny jak w omówionych dziedzinach jest do zanotowania we wszystkich dziedzinach pozostałych decydujących o rozwoju przemysłu gumowego, jak np. znajdowanie dla gumy coraz to nowych zastosowań, ulepszanie metod badań, ulepszanie własności gumy jako materiału konstrukcyjnego, udoskonalona aparatura pomiarowo-kontrolna itp.

Ze względu na ograniczoną objętość artykułu, pragnę tutaj przykładowo podkreślić:

1) Olbrzymie znaczenie techniczne wyrobów gumowo-metalowych stosowanych na bardzo szeroką skalę jako amortyzatory drgań zawieszenia i połączenia elastyczne. Dla wyłącznej produkcji tych wyrobów powstają nowe fabryki o dużych sztabach fachowców z różnych specjalności.

2) Szerokie stosowanie gumy i ebonitu w aparaturze chemicznej jako środków antykorozyjnych.

3) Bardzo szerokie stosowanie gumy porowatej na siedzenia i oparcia w samochodach, kolejnictwie, meblarstwie, na materace, wyłożenia zabezpieczające w samochodach itp.

4) Stosowanie opon w wagonach kolejowych, wozach i maszynach rolniczych itp.

Produkcja naszego przemysłu gumowego w r. 1951 była 1½ raza, a w r. 1955 - będzie 3½ raza większa niż w r. 1949.

Na tle wyżej podkreślonego postępu światowego, a zwłaszcza wobec tak wielkiego rozwoju polskiego przemysłu gumowego, zarysowuje się szereg problemów, które były już omawiane przez autora na łamach tego czasopisma w r. 1950.

Dla ich rozwiązywania nasz przemysł gumowy rozbudowuje konieczne instytucje, a mianowicie Instytut Przemysłu Gumowego i Biuro Projektów Przemysłu Gumowego z działem studiów i pićnem konstrukcyjnym, a przy tej rozbudowie i daleko idącej modernizacji stosuje najnowsze wypróbowane praktycznie metody technologiczne.

Osiągnięcia światowego przemysłu chemicznego

E. Trepka

Sprawa surowców kształtuje się swoiście w różnych krajach, nie przestając być jednak węzłowym zagadnieniem przemysłu chemicznego ujmowanego w skali światowej. Coraz więcej surowców przechodzi do kategorii „deficytowych“, coraz większego znaczenia dla każdego kraju nabiera posiadanie własnych złóż niezbędnych rud i minerałów.

Na tle szczupłości dostaw różnorodnych surowców szczególne trudności występują w zakresie zaopatrzenia przemysłu chemicznego w siarkę. Pokłady siarki w USA będące głównym źródłem tego surowca są eksploatowane bardzo intensywnie i zapewne wyczerpią się w ciągu najbliższych 15—20 lat. Złóża sycylijskie są mało zasobne; dają siarkę droższą, a jednocześnie mniej czystą niż amerykańska. Pokłady w innych krajach mają raczej lokalny charakter. Z każdym rokiem potęguje się rozpiętość między podażą a zapotrzebowaniem siarki.

Dzięki jednak wielostronnym badaniom i wysiłkom technicznym — kryzys siarkowy będzie zapewne pokonany, a to zarówno przez wyzyskanie siarki pochodzącej z różnych źródeł, jak przez zastąpienie siarki innymi surowcami w szeregu procesów chemicznych.

Od dawna poważnym źródłem siarki, głównie zaś dwutlenku siarkowego są siarczki metali: cynku, ołowiu, miedzi prażone w celach hutniczych. Wprowadzenie nowych sposobów prażenia rud siarczkowych, a zwłaszcza zastosowanie pieców zawieszonych do blendy cynkowej, pozwala osiągnąć większą wydajność siarki i jednocześnie wyższy stopień czystości otrzymywanych tlenków metali.

Na coraz większą skalę stosowane jest uzyskiwanie siarki, względnie jej związków, z „kwaśnych“ (zawierających H_2S) gazów ziemnych. Siarka bywa także uzyskiwana w rafineriach ropy naftowej, w zakładach krakujących ropę i przerabiających gazowe produkty krakowania. W przemyśle naftowym zmierzającym do wytwarzania czystych produktów od dawna stosowane były operacje choćby częściowego usuwania siarki. Jednak odzyskiwanie siarki stanowi dalszy etap przerobu wymagający złożonej aparatury i poważnych nakładów.

Pochłanianie siarki z gazu świetlnego, koksowniczego, gazów do syntezy itd. praktykowane jest od dawna. Bardzo znacznym źródłem siarki mogłyby być gazy powstające w dużych instalacjach spalających węgiel (centrale energetyczne, piece przemysłowe itp.). Jednakże konieczność przerabiania olbrzymich ilości gazów stanowi istotną przeszkodę w rychłym zrealizowaniu tego postulatu.

Przetłaczanie powietrza przez roztopioną szlakę wielkopieczową (do której ewentualnie dodany jest zmieszany anhydryt) pozwala otrzymywać pewne ilości dwutlenku siarki.

Pod wpływem konieczności fabryki kwasu siarkowego (i siarczanów) stosują w coraz większym stopniu piryty zamiast siarki. Poszukiwania pokładów nie tylko siarki, lecz i siarkowych minerałów, doprowadziły do odkrycia w Rumunii bogatych złóż pirytowych.

Przerób siarczanów na kwas siarkowy, siarczan amonu lub siarkę prowadzony już w szeregu fabryk kryje w sobie dalsze wielkie możliwości. Metody przerobu stopniowo ulegają ewolucji i doskonaleniu. Najwięcej interesujące są metody wykorzystujące anhydryt i kizeryt. Praktyka szeregu fabryk wykazuje, że dobrze opracowana metoda wytwarzania kwasu siarkowego (i cementu) z gipsu może pod względem rentowności konkurować z metodą opartą na spalaniu pirytów. Ważnymi czynnikami są: staranne zmielenie surowców na sucho i odpowiedni stosunek pomiędzy gipsem a koksem.

Fabrykacja kwasu siarkowego z kizerytu opiera się na reakcji: $2MgSO_4 + C \rightarrow 2MgO + CO_2 + 2SO_2$, dając więc tlenek magnezu jako produkt uboczny. Należy stosować kizeryt kalcynowany oraz półkoks, względnie miał koksowy. Rozkładu siarczanu magnezu można dokonywać w zwykłych mechanicznych piecach do spalania pirytu.

Poczynione zostały dalsze postępy w zastosowaniu procesów regeneracji kwasu siarkowego stosowanego w przemyśle metalowym i naftowym.

Znaczne ilości siarki zużywane są do wyrobu siarczku węgla. Podjęte zostały próby przemysłowe wytwarzania siarczku węgla bezpośrednio z gazu ziemnego zawierającego H_2S . Niepełne spalanie siarkowodoru daje siarkę, która reaguje z metalem, w myśl schematu:



Największe ilości kwasu siarkowego zużywane są do produkcji nawozów sztucznych, zwłaszcza superfosfatu. Poważne wyniki osiągnięte zostały w kierunku wytwarzania nawozów fosforowych bez użycia kwasu siarkowego. W zależności od miejscowych warunków stosowane są różne metody techniczne, jak np. zastępowanie kwasu siarkowego w fabrykacji superfosfatów całkowicie lub częściowo przez kwas azotowy. Największe postępy osiągnięte zostały w tzw. metodach ogniowych stosujących stapianie apatytów z sodą, siarczanem sodu, siarczanem potasu, siarczanem magnezu; z krzemianami lub z krzemionką w obecności pary wodnej. Istnieją też patenty zalecające ogrzewanie apatytu w piecu obrotowym celem defluoryzacji lub ogrzewanie w piecu elektrycznym z krzemianem magnezu. Najwięcej obiecujące rezultaty daje stapianie z siarczanem magnezu.

Dla rolnictwa — donioślejszym niż nowe nawozy osiągnięciem — może stać się wyprodukowanie syntetycznych środków polepszających fizyczną strukturę gleby. Gdyby wszystkie rzekome własności tych nowych środków odpowiadały rzeczywistości, można by mówić o zapoczątkowaniu nowej ery w rolnictwie. Spośród licznych produktów wypuszczonych na rynek najwięcej pisano o Krilium i Merloan.

Krilium jest rozpuszczalną w wodzie żywicą syntetyczną (solą sodową hydrolizowanego poliakrylonitrylu) o ciężarze cząsteczkowym około 50.000. Ma być podobno polielektrolitem z przewagą ładunku ujemnego. Polianiony są zapewne adsorbowane w glebie przez cząsteczki gliny; tworzą się grudki pożądanej wiel-

kości, a w rezultacie powstaje porowata struktura, która w dostatecznej mierze przepuszcza wodę dopuszczając powietrze i umożliwiając korzonkom roślin pobieranie pożywienia.

Merloan jest połączeniem octanu winylu z kwasem maleinowym, a więc związkami zawierającymi grupy karboksylowe, częściowo bodaj w postaci soli wapniowej.

Produkty wymienione mają szczególnie korzystnie działać na gleby zapuszczone, gliniaste lub zamulone zastępując substancje typu polisacharydów lub poliuronoidów powstające w glebie z nawozów naturalnych lub kompostów. Te substancje są rozkładane przez bakterie, gdy natomiast środki typu Kriilium są odporne na wpływ bakterii.

Do poprawy struktury gleby wystarcza rozsianie niewielkich ilości wspomnianych środków na jednym hektarze. Ze względu jednakże na wysoką cenę Kriilium i pokrewnych produktów — będą one (przynajmniej w najbliższym czasie) stosowane głównie w ogrodnictwie.

W metalurgii dokonano znacznych postępów umożliwiających korzystanie z rud ubogich. Istotnym osiągnięciem w tej dziedzinie jest metoda ługowania rud amoniakiem pod dosyć wysokim ciśnieniem. Tym sposobem można otrzymać metale bardzo obecnie poszukiwane na rynku światowym: nikiel, kobalt, miedź, mangan.

Znamiennym zjawiskiem jest wprowadzanie do techniki mniej znanych lub zgoła rzadkich metali do spełniania coraz rozleglejszych zadań.

Tytan znajduje dość szerokie zastosowanie przemysłowe i szczególnie ceniony jest w przypadkach, gdy pożądane jest połączenie wysokiej odporności mechanicznej metalu z niezbyt wielkim (w porównaniu z żelazem) ciężarem właściwym. Opracowana nowa metoda otrzymywania tytanu różni się od metod konwencjonalnych: sproszkowana ruda żelazna zawierająca Ti jest redukowana w piecu elektrycznym; Ti przechodzi do szlaki podlegającej następnie chlorowaniu; powstaje $TiCl_4$, który po wydzieleniu i zredukowaniu metalicznym magnezem daje tytan.

Liczne „rzadkie” pierwiastki tracą właściwie prawo do takiego określenia, gdyż ich produkcja i zastosowanie wzrosły w ostatnich czasach bardzo znacznie. Do użytku przemysłowego weszły: tor, cer, lantan, german, cyrkon, ren i gal. Zastosowanie ich jest rozległe: stopy, szkła optyczne, powłoki świecące, odczynniki specjalne, znaczone pierwiastki, składniki „węgli” lamp łukowych. Najważniejsze zastosowania: aparatura elektrotechniki i katalizatory dla różnych reakcji, zwłaszcza dla krakowania ropy naftowej.

Dawniej pierwiastki wymienione odznaczały się wysoką ceną. Od czasu jednak gdy opracowano nową metodę produkcji, polegającą na redukowaniu chlorków za pomocą metalicznego wapnia (względnie magnezu lub glinu), ceny stały się znacznie dostępnejsze.

Cyrkon (ceniony ze względu na moc, ciągliwość i odporność na korozję) nabiera szczególnie cennych właściwości (i może być wówczas stosowany w elektronice), gdy jest pozbawiony stale towarzyszącego mu hafnu; rozdzielanie tych pierwiastków nie jest zadaniem łatwym.

Jednym z czynników postępu metalurgii jest niewątpliwie korzystanie z wielostronnego dorobku chemii fizycznej.

Amoniak syntetyczny wytwarzany jest w ogromnych ilościach wg od dawna ustalonych metod. Wyższa wydajność osiągana jest dzięki stosowaniu bardzo czystych substancji kontaktowych oraz starannemu oczyszczaniu gazów przeznaczonych do syntezy od związków zatrujących kontakty. Wzrasta użycie gazów ziemnych jako surowca do otrzymywania wodoru.

Postulat bezpośredniego utleniania azotu powietrznego do kwasu azotowego jest przedmiotem specjalnego zainteresowania. Jak wiadomo, około r. 1922 zaniechano produkcji HNO_3 w płomieniu łuku elektrycznego, gdyż nawet w krajach rozporządzających wyjątkowo taną energią metoda ta była nieopłacalna. Liczne pomysły, oparte na stosowaniu prądu elektrycznego, nie przyniosły zadowalających rozwiązań. Obecnie podawane są wiadomości o nowej metodzie, która rzekomo jest już stosowana przemysłowo na niezbyt wielką skalę. Reakcja utleniania azotu powietrznego odbywa się w piecu ogrzewanym gazem w temperaturze $2.100-2.300^{\circ}C$. Piec zaopatrzony jest w dwie warstwy MgO (w postaci kamyków). Powietrze wchodząc do pieca przenika pierwszą warstwę MgO , zostaje przy tym podgrzane, następnie styka się z palącym gazem; w tych warunkach następuje utlenienie azotu. Powstająca mieszanka o zawartości 2—3% NO przenika drugą warstwę MgO , zostaje gwałtownie ochłodzona, dzięki czemu unika się dysocjacji tlenku azotu. Ochłodzona mieszanka po opuszczeniu pieca przetłaczana jest przez warstwę krzemionki aktywowanej, gdzie NO ulega pochłonięciu i jednocześnie utlenieniu do NO_2 .

Kierunek przepływu powietrza przez piec ulega ciągłym zmianom: kolejno każda warstwa MgO odgrywa rolę podgrzewacza, względnie urządzenia chłodzącego.

Wzrasta przemysłowa doniosłość tlenu gazowego. Jednym z zastosowań jest częściowe utlenianie gazu ziemnego (metanu) w celu otrzymania mieszanki $CO + H_2$. Wprawdzie ten sam rezultat można osiągnąć działając na metan parą wodną, jednakże ta ostatnia reakcja jest endotermiczna i wymaga doprowadzenia znacznych ilości ciepła do konwertora. Reakcja z tlenem wywiązuje energię cieplną, która może być celowo wyzyskana. Zasilanie generatorów wytwarzających gazy przemysłowe tlenem (zamiast powietrzem) umożliwia usprawnienie procesów gazyfikacyjnych, nadawanie im ciągłości, produkowanie gazów bardziej wartościowych.

Skroplony ozon bywa niekiedy używany jako energetyczny środek utleniający, np. w jednym z etapów produkcji kortizonu albo w procesie utleniania kwasu olejowego celem otrzymania kwasów: azelainowego i pelargonowego.

Procesy upłynniania węgla zarówno metodą uwodorniania, jak różnymi odmianami metody Fischera-Tropscha są realizowane w licznych krajach, głównie — choć nie wyłącznie — w tych, które nie rozporządzają własną ropą naftową. Procesy wspomniane podlegają stałemu doskonaleniu technologicznemu. Postęp zaznacza się wprowadzaniem nowych urządzeń i aparatów, przeważnie jednak polega na używaniu coraz więcej wydajnych, a jednocześnie tańszych katalizatorów.

W metodach opartych na uwodornianiu poważną pozycję kosztów produkcji stanowi wódór. Niektóre patenty zalecają stosowanie zamiast wodoru taniej

uzyskiwanych gazów przemysłowych zawierających H_2 , albo pary pod wysokim ciśnieniem w temperaturze około $300^\circ C$.

Uwodornianie pod wysokim ciśnieniem pozwala otrzymywać benzynę nie tylko z węgla, lecz również z ciężkich olejów i odpadków pochodzących z rafinerii naftowych.

W ostatnich czasach zaznaczyła się tendencja stosowania procesu uwodorniania węgla w celu produkcji związków aromatycznych (jako surowców przemysłu organicznego) bez wytwarzania paliw płynnych.

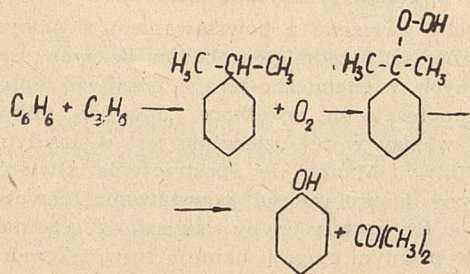
W przemyśle naftowym rozpowszechniają się fizyczne metody rozdzielania i oczyszczania odrębnych frakcji. Tak więc asfalt naftowy jest ekstrahowany ciekłym propanem pod ciśnieniem 30 kg/cm^2 ; parafina — ketonem etylo-metylowym; oleje smarowe są rafinowane przez obrabianie selektywnym rozpuszczalnikiem — furfurolem.

Synteza organiczna rozwija się nieprzerwanie w oparciu o liczne źródła surowców pochodzących z węgla, ropy naftowej, gazów ziemnych i przemysłowych, acetyleny itd. Zobrazowanie całokształtu postępu w tej przodującej dziedzinie przemysłu chemicznego przekroczyłoby ramy niniejszego opracowania: można jedynie zaznaczyć ogólne tendencje i podać donioślejsze osiągnięcia.

Petrochemia zyskuje na znaczeniu, czego dowodem jest zakładanie fabryk chemicznych stosujących ropę jako surowiec w krajach nie posiadających własnych źródeł ropy. W ZSRR dokonano znakomitych osiągnięć na polu chemizacji przemysłu naftowego; znalazło to odbicie w całym radzieckim organicznym przemyśle chemicznym.

Elektroliza przemysłowa nie osiągnęła na ogół większej doniosłości w produkcji związków organicznych, można jednakże zanotować w tym kierunku dość wydane postępy. Wytwarzanie mannitu i sorbitu z glukozy drogą redukcji elektrolitycznej nie jest już nowością, gdyż od szeregu lat przyjęło się w praktyce przemysłowej. Postępem technicznym jest metoda elektrolitycznego redukowania nitrobenzenu do p-aminofenolu (w roztworze kwasu siarkowego, katoda platynowa). Za pomocą elektrolizy dokonywać można utlenianie antracenu do antrachinonu. Antracen rozpuszczany jest w kwasie siarkowym: anoda jest platynowa; przenośnikami tlenu są sole ceru, wanadu, chromu. Do utleniania organicznych związków fluoru również stosowane są metody elektrolityczne.

Poważnym osiągnięciem przemysłowym jest nowy sposób produkcji fenolu z benzenu i propylenu. Benzen alkiłowany propylenem daje kumen (izo-propylobenzen), który w obecności odpowiednich katalizatorów utlenia się tlenem powietrza do wodoronadtlenku, a ten ostatni (po zakwaszeniu) rozpada się na fenol i aceton. Schemat procesu jest nader prosty:



Istotna zaleta nowej metody: fenol wytwarzany jest bez użycia stężonego kwasu siarkowego lub przerabia-

nia chlorobenzenu w kosztownej aparaturze pod wysokim ciśnieniem.

Podana wyżej reakcja ma charakter ogólny, może więc być stosowana do przerobu homologów i produktów podstawienia benzenu. Z p-cymenu otrzymuje się bez trudności p-krezol i aceton. Źródłem p-cymenu są odwodnione monocykliczne terpeny. Alkiłowanie toluenu prowadzi do więcej złożonych cymenów, które również dają się przerabiać opisaną metodą. Niezbędne jest jedynie, aby alkiłobenzen posiadał trzeciorzędowy atom węgla w pozycji alfa do pierścienia benzenowego. Nadmienić należy, że procesy alkiłowania uległy w ostatnich czasach znacznemu udoskonaleniu; alkiłowanie benzenu propylenem w obecności fluorowodoru i trójfluorku boru przebiega bez trudności w pokojowej temperaturze i prawie nie wymaga ciśnienia.

Wychodząc z dwuizopropylu-benzenu można otrzymać mono- lub dwu-wodoronadtlenki, a z nich całą gamę związków, jak izopropylu-fenol, izopropylu-acetofenon, hydrochinon, dwuacetylobenzen i inne.

Katalityczne uwodornienie wodoronadtlenków cymenu prowadzi do otrzymania alkoholi cymenowych mających zastosowanie w operacjach flotacji.

Nawiasem można wspomnieć o zastosowaniu wodoronadtlenków jako środków katalizujących reakcje polimeryzacji, np. podczas procesów otrzymywania syntetycznego kauczuku „zimnym” sposobem.

Hydrazyna (produkt do niedawna nie posiadający przemysłowego znaczenia) jest obecnie wytwarzana w znacznych ilościach i używana głównie do wyrobu środków przeciwgruźliczych oraz jako paliwo specjalnego typu. Hydrazyna jest produkowana prawie wyłącznie metodą Raschiga, która polega na utlenianiu amoniaku (względnie mocznika) podchlorynem. Podjęte zostały próby otrzymywania hydrazyny według innej metody: poddawania amoniaku działaniu wyładowań elektrycznych, w obecności minimalnych ilości rftci.

Analogicznie do praktykowanego już od dłuższego czasu wytwarzania kwasu tereftalowego z p-ksylenu metodą katalitycznego utleniania, przystąpiono ostatnio do produkcji bezwodnika ftalowego z o-ksylenu. Z innych wyższych węglowodorów, jak z antracenu, fenantrenu itp., a także ze związków typu karbazolu, można tą metodą również otrzymywać bezwodnik ftalowy zadowalającej jakości.

W dziedzinie tworzyw sztucznych stwierdzić należy wzrastające zapotrzebowanie na materiały odporne mechanicznie. Zwiększyła się doniosłość polietylenu używanego między innymi do wyrobu butli i balonów znacznie lżejszych w porównaniu ze szklanymi. Butle i balony polietylenowe są obdarzone pewną elastycznością, nie ulegają więc stłuczeniu.

Twarde odmiany polietylenu używane są zamiast ołowiu do pokrywania ciężkich kabli telefonicznych i innego rodzaju przewodów elektrycznych. Masy poliestrowe wzmacniane nitkami szklanymi znajdują zastosowanie w wyrobie karoserii samochodowych.

Niezależnie od wielkiej podaży kauczuku naturalnego produkowany jest w ogromnych ilościach kauczuk syntetyczny. W tej dziedzinie nie można bodaj zanotować donioślejszych osiągnięć. Zastępowanie aktywnych sadzy w mieszankach gumowych przez „białe” wypełniacze, jak np. aktywowana kreda, aktywowany kaolin lub krzemionka koloidalna pozwala otrzymy-

wać jasne wyroby gumowe wykazujące nie mniejszą odporność niż wyroby zawierające sadze. Zastosowanie w przemyśle gumowym związków niklu (głównie ksantogenianów i dwutiokarbaminianów) umożliwia podniesienie odporności gumy na wpływ światła i wyższych temperatur.

W pasjonującej dziedzinie walki nauki ze śmiercią *chemoterapia* może się poszczycić zdumiewającymi rezultatami. Dzięki osiągnięciom kilkunastu ostatnich lat — takie choroby jak zapalenie płuc, tyfusy różnych odmian, szkarlatyna (figurujące dawniej na naczelnych miejscach w zestawieniach przyczyn zgonów) ustąpiły na odległe stanowiska. Gruźlicę można uważać za częściowo opanowaną. Malaria, choroba śpiączki i różne inne epidemie krajów podzwrotnikowych stopniowo ulegają poskromieniu, w miarę stosowania nowoczesnych środków chemoterapeutycznych.

Kortizon wciąż jeszcze jest wytwarzany w ilościach niewystarczających do leczenia niezmiernie rozpowszechnionego reumatyzmu chronicznego oraz innych cierpień. Otrzymywany jest on prawie wyłącznie z kwasu dezoksycholeowego wyodrębnianego bezpośrednio z żółci bydłęcej, albo wytwarzanego z kwasu cholowego, który również znajduje się w żółci. Wielostopniowość i mała wydajność procesu otrzymywania kortizonu ze wspomnianych kwasów jest przyczyną szczupłości produkcji i wysokiej ceny gotowych preparatów kortizonowych. Podjęta już jednak została produkcja kortizonu metodą enzymatyczną. Jako surowiec stosowane są progesterony występujące obficie w różnych materiałach roślinnych. Wielka ilość publikacji dotyczących syntezy półproduktów do otrzymywania kortizonu pozwala przewidywać powstanie w bliskiej przyszłości przemysłowej produkcji tego leku opartej na pełnej syntezie z prostych związków chemicznych.

Wyprodukowanie środka posiadającego cenne właściwości kortizonu, a pozbawionego ujemnych oddziaływań ubocznych, byłoby wielkim postępem chemoterapii. Jak wiadomo, wysunięty został cały legion środków syntetycznych działających antyreumatycznie. Jednym z takich produktów jest związek analogiczny do iperytu: $(\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2)_3\text{S}$ zawierający jednak azot zamiast siarki. Skuteczność lecznicza tego preparatu, jak i innych środków mających zastąpić kortizon, nie jest jeszcze dostatecznie wyświetlona.

Wybitnym osiągnięciem ostatniego okresu jest odkrycie skuteczności działania hydrazidu kwasu izonikotynowego jako środka przeciwgruźlicznego. Wspomniany hydrazyd znany jest od dawna: otrzymali go w r. 1912 austriaccy badacze H. Meyer i J. Mally.

Do zwalczania gruźlicy stosowano w ubiegłym dziesięcioleciu preparaty noszące nazwy Conteben i Tibion zawierające tiosemikarbazon aldehydu p-acetylo-aminobenzoowego. W trakcie farmakologicznego badania związków podobnych i analogicznych dokonano kapitalnego spostrzeżenia. Stwierdzono mianowicie wielką skuteczność przeciwbakteryjną względnie prostego środka, jakim jest hydrazyd kwasu izonikotynowego. Środek ten wypuszczono na rynek pod nazwą Rimifonu; inny preparat, będący izopropilo-hydrazidem kwasu izonikotynowego nosi nazwę Marsilid.

Kwas izonikotynowy nie jest łatwo dostępnym związkiem. Wytwarzany był paru metodami. W

ostatnich czasach opracowano wielostopniową syntezę kwasu izonikotynowego wychodząc z kwasu cytrynowego i amoniaku. Początkowo powstaje kwas dwu-hydroksynikotynowy, z którego następnie usunięte zostają grupy hydroksylowe.

Chociaż przed ustaleniem definitywnej opinii o leczniczej wartości Rimifonu muszą być dokonane rozległe badania kliniczne, wydaje się nie ulegać wątpliwości, że odkryty został nowy potężny środek zwalczania gruźlicy. Dotychczasowe komunikaty oceniają dodatnio skuteczność Rimifonu, nawet w ciężkich przypadkach gruźlicy. Co do ubocznych skutków oddziaływania Rimifonu na organizm — opinie świata lekarskiego są dość rozbieżne.

W Polsce pomyślne wyniki kliniczne bez objawów ubocznych osiągnięto z pochodnymi kwasu salicylohydroksamowego: T₂ (sól sodowa) i T₄₀ (pochodna bromowa). Preparat T₄₀ daje specjalnie zachęcające wyniki przy łącznym stosowaniu ze streptomycyną w przypadkach gruźliczego zapalenia opon mózgowych, w których leczenie tylko streptomycyną nie było skuteczne.

Niektóre środki powierzchniowo czynne działają niszcząco na bakterie gruźlicy. Wydaje się, że te środki (nie pozbawione zresztą własności toksycznych) stymulują naturalną obronę organizmu przeciwko lasecznikom.

Pośród bardzo licznych proponowanych antybiotyków — jedynie szczupła ilość znalazła szersze zastosowanie. Nazwy ich są już spopularyzowane: penicylina wyrabiana w wielu krajach i stosowana na rozległą skalę; streptomycyna produkowana w znacznych ilościach dolną metodą fermentacyjną, stosowana prawie wyłącznie przeciwko gruźlicy, więcej toksyczna niż penicylina; aureomycyna; terramycyna — stosowana między innymi przeciwko trachomii; chlormycetyna — bardzo skuteczna przeciwko niektórym cierpieniom i wytwarzana przemysłowo metodą syntetyczną, jednak pomawiana o ujemne oddziaływanie na krew; bacitracyna. Reklamowana jest neomycyna, która jest rzekomo skuteczna przeciwko bakteryjnym zakażeniom skóry, oczu, nosa, gardła i przewodu pokarmowego. Podobno nie posiada wady streptomycyny wywoływania rozwoju odpornych szczepów bakterii.

Coraz większego znaczenia terapeutycznego nabierają mieszanki antybiotyków, albo stosowanie antybiotyków równoległe z sulfamidami, lub np. streptomycyny z kwasem p-aminosalicylowym.

W Związku Radzieckim dokonano wybitnych postępów na polu syntezy licznych alkaloidów. Wyniki te, w znacznej mierze oparte na rozległych badaniach bardzo zasłużonego prof. Preobrażeńskiego, posiadają poważną praktyczną doniosłość.

Choroby związane z powstawaniem złośliwych nowotworów są przedmiotem badań licznych ośrodków klinicznych i chemiczno-terapeutycznych, dotychczas jednak opierają się wysiłkom „łowców mikrobów“. Postęp wiedzy w tej dziedzinie jest w każdym razie niewątpliwy. Mnożą się spostrzeżenia stwierdzające przyczyny i okoliczności powstawania nowotworów. Poznane też zostały typy związków chemicznych, które w pewnym stopniu hamują rozrost komórek nowotworowych. Stosowanie witaminy P umożliwia energiczniejszą kurację promieniami Roentgena, gdyż

zapobiega nadmiernemu uszkodzaniu zdrowych tkanek.

Występujące w światowej skali zwiększone i niezawsze zaspakajane zapotrzebowanie produktów spożywczych wywołuje nasilenie walki ze szkodnikami roślin: owadami, gryzoniami i chwastami. W coraz większym stopniu zwalczanie szkodników oparte jest na ścisłych badaniach naukowych. W grupie *insektycydów* stwierdzić można tendencję stosowania przede wszystkim środków syntetycznych organicznych; produkty nieorganiczne używane jeszcze w wielkich ilościach tracą stopniowo na doniosłości. Obok najbardziej popularnych i stosowanych na najszerzą skalę preparatów DDT, BCH i 2,4B produkowane i używane są bardzo liczne inne związki syntetyczne, między innymi organiczne związki fluoru. Interesującym faktem jest syntetyczne wytwarzanie pyretryny, aktywnego związku owadobójczego znajdującego się w *Chrysanthemum cinerariifolium*.

Obok środków „kontaktowych” przeznaczonych do opryskiwania winnic, opylania lasów itd., praktykowane jest w znacznej mierze „zaprawianie” ziarna przed siewem. Temu ostatniemu celowi służą np. różne pochodne benzochinonu i naftochinonu oraz alkylowe związki rtęciowe. W służbie ochrony roślin stosowane są również antybiotyki.

Do zwalczania szczurów i myszy (zamiast tradycyjnych środków: cebuli morskiej, fosforku cynku i związków talu) w coraz większych ilościach używane są organiczne związki, jak np. pochodne hydroksykumaryny.

Również do tępienia chwastów stosowane są nowoczesne środki organiczne, jak dwuchloronaftochinon lub pochodne dwumetylomocznika.

Antybiotyki znajdują zastosowanie nie tylko w fitoterapii, lecz także jako środki wpływające na

szybszy wzrost roślin. Szczególnie skutecznie działa ma terramycyna (w rozcieńczeniu paru części na milion) na plony kukurydzy. Podkarmianie drobiu i trzody antybiotykami też bywa praktykowane. Aureomycyna i terramycyna wpływają dodatnio na wzrost trzody, a ponadto zabezpieczają od epidemii zagrażającej chlewniom. Na trzodę działają korzystnie również związki powierzchniowo czynne.

Sumaryczny przegląd najważniejszych osiągnięć pozwala stwierdzić postęp na całym froncie przemysłu chemicznego, we wszystkich tak licznych działach i rozgałęzieniach. Dynamizm i energia twórcza chemików współczesnego pokolenia pokonywują wszelkie trudności surowcowe. Przemysłowe zastosowanie energii atomowej przeżywa jeszcze etap studiów i wstępnych badań, stopniowo jednak zbliża się do realizacji, która niewątpliwie rozpocznie nowy okres w dziejach wytwórczości chemicznej. Liczne metody fermentacyjne (posiadające szerokie perspektywy rozwojowe) oraz przerób odpadków roślinnych zapewniają potencjonalne możliwości otrzymywania surowców z innych źródeł poza węglem i ropą. Rozwój mechanizacji i instrumentacji, który ogarnia wciąż nowe działy przemysłu chemicznego, jest stałym czynnikiem postępu i to postępu nie tylko technicznego, ale i społecznego, gdyż zdejmując brzemię ciężkich, a czasem niebezpiecznych lub szkodliwych wysiłków z człowieka wprzegając do pracy maszynę.

Trzeba jednak stwierdzić, że w dziedzinie automatyzacji operacji chemicznych i automatyzacji ich kontroli jest jeszcze bardzo wiele do dokonania. Zagadnienie korozji aparatury chemicznej dalekie jest od całkowitego rozwiązania. Sprawy ścieków, gazów wylotowych, pyłów itd. nastroczają niemałe trudności spietrzające się w miarę rozrostu przemysłu chemicznego.

GOSPODARKA REMONTOWA

sprawozdanie z I Krajowej Narady Remontowej

ukaze się w sprzedaży w marcu br.

Wydawnictwo zawierać będzie

Część sprawozdawczą obejmującą główne referaty i przemówienia, uchwały i rezolucję oraz przebieg obrad plenarnych i 14 sekcji branżowych.

Część problemową obejmującą w 17 rozdziałach obszernie materiały informacyjne i instruktażowe, dotyczące zagadnień poruszonych w poszczególnych punktach rezolucji jako ich uzasadnienie i rozwinięcie.

Praca zbiorowa opracowana będzie przez zespół redakcyjny przy współpracy około 30 autorów.

Wydawnictwo, w formacie B5, liczyć będzie około 300 stron druku oraz zawierać będzie liczne ilustracje, wykresy, tablice itp.

Blankiety zamówień z przekazami PKO i szczegółowymi informacjami rozesłane będą w styczniu bieżącego roku.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM.

Nowy preparat rentgenodiagnostyczny

H. Bojarska-Dahlig

Instytut Farmaceutyczny

Stosowane dotychczas w bronchografii oleje jodowane mają pewne braki z punktu widzenia klinicznego. Główną wadą ich jest to, że przez tygodnie, a nawet miesiące pozostają w płucach, ulegając bardzo powoli absorpcji, co może mieć w pewnych przypadkach poważne konsekwencje (1). Oleje jodowane tak przy bronchografii jak i badaniach ginekologicznych są stopniowo wypierane przez preparaty, które ulegają w organizmie szybkiej absorpcji. Są one oparte na soli dwuetanoloaminy i kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego. Dla nadania lepkości roztworom wodnym stosuje się karboksymetylocelulozę (Umbradil Viscous) lub alkohol poliwinylowy (Viskiosol Six).

W Instytucie Farmaceutycznym otrzymano również preparaty tego typu będące roztworem wodnym soli dwuetanoloaminy i kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego pewnej pochodnej celulozowej.

Syntezę kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego, a następnie jego soli z dwuetanoloaminą opracowano w Instytucie w toku prac nad preparatami do urografii. (2).

Kwas 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowy, zwany pelwironowym, jest substancją białą, krystaliczną, o t. t. ok. 242°, zależnej w znacznym stopniu od sposobu oznaczania.

Analiza.

Ozn. 20,96% C, 1,35% H, 3,59% N, 62,38% J

Obl. 20,74% C, 1,24% H, 3,45% N, 62,69% J

Sól z dwuetanoloaminą jest substancją białą, o t. t. 153°.

Analiza.

Ozn. 5,68% N

Obl. 5,49% N

W listopadzie 1952 roku przystąpiono za granicą do badań klinicznych nowego preparatu do bronchografii o nazwie Dionosil (1), mającego na podstawie pierwszych uzyskanych wyników znaczną przewagę nad olejami jodowanymi. Preparat ten, w odróżnieniu od dotychczas stosowanych środków zastępczych olejów jodowanych, nie jest roztworem wodnym, lecz zawiesiną substancji stałej w roztworze wodnym substancji nadającej lepkość. Związkiem tworzącym zawiesinę jest ester n-propylowy kwasu 3,5-dwujodo-4-pirydono-N-octowego.

Estry kwasu pelwironowego były swojego czasu badane z punktu widzenia rentgenodiagnostyki. (3).

W Instytucie Farmaceutycznym ester n-propylowy kwasu pelwironowego otrzymano drogą bezpośredniej estryfikacji w obecności HCl. Ester jest ciałem krystalicznym, bezbarwnym, nierozpuszczalnym w wodzie, daje się b. łatwo proszkować, posiada t. t. 188—189°.

Analiza.

Ozn. 3,16% N

Obl. 3,12% N

Do przygotowania zawiesiny używaliśmy tej samej pochodnej celulozowej, która była przez nas stosowana do przyrządzania preparatów do bronchografii, będących roztworami wodnymi.

Nowy preparat będzie w najbliższym czasie zbada-ny klinicznie.

Otrzymano dn. 13.XII 1952 r.

Literatura

1. C. Don. Brit. Journ. of Radiology. **25**, 573 (1952)
2. H. Bojarska-Dahlig. Przem. Chem. **31**, 147 (1952)
3. D. Branscombe. Brit. Pat. 517382 (1940)

Polimery izobutyleny jako produkty podwyższające wskaźniki lepkościowe olejów smarowych

J. Michałowska

532.133:542.952.7:547.315:892.099.6

Opracowano metodę otrzymywania średniocząsteczkowych polimerów izobutyleny (ciężar cząsteczkowy 25 000 — 40 000) o własnościach podwyższania wskaźników lepkościowych olejów smarowych. Podano metody oznaczania ciężaru cząsteczkowego otrzymanych produktów i wyniki badań nad skutecznością ich działania na różne gatunki olejów smarowych.

Разработан метод получения среднимолекулярных полимеров изобутилена (молекулярный вес от 25000 до 40000), отличающихся свойством повышения коэффициентов вязкости смазочных масел. Описаны методы определения молекулярного веса полученных продуктов и результаты исследований эффективности их действия на разного рода смазочные масла.

A method of obtaining isobutylene polymers of molecular weight 25 000 — 40 000 capable to rise viscosity indicators of lubricants has been worked out. The methods of molecular weight determination of the products obtained have been described. The results of investigation of the efficacy of their influence on different kinds of lubricants have been discussed.

W dążeniu do ulepszenia niezadowalających własności olejów smarowych przystąpiono do opracowania produktów, które dodawane do olejów w ilości do kilku procent, byłyby zdolne podnieść jedną z ich najważniejszych własności charakterystycznych — wskaźniki lepkościowe. Wskaźnik lepkościowy (indeks wiskozowy, w skrócie I. W.) jest to współczynnik, który wyraża zmienność lepkości oleju w zależności od zmian temperatury. Chociaż wskaźniki lepkościowe są współczynnikami empirycznymi, opartymi na zależności lepkości od temperatury dla olejów z dwóch typowych rop naftowych i nie mają podstaw teoretycznych, jednakże oznaczanie tych współczynników znalazło szerokie zastosowanie w przemyśle, zwłaszcza, że ich wielkość charakteryzuje również inne własności oleju w sposób następujący:

1) Oleje o wysokich I. W. posiadają bardziej nasyceny charakter chemiczny i są bardziej odporne na działanie rozmaitych czynników zewnętrznych (jak np. wysoka temperatura, czynniki utleniające itp.) niż oleje o niskich I. W.

2) Z dwóch olejów o tej samej lepkości w danej temperaturze a o różnych I. W., olej o wyższym I. W. posiada zazwyczaj niższy ciężar właściwy oraz wyższe granice wrzenia niż olej o niższym I. W.

Jak widać z powyższego, wskaźniki lepkościowe olejów nie zależą od ich lepkości lecz od ich charakteru chemicznego.

Przyjęto umownie, że dla olejów z ropy pensylwańskiej wartość wskaźnika lepkościowego równa jest 100.

Spośród wielu substancji wymienionych w literaturze patentowej, jako dodatki do olejów smarowych podwyższające skuteczne ich wskaźniki lepkościowe (4, 8, 16, 17, 22), wybrano polimery izobutyleny (15). Związki tego typu znalazły bowiem praktyczne zastosowanie i produkowane były w czasie wojny w skali przemysłowej w Niemczech (Oppanol B₅, B₃ i TZ 900) i w Stanach Zjednoczonych (Vissex) (2,3).

W badaniach nad otrzymaniem poliizobutylenów o poszukiwanym ciężarze cząsteczkowym, rzędu od kilkunastu do kilkudziesięciu tysięcy, posługiwano się

metodą depolimeryzacji wysoko spolimerizowanego izobutyleny o ciężarze cząsteczkowym w granicach od 100.000 — 200.000 (Oppanol B).

Próby depolimeryzacji poliizobutyleny metodą termiczną przy zastosowaniu próżni powiodły się; otrzymane przez nas produkty (nazwane produktami „Dep“), o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym 25.000—40.000, rozpuszczały się w olejach mineralnych i dodawane do nich w ilości 5%—10%, znacznie podwyższały wskaźniki lepkościowe.

Opis metody otrzymywania średniocząsteczkowych polimerów izobutyleny

Poliizobutyleny o średniej wielkości cząstek można otrzymywać zarówno na drodze polimerizacji izobutyleny, jak też za pomocą depolimeryzacji wielkocząsteczkowych poliizobutylenów.

Druga z wymienionych metod opiera się na zasadzie stosunkowo małej odporności wielkocząsteczkowych polimerów izobutyleny na działanie czynników depolimeryzujących.

Według Seymoura (19) odporność na depolimeryzację wielkocząsteczkowych polimerów różnych węglowodorów, mierzona przez określenie najniższej temperatury, w której tworzą się lotne produkty, maleje w szeregu następującym:

polietylen > polistyren > poliizobutylen.

Depolimeryzacja związków wielkocząsteczkowych może zachodzić w różnych kierunkach. Jeżeli polimer poddamy walcowaniu (21) lub ogrzewaniu do temperatury 100—150°C, zmniejszać się będzie jego ciężar cząsteczkowy bez strat w ciężarze polimeru. Ten rodzaj depolimeryzacji da się wytłumaczyć rozrywaniem wiązań łączących grupy monomerów i powstawaniem łańcuchów o równej długości. W bardziej ostrych warunkach depolimeryzacji (9, 10, 11, 18, 19) wielkie polimery można rozłożyć na monomery i polimery o niższym ciężarze cząsteczkowym.

Niskie polimery izobutyleny, jak dimer i trimer, są cieczami o małej lepkości, wyższe (ciężar cząst. 1500)

W tabeli 2 przytoczono dane dotyczące depolimeryzacji poliizobutyleny na produkty o mniejszym ciężarze cząsteczkowym (lepkie ciecze, przypominające olej), które bardzo łatwo rozтворяją się w olejach mineralnych ale mniej skutecznie wpływają na podwyższenie ich wskaźników lepkościowych.

Tabela 2

Przebieg depolimeryzacji termicznej poliizobutyleny na produkty o charakterze bardzo lepkich cieczy (ciężar cząsteczkowy do 25.000).

Ilość poli- izobutyleny w gramach	Czas pro- wadzenia procesu w godz.	Temper. masy de- polime- ryzowa- nej w °C	Temp. wrzenia lotnych produkt. w °C	Próż- nia w mm Hg	Skład ilo- ciowy otrzyma- nych frakcji w %
600	1/2	190	107	20	
1		220	110	30	I frakcja
1 1/2		270	130	30	gazowa -36
2		290	170	20	
2 1/2		290	172	20	II frakcja
3		300	180	20	ciekła w-
4		305	182	20	temper.
5		305	185	20	połoj - 26
6		310	190	20	III pozosta-
7		320	195	20	łość bardzo
8		330	200	20	leпка ciecz
9		330	200	20	— 38

Z otrzymanych w czasie depolimeryzacji poliizobutyleny trzech różnych frakcji poszukiwanym dla naszych celów produktem była frakcja trzecia.

Należy zaznaczyć, że nie prowadzono bardziej szczegółowych badań nad procesem depolimeryzacji poliizobutyleny, gdyż głównym celem referowanej pracy było przebadanie skuteczności działania średnio-cząsteczkowych polimerów izobutyleny jako dodatków do olejów smarowych.

Oczyszczanie produktów uzyskanych z termicznej depolimeryzacji poliizobutyleny

Frakcja trzecia, otrzymana z procesu depolimeryzacji poliizobutyleny, stanowiła masę półstałą o kolorze ciemnoszarym i wielu zanieczyszczeniach mechanicznych.

Produkt ten rozpuszczano w benzenie lub toluenie postępując się metodą następującą: zdepolimeryzowany poliizobutyleny umieszczano w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i dolewano rozpuszczalnika. Otrzymany roztwór sączono na gorąco, po czym zawartość kolby ogrzewano do temperatury 200°C w ciągu 2—3 godzin do całkowitego rozpuszczenia. Otrzymany roztwór sączono na gorąco przez bibułę dla oddzielenia mechanicznych zanieczyszczeń. Ze względu na bardzo dużą lepkość roztworu i łatwe parowanie rozpuszczalnika sączenie było kłopotliwe i w toku pracy zastąpiono je przez odciskanie na prasie hydraulicznej. Do tego celu używano specjalnej formy w kształcie walca. Forma ta zaopatrzona była w dopasowany tłoczek i zawierała w dolnej części powierzchni wąskie otwory.

W formie tej umieszczano warstwę płótna filtracyjnego, następnie dwie warstwy bibuły i nalewano roztwór zdepolimeryzowanego poliizobutyleny. Formę wraz z zawartością umieszczano na tacy, wsuwano na prasę i odciskano. Odcisnięty roztwór był klarowny o zabarwieniu jasnożółtym.

Roztwór ten poddawano następnie destylacji dla usunięcia rozpuszczalnika. Gotowe produkty oznaczano sygnaturą „Dep“ z liczbą odpowiadającą kolejnej numeracji doświadczeń. Produkty te były półstałymi, bardzo lepkimi masami, względnie cieczami o zabarwieniu ciemnożółtym lub pomarańczowym.

Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego otrzymanych produktów „Dep“

Najważniejszą cechą charakterystyczną otrzymanych produktów depolimeryzacji poliizobutyleny stanowiły ich ciężary cząsteczkowe. Ciężar cząsteczkowy oznaczano metodą wiskozymetryczną opierając się na wzorze Kraemera (5, 6, 7, 12).

Wzór Kraemera

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

$[\eta]$ — lepkość istotna.

K i a — stałe wyznaczone doświadczalnie

$$[\eta] = \left(\frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad c \text{ — stężenie w gramach na 100 ml roztworu (} c \text{ nie większe od 1,2—1,3)}$$

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_c}{\eta_0} = \frac{t_c}{t_0} \quad \eta_{rel} \text{ — stosunek lepkości roztworu do lepkości rozpuszczalnika}$$

Wartości stałych K i a we wzorze Kraemera dla roztworu poliizobutyleny w benzenie wynoszą:

$$K = 3,6 \times 10^{-4}, \quad a = 0,64$$

Do pomiarów ciężaru cząsteczkowego produktów „Dep“ przygotowano ich roztwory w benzenie. Lepkość roztworów oznaczano przy pomocy wiskozymetru Höpplera, następnie określano stężenie roztworów i obliczano ciężar cząsteczkowy według podanego wzoru.

Po zbadaniu wielkości ciężarów cząsteczkowych produktów „Dep“ dla porównania oznaczono ciężar cząsteczkowy importowanego produktu „Vissex“, który stosowany był również jako dodatek do olejów smarowych w celu podwyższenia I. W. „Vissex“, który jest przypuszczalnie polimerem izobutyleny, wykazał tego samego rzędu ciężar cząsteczkowy, co otrzymane przez nas produkty (tabela 3).

Tabela 3

Wartości ciężarów cząsteczkowych produktów „Dep“ i „Vissex“

Sygnatura próbki	Wartość ciężaru cząst. wg wzoru Kraemera.
„Dep 2“	23,599
„Dep 8“	26,010
„Dep 7“	31,830
„Dep 11“	32,110
„Dep 6“	32,960
„Dep 10“	41,040
„Vissex “	44,720

Badanie skuteczności działania produktów „Dep” na różne gatunki olejów smarowych

Badania miały na celu stwierdzenie, czy i w jakim stopniu uzyskane produkty „Dep” podwyższają lepkość i wskaźniki lepkościowe olejów smarowych oraz czy nie wpływają ujemnie na inne fizykochemiczne własności olejów.

Produkty „Dep” dodawano do olejów w ilości od 0,5%—10%. Lepkość olejów badano na wiskozymetrze kapilarowym Canona, który jest zmodyfikowanym typem wiskozymetru Fenskego i opiera się na zasadzie wiskozymetru Ostwalda. Lepkość badanych produktów oznacza się na podstawie czasu ich przepływu.

Po oznaczeniu lepkości oleju w 50°C i w 100°C obliczano wartość ich wskaźnika lepkościowego według wzoru (23).

$$J.W. = \frac{(L - U) \times 100}{L - H} + P$$

gdzie U oznacza lepkość kinematyczną badanego oleju w 50°C, wyrażoną w cSt, L i H są wartościami od-

Tabela 4

Wpływ dodatku produktów „Dep” na lepkość i wartość wskaźników lepkościowych oleju maszynowego 5—6/50.

Nazwa oleju	Sygnatura próbki „Dep”	Ilość dodatku „Dep” w %	Lepkość 50°C/°E	Lepkość 100°C/°E	Wartość wskaźnika lepkościowego I.W.
Olej maszynowy 5—6/50	—	0	5,9	1,65	38,0
„	„Dep 1”	5	8,13	1,86	65,2
„	„ 1”	10	12,05	2,25	82,0
„	„ 5”	10	14,47	2,56	98,5
„	„ 6”	2	9,36	2,01	81,4
„	„ 6”	5	16,46	2,84	105,6
„	„ 6”	10	31,71	4,75	122,7
„	„ 7”	10	9,61	2,0	71,0
„	„ 8”	10	11,03	2,12	72,9
„	„ 9”	10	23,18	3,49	106,1
„	„ 10”	2	7,2	1,8	79,8
„	„ 10”	3	8,7	1,88	82,7
„	„ 11”	3	7,8	1,83	84,4
„	„ 11”	4	8,25	1,90	97,1

czytanymi z tablic. P — poprawka, która również znajduje się w tablicach. Aby znaleźć w tablicach poszukiwane wartości L i H, trzeba wyszukać w I-ej kolumnie tablicy cyfrę, odpowiadającą lepkości badanego oleju w 100°C. (VK/100°C cSt) i z sąsiednich kolumn, znajdujących się w tym samym rzędzie, odczytać wartości L, H i (L-H).

Badania prowadzone z różnymi próbkami produktów „Dep” nad olejami różnego pochodzenia i o różnych wartościach wskaźników lepkościowych wykazały, że największe podwyższenie wskaźników lepkościowych uzyskuje się dla olejów, które mają z natury bardzo niskie wartości tych wskaźników (bliskie zera, a nawet o wartości ujemnej). Największą liczbę prób przeprowadzono na krajowych olejach maszynowych 5—6/50 o wskaźniku lepkościowym I. W. = 38 (Tabela 4).

Tabela 5

Wpływ dodatku produktów „Dep” na lepkość i wartość wskaźników lepkościowych syntetycznych olejów smarowych o bardzo niskich wartościach I. W.

Nazwa oleju	Sygnatura próbki „Dep”	Ilość dodatku „Dep” w %	Lepkość 50°C/°E	Lepkość 100°C/°E	Wartość wskaźnika lepkościowego I.W.
Et 13 fr. IV	—	0	4,3	1,42	— 195,7
Et 13 fr. IV	„Dep 2”	10	14,34	2,33	+ 69,6
Et 16 fr. II	—	0	6,1	1,53	— 103,5
Et 16 fr. II	„Dep 2”	10	19,46	2,68	+ 66,1
Et 28 fr. III	—	0	2,08	1,26	— 23,2
Et 28 fr. III	„Dep 4”	5	3,4	1,47	+ 66,1
Et 10 fr. III	—	0	7,25	1,7	+ 35,3
Et 10 fr. III	„Dep 1”	19	21,55	3,3	+ 105,3

W następnych tabelach (tabele: 6, 7) podano wyniki badań prowadzonych przez laboratoria przemysłu naftowego nad wpływem dodatku produktów „Dep” na wszystkie ważniejsze własności fizykochemiczne olejów do sprężarek i olejów silnikowych.

Streszczenie wyników pracy

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że produkty „Dep” (które są polimerami izobu-

Tabela 6

Wpływ dodatku produktów „Dep” na wartość wskaźników lepkościowych i inne własności olejów do sprężarek

Własności	Olej SD-6 bez dod. „Dep”	Olej SD-6 + 5% „Dep”	Olej SD-6 + 7,5% „Dep”	Olej SD-6 + 10% „Dep”	Olej SD-10 bez dod. „Dep”	Olej SD-10 + 5% „Dep”	Olej SD-10 + 7,5% „Dep”	Olej SD-10 + 10% „Dep”	Olej S-18 bez dod. „Dep”	Olej S-18 + 5% „Dep”	Olej S-18 + 7,5% „Dep”	Olej S-18 + 10% „Dep”
c. wł./15°C	0,924	0,924	0,924	0,924	0,922	0,923	0,923	0,923	0,938	0,938	0,938	0,938
tamp. zapłonu w °C	207	212	210	208	220	221	220	220	218	218	218	217
temp. krzepn. w °C	0	+ 2	+ 2	+ 2	+ 5	+ 7	+ 6	+ 6	— 17	— 11	— 10	— 12
liczba kwasowa w mg KOH	0,008	0,008	0,007	0,006	0,04	0,03	0,03	0,03	0,05	0,06	0,06	0,05
lepkość 50°C/°E	6,10	12,32	16,43	23,54	7,84	14,93	20,99	26,49	17,05	33,51	42,90	55,29
lepkość 100°C/°E	1,67	2,31	2,75	3,52	1,87	2,52	3,15	4,00	2,27	3,42	4,41	5,43
wskaźnik lepkościowy I.W.	47,6	93,0	101,9	109	49,8	90,0	101,0	109,0	21,2	55,0	80,5	89,0

Tabela 7.
Wpływ dodatku produktów „Dep” na wartość wskaźników lepkościowych i inne własności olejów silnikowych „Lux”

Własności	Olej Lux 5 bez dod. „Dep”	Lux 5 + 1% „Dep 10”	Lux 5 + 2% „Dep 10”	Lux 5 + 3% „Dep 10”	Lux 5 + 5% „Dep 10”	Olej Lux 7 bez dod. „Dep”	Lux 7 + 1% „Dep 10”	Lux 7 + 2% „Dep 10”	Lux 7 + 3% „Dep 10”	Lux 7 + 5% „Dep 10”	Lux 10 bez dod. „Dep”	Lux 10 + 0,5% „Dep 8”	Lux 10 + 1% „Dep 8”	Lux 10 + 2% „Dep 8”	Lux 10 + 5% „Dep 8”
C. wt./15°C	0,915	0,915	0,915	0,915	0,915	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920	0,9195	0,919	0,918
temp. zapł. w °C	196	196	196	196	196	207	206	207	207	2,7	213	212	214	212	212
temp. krzep. w °C	—18	—18	—18	—18	—18	—12	—12	—12	—11	—11	—11	—11	—11	—10	—10
lepkość 50°C/°E	5,78	6,61	7,48	8,53	10,65	8,55	9,69	10,95	12,32	15,35	10,90	11,30	11,68	12,41	15,06
lepkość 100°C/°E	1,64	1,73	1,82	1,91	2,13	1,85	1,85	2,06	2,19	2,52	2,02	2,07	2,10	2,16	2,40
wskaźnik lep. I. W.	69,40	74,2	80,0	83,7	88,9	62,70	66,5	69,4	75,2	84,3	60,8	65,9	67,1	68,8	74,0
liczba kwas. w mg KOH	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,045	0,045	0,045	0,044	0,044	0,05	0,05	0,048	0,045	0,045
L. Conradsona w %	0,156	0,163	0,17	0,196	0,23	0,52	0,54	0,58	0,60	0,63	0,83	0,82	0,815	0,81	0,78
za wart. popiołu w %	0,019	0,019	0,0187	0,0187	0,0187	0,036	0,036	0,035	0,035	0,032	0,03	0,03	0,03	0,0298	0,029
Własności po utlenieniu oleju metodą angielską. zawart. twardych asfal- tów w %	2,76	2,58	2,40	2,20	2,10	5,10	4,70	4,03	3,84	3,42	5,15	5,12	4,95	4,73	4,30
Zawartość koksu w %	0,14	0,175	0,21	0,20	0,32	0,25	0,32	0,50	0,59	0,66	0,329	0,29	0,27	0,27	0,25

tylenu o ciężarze cząsteczkowym od 25.000 do 40.000) dodawane do różnych olejów smarowych w ilości od 2% do 10% skutecznie podwyższają ich wskaźniki lepkościowe. Równocześnie z podwyższeniem wskaźników lepkościowych wzrasta lepkość olejów. Dodatek produktów „Dep” do olejów nie powoduje zmiany ich temperatury zapłonu, ani temperatury krzepnięcia (pewne zmiany temperatury krzepnięcia uwidocznione w tabeli 6 mogły wynikać na skutek niedokładności pomiarów). Dodatek produktów „Dep” nie wpływa na liczbę kwasową olejów, względnie powoduje pewne obniżenie kwasowości oleju. Oleje, zawierające domieszkę produktów „Dep”, wykazują zmniejszenie zawartości popiołu, natomiast zwiększeniu ulega liczba Conradsona (zawartość koksu), co jednak nie było obserwowane we wszystkich przypadkach (np. tabela 7, olej Lux 10). Po utlenieniu olejów metodą angielską (próby na przyspieszone starzenie) oleje zawierające dodatek produktów „Dep” wykazują zmniejszenie zawartości asfaltów twardych (co jest zjawiskiem bardzo pożądanym), ale równocześnie wzrost zawartości koksu, co obniża wartość olejów.

Reasumując podaną analizę należy stwierdzić, że produkty „Dep” mogą być stosowane w przemyśle jako dodatki podwyższające wskaźniki lepkościowe olejów.

Dla uniknięcia jednak niepożądanego wzrostu zawartości koksu w czasie utleniania olejów należy do olejów dodawać poza produktami „Dep” substancje o własnościach inhibitorów utleniania.

W wyniku przeprowadzonych przez nas badań metoda depolimeryzacji termicznej wysokopolimeryzowanego izobutyleny, znana ogólnie z literatury ostatnich lat, została praktycznie odtworzona i zastosowana do produkcji dodatków do olejów podwyższających ich wskaźniki lepkościowe. Ze względu na prostotę tej metody istnieje możliwość łatwego przerobu poliizobutyleny na omawiane dodatki. Dla jaśniejszego zobrazowania przebiegu procesu i jego wydajności zamieszczamy wykres materiałowy Sankeya.

Otrzymano 19. XI. 1952

Literatura

1. Barron H.: Modern synthetic rubbers, London (1949)
2. B. I. O. S., misc. Rep. Nr 1.
3. C. I. O. S., XXVI - 85.
4. Czernożukow N. I., Puczkow N. G.: Prísadki k smazocznym masłam, Moskwa (1946)
5. Fordyce R., Hibbert H.: J. Am. Chem. Soc. 61, 1905 (1939)
6. Flory P. J.: J. Am. Chem. Soc., 65, 372 (1943).
7. Houwink R.: J. Prakt. Chem., 155, 241 (1940)
8. Kalichewsky V. A.: Modern methods of refining lubricating oils, New York (1938).
9. Lebedew S. N., Koblianskij G. G.: Ber. 63, 1432 (1940).
10. Madorsky L., Strauss S.: Research (Nat. Bur. Standards) 42, 499 (1949).
11. Madorsky L., Strauss S.: J. Inst. Petroleum 35, 308 (1949).
12. Mark H.: Der Feste Körper, Leipzig (1938).
13. Mark H., Tobolsky A. V.: Physical chemistry of high polymeric systems, New York (1950).
14. Meyer K.: Natural and synthetic high polymers: New York (1950).

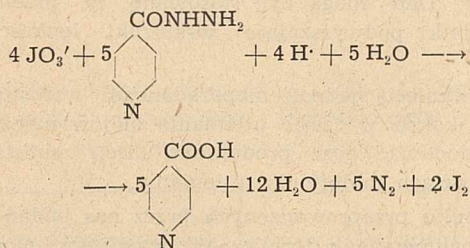
15. Patenty amerykańskie: 2318719 (1943), 2.259.934 (1942), 2.255.396 (1942), 2.430.999 (1947), 2.356.127 (1944), 2.360.632 (1945), niemieckie: 705.940 (1941), 641.284 (1937), 676.909 (1939).
16. Patenty amerykańskie: 2.072.120 (1937), 2.327.705 (1944), 2.424.588 (1947), 2.441.023 (1948), 2.324.357 (1944), brytyjskie: 502.730 (1940), 562.714 (1944), francuskie: 798.722 (1936), 770.803 (1934).
17. Puczkow W. J.: *Nieft. Choz.* **26**, 49 (1948).
18. Reid J. A., Bailey C. C.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 349 (1948).
19. Seymour R. B.: *Ind. Eng. Chem.* **40**, 524 (1948).
20. Smirnow W. J.: *Sinteticheskie kauuczuki*, Moskwa (1949).
21. Thomas R. M., Zimmer J. C., *Ind. Eng. Chem.* **32**, 299 (1940).
22. Van Horne W. L.: *Ind. Eng. Chem.* **41**, 952 (1949).
23. Projekt normy P. K. N. — Przetwory naftowe. Oznaczanie wskaźników lepkościowych olejów smarowych.

Oznaczanie hydrazynu kwasu izonikotynowego metodą jodanową

M. Siruszyński, Z. Bellen

Zakład Analityczny I. Ch. O.

Do oznaczania hydrazynu kwasu izonikotynowego zastosowano metodę jodanową stosowaną dotychczas do oznaczania semikarbazynu i hydrazyny (1). Polega ona na utlenieniu hydrazynu kwasu izonikotynowego jodanem potasowym wg następującej reakcji:



Nadmiar jodanu potasowego oznacza się przez dodanie jodku potasowego i odmiareczkowanie wydzielonego jodu 0,1 n roztworem tiosiarcznanu sodowego.

Opracowano następujący sposób postępowania:

Odważa się ok. 0,2 g hydrazynu kwasu izonikotynowego. Rozpuszcza się go w wodzie w kolbie miarowej o pojemności 250 ml i dopełnia wodą do kreski. 50 ml tego roztworu odpipetowuje się do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem o pojemności 300 ml i zadaje 20 ml 5 n roztworu kwasu siarkowego. Następnie dodaje się 50 ml 0,1 n roztworu jodanu potasowego. Po upływie 3 minut dodaje się do roztworu 15 ml 10% roztworu jodku potasowego i wydzielony nadmiar jodu odmiareczkuje się 0,1 n roztworem tiosiarcznanu sodowego. Pod koniec miareczkowania dodaje się roztworu skrobi.

W taki sam sposób oznacza się normalność roztworu jodanu potasowego stosując wodę destylowaną zamiast roztworu hydrazynu. Zawartość hydrazynu kwasu izo-

nikotynowego x % w próbce badanej oblicza się wg wzoru:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 0,0034285 \cdot 5 \cdot 100}{G} = \frac{(a - b) \cdot 1,714}{G} \%$$

w którym:

- a — ilość ml roztworu jodanu potasowego w przeliczeniu na 0,1 n roztwór,
- b — ilość ml roztworu tiosiarcznanu sodowego w przeliczeniu na 0,1 n roztwór,
- G — odważka hydrazynu kwasu izonikotynowego w g.
- 0,0034285 — ilość g hydrazynu kwasu izonikotynowego odpowiadająca 1 ml 0,1 n roztworu tiosiarcznanu sodowego.

Otrzymano następujące wyniki:

Odważka hydrazynu w g	Ilość ml jodanu potasowego w przeliczeniu na 0,1 n roztwór	Ilość ml tiosiarcznanu sodowego w przeliczeniu na 0,1 n roztwór	% hydrazynu	U w a g i
0,1749	49,70	39,57	99,27	hydrazyn przekrystalizowany nie suszony
„	„	39,57	99,27	
0,2093	„	37,47	100,1	hydrazyn przekrystalizowany suszony 3 godziny w temp. 100°
„	„	37,50	99,9	
0,2332	„	36,07	100,2	
„	„	36,10	100,0	

Literatura

1. Smith G. S.: *J. chem. Soc.* **2**, 1325 (1937)

Otrzymano 4.XII.52.

ZE ŚWIATA

O ŚRODKACH CHŁODZĄCYCH ZAWIERAJĄCYCH FLUOR

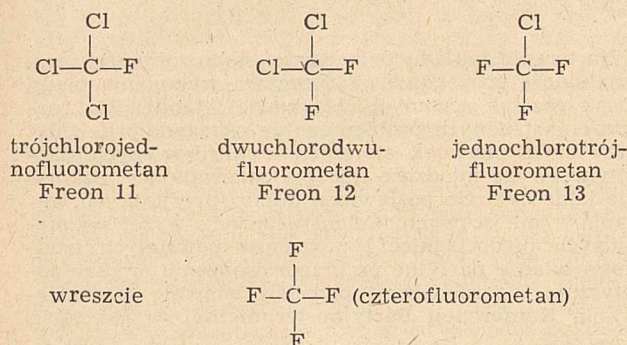
Chem. Techn., R. Muller, **4**, 394 (1952)

W ciągu ostatnich 20 lat zdobyły ogromne znaczenie w technologii organiczne związki krzemu, tzw. silikony i organiczne związki fluoru. Pierwsze z nich znalazły zastosowanie przy produkcji odpornych na dzia-

łanie temperatury lakierów, smarów i gumy, drugie — przy odpornych na działanie chemiczne i wysoką temperaturę tworzyw sztucznych, jak np. teflon, chemicznie odpornych smarów, jak również jako bezpieczne środki chłodzące tzw. freony, frigeny itd.

Technicznie łatwiej jest w węglowodorze wpierw zastąpić wodór przez chlor, a następnie chlor zastąpić fluorem,

W ten sposób z metanu otrzymujemy 4-chlorometan i następnie następujące związki chlorofluorowe:



W odróżnieniu od silikonów, które prawie wszystkie są nietoksyczne, organiczne związki fluoru są nieraz równie toksyczne jak strychnina i kwas pruski (np. kwas jednofluorooctowy CH_3FCOOH) lub tak nieszkodliwe jak fluoroform (CHF_3). Ten pierwszy związek jest stosowany w niektórych krajach jako bardzo skuteczny środek gryzoniobójczy. Zaobserwowano na ogół, że obecność w związku fluorowym grupy CH_2F powoduje specjalną jego toksyczność, przy czym gdy w związku o budowie $\text{F}(\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ liczba n jest liczbą nieparzystą związek jest bardziej toksyczny, niż gdy liczba ta jest parzysta.

Poniżej zajmiemy się już wspomnianymi nietoksycznymi organicznymi związkami fluoru, które z tego powodu znalazły zastosowanie jako środki rozpylające, pędne, do zwalczania szkodników, rozpuszczalniki, jako gazy izolujące w transformatorach wysokiego napięcia i wreszcie jako bezpieczne środki chłodzące.

Czterochlorometan w odróżnieniu od metanu nie jest palny i wybuchowy, tę samą właściwość zachowują również jego fluorowe pochodne, wyżej wspomniane freon 11, 12, 13, i 14. Związki te mogą więc również jak czterochlorometan być stosowane do gaśnic.

Dzięki swojej bezwonnoci i zupełnej nietoksyczności mogą te związki również znaleźć zastosowanie w urządzeniach chłodniczych szpitali i domów towarowych. Te właściwości związków fluoro przy odpowiednich warunkach fizycznych (punkt wrzenia, ciśnienie pary, ciepło parowania) wykorzystane zostały dla techniki chłodniczej.

Freony znalazły duże zastosowanie w Ameryce, Europa pod tym względem pozostaje w tyle. Robione były próby stosowania fluorowych środków chłodzących w Szwecji, Anglii i w Niemczech jeszcze przed drugą wojną światową.

Dwuchlorodwufluorometan (Freon 12) został wprowadzony jako bezpieczny środek chłodzący w r. 1930.

Stwierdzono, że dwuchlorodwufluorometan jest niepalny, nie podtrzymuje palenia, nie wybucha, nie jest toksyczny. Nawet przy stężeniu 20% jest bezwonny, powyżej tego stężenia posiada lekko eteryczny zapach. Niebezpieczne produkty rozkładu (np. fosgen) powstają jedynie przy bezpośrednim zetknięciu dwuchlorodwufluorometanu z płomieniem w specjalnych warunkach, (w zamkniętym pomieszczeniu przy dużych stężeniach dwuchlorodwufluorometanu), przy tym w ilościach minimalnych. Produkty te są w wodzie rozpuszczalne. Przy zastosowaniu odpowiednich smarów dwuchlorodwufluorometan nie wywołuje korozji najczęściej stosowanych metali w maszynach chłodzących.

Nieszczelności w maszynach z dwuchlorodwufluorometanem dają się łatwo wykryć przy pomocy specjalnych lamp czy przez dodanie do smarów substancji o łatwo wyczuwalnym zapachu lub środków barwiących. Związek ten nie działa na kwiaty, owoce, jaryzyny, produkt mleczne i wyroby futrzane.

Rozpuszczalność dwuchlorodwufluorometanu w wodzie jest nieznaczna, co często powoduje zlodowacenie

znajdującej się w maszynach wody i zapchanie wentyli. By uniknąć szkodliwego działania niewielkich ilości wilgoci na tworzenie się lodu, stosuje się prócz takich środków suszących jak żel krzemionkowy, również alkohol lub środek Ice 10, który składa się z eterów glikolowych, kwasu octowego względnie z estrów kwasu mlekowego. W tym samym celu stosuje się również mieszaninę, która wiąże chemicznie wodę, o następującym składzie: 87% alkoholu metylowego, 12% alkoholu sodowego, 1% estru butylowego. Środki chłodzące powinny w takim stopniu rozpuszczać wysokocząsteczkowe składniki smarów, by nie ulegały one krzepnięciu na powierzchni kondensatorów i odprowadzający. Z kauczuków perbutan i neopren uważane są za najwłaściwsze materiały odporne na działanie dwuchlorodwufluorometanu.

Jednochlorodwufluorometan (Freon 22) znalazł zastosowanie jako środek chłodzący przy otrzymywaniu specjalnie niskich temperatur przy stosunkowo niskim ciśnieniu. Przy pomocy kompresorów tłokowych można stosując jednochlorodwufluorometan osiągnąć temperaturę — 61°C przy ciśnieniu 50,8 mm sł. rtęci. W zakresie temperatur — 50°C do — 70°C dwuchlorodwufluorometan nie nadaje się już jako środek chłodzący, raczej jednochlorodwufluorometan. Pary jednochlorodwufluorometanu są w stężeniu 20% bezwonne, powyżej tego stężenia występuje zapach podobny do eteru. Związek ten nie drażni błon śluzowych, może jednak wywołać odmrożenia skóry. Jest nieco bardziej toksyczny od dwuchlorodwufluorometanu. Nie koroduje metali i rozpuszcza 8 razy więcej wody niż dwuchlorodwufluorometan. Jest więc mniej wrażliwy na działanie wody, nawet przy jej zawartości w ilości 0,0025% w temperaturze — 70°C nie występuje jeszcze zlodowacenie wentyli.

Smary stosowane do maszyn chłodniczych z jednochlorodwufluorometanem powinny być specjalnie oczyszczane, by w niskich temperaturach nie wydzielaly się z nich smoliste składniki. Smar powinien być wytrzymały na wyższe ciśnienie i podwyższoną temperaturę bez zwęglania się.

Jednochlorodwufluorometan jest w olejach rozpuszczalny w sposób ograniczony, dwuchlorodwufluorometan natomiast — całkowicie.

Trójfluorochlorometan (Freon 13) znalazł zastosowanie w technice chłodniczej do otrzymywania niskich temperatur przy pomocy niskociśnieniowych wielostopniowych kompresorów tłokowych. Przy zastosowaniu trójfluorochlorometanu można budować urządzenia chłodnicze o temperaturze — 100°C. Nie jest toksyczny i palny. Związek ten znalazł zastosowanie w urządzeniach dla badań przyrządów wielkiej częstotliwości, gdzie w ciągu 90 min. następowało obniżenie temperatury z + 60°C do — 60°C.

Czterofluorometan (Freon 14) umożliwia otrzymanie jeszcze niższych temperatur (do — 140°C) m, jest nietoksyczny i niepalny. Z innych najbardziej znanych środków chłodzących zawierających fluor należy jeszcze wymienić następujące:

Trójchlorojednofluorometan (Cl_3F Freon 11) stosowany w turbokondensatorach do urządzeń klimatyzacyjnych o mocy produkcyjnej do 3000000 kcal/h. Dwuchlorojednofluorometan (CHCl_2F (Freon 21 — handlowa nazwa „termon”) znalazł zastosowanie w lodówkach dla gospodarstwa domowego.

Trójfluorometan CHF_3 (Freon 23) stosowany w kondensatorach tłokowych dla otrzymania niskich temperatur.

Trójchlorotrójfluoroetan $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ (Freon 113) stosowany do klimatyzacji mieszkań, zarówno do ogrzewania jak chłodzenia.

Cyklootofluorobutan C_4F_8 (Freon C) stosowany w pompach ciepłych.

KRONIKA

KONFERENCJA PARTYJNO-TECHNICZNA W ZAKŁADACH AZOTOWYCH IM. F. DZIERŻYŃSKIEGO W TARNOWIE

W dniu 9 listopada 1952 r. odbyła się Konferencja Partyjno-techniczna w Zakładach Azotowych im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie, w której udział wzięli minister Przemysłu Chemicznego inż. B. Rumiński, wiceminister inż. F. Ulak oraz około 500 pracowników z Zakładów MPChem. Podstawowy referat wygłosił inż. Twardzicki, w którym omówione zostały: cel konferencji, przebieg przygotowań do niej oraz osiągnięte wyniki.

Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie w ciągu pierwszych 2 lat Planu 6-letniego wykonały i przekroczyły plany produkcyjne. W pierwszych miesiącach trzeciego roku Planu 6-letniego plany nie były wykonane. Wrzesień ub. r., w którym rozpoczęto przygotowania do konferencji partyjno-technicznej był miesiącem przełomowym — plan został wykonany i przekroczony.

W okresie poprzedzającym przygotowania do Konferencji nie wykonywano planów produkcyjnych, co dało pogorszenie wskaźników techniczno-ekonomicznych, w szczególności kosztów własnych. Na rok 1952 planowano obniżkę kosztów własnych o 11,5% w stosunku do wykonania w roku 1951. Pierwszy kwartał przyniósł przekroczenie kosztów o 12,5% w stosunku do planu na rok 1952. Stan ten stopniowo wzrastał i w pierwszym półroczu 1952 roku nastąpiło dalsze pogorszenie sytuacji i planowany wskaźnik obniżki kosztów własnych wyniósł 14,49%. Okres sprawozdawczy przed przygotowaniem do Konferencji tj. od 1 stycznia do 30 września ub. r. wykazuje ogółem 17,91% przekroczenia w stosunku do planu 1952 r. Niewykonanie wartościowego planu produkcji w roku 1952 uniemożliwiło wykonanie planu finansowego, w szczególności planu akumulacji produkcyjnej oraz planu zysku bilansowego i spowodowało straty bilansowe.

Współzawodnictwo i wynalazczość pracownicza były słabo rozwinięte wskutek niedostatecznego zainteresowania tym zagadnieniem dyrekcji i niedostatecznej inicjatywy czynnika społecznego. Sekcja wynalazczości pracowniczey i Klub Techniki i Racjonalizacji nie rozwinął należytej działalności, na co wskazuje mała liczba zgłaszanych projektów racjonalizatorskich: w roku 1947 — 6, 1948 — 17, w 1949 — 23, w 1950 — 93, w 1951 — 89, w I półroczu 1952 — 52. Główną przeszkodą słabego rozwoju współzawodnictwa pracy był brak ścisłego planowania zmianowego i sprawozdawczości zmianowej. Taki stan rzeczy wykluczał możliwości przedstawiania dokładnego obrazu wykonawstwa poszczególnych brygad i zmian oraz uniemożliwiał należyłą ocenę.

Grupy robocze stosunkowo duże liczebnie wykazywały małą wydajność pracy. Wiele niedociągnięć zanotować należy w Dziale Głównego Mechanika, co było przyczyną trudności w intensyfikacji procesów. Niekoordynowanie planu remontów doprowadzało do nieplanowych postojów poszczególnych agregatów w ciągach produkcyjnych. Należy stwierdzić, że kierownictwo niedostatecznie żyło tym zagadnieniem, natomiast organizacja partyjna stan ten tolerowała. Plany produkcyjne znane były tylko kierownictwu poszczególnych wydziałów, natomiast robotnicy z planami tymi zupełnie byli nieobznajmieni. Polityka kadr odbiegała daleko od zasadniczych potrzeb zakładu, przy czym kluczowe wydziały były niewłaściwie obsadzone kadrą inżyniersko-techniczną.

Do prac technologicznych i postępu technicznego nie wciągano do współpracy naukowców, specjalistów i ekspertów spoza zakładów.

Należy również odnotować zbyt mało starań o wydobycie maksimum możliwości produkcyjnych z aparatury.

Na terenie zakładu była bardzo słabo zorganizowana działalność propagandowa dotycząca wykonania planu (brak gazetek ściennych, błyskawic i tablic). Do rozwiązania trudnych problemów nie wciągano org. ZMP, przy czym stosunek starszych kwalifikowanych pracowników do młodzieży nie był zadowalający. Szkolenie kadr było źle postawione mimo sprzyjających warunków miejscowych. Celem usunięcia wyżej wymienionych niedociągnięć i pokonania powstałych trudności władze partyjne po przeprowadzeniu analizy politycznej i gospodarczej powzięły uchwałę zorganizowania Konferencji Partyjno-technicznej w Zakładzie.

Powołana została komisja główna składająca się z 21 osób zarówno partyjnych, jak bezpartyjnych. Komisja ta miała skierować uwagę na 4 następujące zadania:

1. intensyfikacja procesów technologicznych,
2. obniżka kosztów własnych,
3. usprawnienie organizacji pracy,
4. przyspieszenie oddania do ruchu nowych inwestycji.

Komitet zakładowy opracował plan pracy zmierzający do zmobilizowania nie tylko organizacji partyjnej przez przydzielenie konkretnych zadań członkom partii ale całej załogi, a w szczególności aktywowi bezpartyjnego. Obok aktywowi pracującego bezpośrednio w komisjach, organizacja partyjna zmobilizowała 300 agitatorów dla popularyzowania zadań i celów Konferencji Partyjno-technicznej. Przeprowadzono seminaryjne szkolenia agitatorów, przy czym dla szerszej mobilizacji całej załogi ożywiona została działalność organizacji masowych jak: Rada Zakładowa, ZMP i Rada Kibeca.

Założenia organizacyjne i konkretna praca całej załogi w krótkim czasie dała pomyślne rezultaty, dowodem czego jest zgłoszenie do końca m-ca października 1019 projektów racjonalizatorskich i zorganizowanie 54 brygad młodzieżowych. Dużą pomocą w popularyzowaniu i umasowieniu wynalazczości pracowniczey były masowo wydawane błyskawice i gazetki ścienne. Wygłoszono przy tym ponad 30 odczytów dotyczących zagadnień wynalazczości pracowniczey.

W pracach przygotowawczych do konferencji wyróżniła się praca grupy partyjnej tow. Kazimierczuka z oddziału chloru oraz komisja wydziału pod kierownictwem inż. Krzyżanka. Ilość zgłaszanych projektów, ich punktualne i wzorowe opracowanie wykazały wysoki poziom działalności tej komisji.

Dobra praca grup partyjnych miała bezpośredni wpływ na uaktywnienie grup ZMP-owskich, jak powstanie 54 brygad młodzieżowych, z których wyróżniła się brygada kol. kol. Sekowskiego, Lwa i Majkuta. Na podkreślenie zasługuje również aktywna praca prof. inż. Jaślikowskiego, który złożył w tym okresie 32 projekty racjonalizatorskie mające poważny wpływ na zagadnienia produkcyjne. Nie wszystkie jednak komisje oddziałowe zdały egzamin w okresie przygotowań. Komisje oddziałów Głównego Mechanika i Samodzielny Oddział Wykonawstwa Inwestycyjnego nie zdołały zorganizować planowania i sprawozdawczości dobowej, aczkolwiek wszystkie inne wydziały metodę taką wprowadziły w sposób zupełnie poprawny.

W wyniku wyczerpanej pracy przygotowań do konferencji partyjno-technicznej załoga przyszyła na konferencję z poważnymi osiągnięciami.

W zakresie intensyfikacji produkcji należy szczególnie podkreślić podniesienie produkcji kwasu, energii elektrycznej, cykloheksanolu i amoniaku.

Zespoły inż. Vrobla i inż. Kuszewskiego podjęły pracę nad doprowadzeniem instalacji do stanu zdolnego zabezpieczyć planową produkcję. Po zastosowaniu

szeregu zmian i usprawnień w instalacji wg projektów wyżej wymienionych inżynierów przy współpracy ob. Kolendy (mistrza zmianowego) osiągnięto zadowalający efekt produkcyjny dotyczący jakości oraz przekroczenie zakładanych zdolności produkcyjnej ponad 30%. W okresie przygotowań wpłynęło 411 projektów racjonalizatorskich obejmujących usprawnienia aparatury maszyn i całości zagadnień grupy intensyfikacji produkcji.

W zakresie obniżki kosztów własnych na szczególną uwagę zasługuje uzyskanie oszczędności w zużyciu węgla, amoniaku i energii elektrycznej. W okresie przygotowań do Konferencji pracownicy oddziału parowego zapoczątkowali współzawodnictwo międzyzmianowe o oszczędność węgla. W wyniku współzawodnictwa oddział parowy w m-cu sierpniu zaoszczędził przy nie zmniejszonej produkcji pary 1074 tony węgla dając w ten sposób 29.000 zł oszczędności. W m-cu wrześniu zaoszczędzono 1140,5 ton węgla, co dało w sumie oszczędności 2.214,5 tony tj. 110 wagonów 20-tonowych węgla.

W zakresie mechanizacji na podkreślenie zasługuje opracowanie w tym okresie dokumentacji i wykonanie próbnej aparatury mechanizacji transportu worków saletrzaku z wag „Libra” do wagonów.

Realizacja tych projektów przewiduje oszczędności na sumę 240.000 zł w stosunku rocznym.

Zostało również zmechanizowane podawanie wapna odpadkowego do neutralizacji oraz załadunek wapna do regeneracji ługu, a w realizacji znajduje się również zmechanizowanie transportu mączki do precypitatu. Przewidywane oszczędności tych usprawnień w stosunku rocznym wyrażają się sumą 110.000 zł. W okresie przygotowań do konferencji z zakresu robót ciężkich i pracochłonnych zgłoszono 86 projektów. Ogółem zgłoszono w wydziałach 1114 projektów racjonalizatorskich, z czego 688 przekazano sekcji wynalazczości.

Po podsumowaniu osiągnięć okresu przygotowań do Konferencji Partyjno-technicznej należy stwierdzić, że od września po 7-miesięcznym okresie niewykonania planów produkcyjnych zakład zaczął nawet przekraczać plany produkcyjne.

Powstały warunki do nadrobienia strat powstałych w I półroczu i przygotowano zakład do wykonania zadań planu na rok 1953. Osiągnięcia załogi zdobyte w okresie przygotowań do Konferencji Partyjno-technicznej należy zawdzięczać ofiarnej pracy aktywów partyjnego i bezpartyjnego oraz stałej i systematycznej opiece kierownictwa partyjnego. Dużą pomoc okazały również Związki Zawodowe.

Należy również podkreślić wychowawcze znaczenie okresu przygotowawczego Konferencji w sensie uświadomienia robotników rekrutujących się z okolicznego chłopstwa o znaczeniu mechanizacji i wyższości gospodarki uspołecznionej nad gospodarką indywidualną. Zrozumiano również, jak ważna jest współpraca świadomego inżyniera, technika i robotnika przy rozwiązywaniu zagadnień produkcyjnych w przemyśle.

Okres przygotowań do Konferencji wykazał również, że olbrzymie zadania, jakie wysuwa Plan 6-letni, wymagają w naszej pracy umiejętności wiązania zagadnień gospodarczych z zadaniami politycznymi.

W dyskusji podczas obrad Konferencji zabierali głos przedstawiciele różnych działów produkcji podkreślając znaczenie kontynuowania szlachetnej rywalizacji przy wykonaniu zadań Planu 6-letniego.

Min. Ulak w swoim przemówieniu podkreślił gotowość załogi do wykonania wielkich zadań wbrew wszelkim oporom i kłamliwym wyjaśnieniom o niewykonalności planów.

Przedstawiciel KC PZPR tow. Niedźwiedzki podkreślił znaczenie takich osiągnięć Konferencji, jak: 1000 projektów racjonalizatorskich, powstanie brygad inżynieryjno-technicznych, uruchomienie nowych produkcji, przy czym autorytet partii wobec całej załogi i

inteligencji technicznej znacznie wzrósł. Niedociągnięciami Konferencji zdaniem tow. Niedźwiedzkiego były:

- 1) zbyt późne i niezupełnie istotne opracowanie tematyki Konferencji;
- 2) zbyt żywiołowy i słaby pod względem organizacji bieg prac przygotowawczych;
- 3) niedostateczny udział dyrekcji zakładów, Centralnego Zarządu i Ministerstwa w opracowaniu tematyki i jej realizacji.

Odbyta Konferencja jest pierwszą tego rodzaju konferencją w przemyśle chemicznym i zdaniem dyskutanta doświadczenia jej powinny być wykorzystane przez inne zakłady przemysłu chemicznego.

Do prac takich konferencji na terenie Związku Radzieckiego włączają się instytuty, uczelnie, biura projektowe.

Praca takich konferencji radzieckich powinna stać się dla nas wzorem i przykładem.

Na zakończenie uczestnicy Konferencji przyjęli uchwałę, zobowiązując Dyрекcję do wydania zarządzeń zapewniających realizację projektów i realizację tematyki, która w okresie przygotowań do Konferencji nie została rozwiązana.

KRONIKA INSTYTUTU FARMACEUTYCZNEGO

Instytut Farmaceutyczny został powołany do życia dn. 1.I. 1952 r. w wyniku reorganizacji Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej. Stworzone zostały następujące Zakłady: Syntezy I, Syntezy II, Technologiczny i Biochemii. Ponadto powstały Zakłady — Farmacji Stosowanej oraz Antybiotyków (w Tarchominie). W skład Instytutu weszły również Zakłady Syntezy w Tarchominie i w Krakowie. Oprócz tego zorganizowane zostały Działy: Ogólno-Techniczny i Administracja.

Przed Instytutem Farmaceutycznym postawione zostały poważne zadania:

- 1) otoczyć opieką i w razie potrzeby usprawnić istniejące produkcje środków leczniczych zmierzając do stałego podnoszenia jakości produktów;
- 2) uruchomić produkcję tych podstawowych leków, które dotychczas nie są w Polsce produkowane;
- 3) prowadzić prace badawcze nad nowymi preparatami leczniczymi.

Najpoważniejszymi osiągnięciami IF w ub. r. były:

- 1) uruchomienie produkcji syntetycznej chloromycetyny,
- 2) uruchomienie produkcji hydrolizatów białkowych,
- 3) prace nad otrzymywaniem hydrazidu kwasu izonikotynowego (prowadzone poza planem),
- 4) uruchomienie produkcji penicyliny krystalicznej.

Polska chloromycetyna *) jest otrzymywana za pomocą metody opracowanej przez zespół mgr J. Wolfa, a wprowadzonej do produkcji przez zespół inż. J. Smoleńskiego. Jest to metoda dużo prostsza od zagranicznej (zamiast 14 stadiów posiada jedynie 8), produkt końcowy jest otrzymywany z dużo lepszą wydajnością. Dzięki temu jest on dużo tańszy ze względu na osiągnięte oszczędności w pracy ludzkiej, surowcach i energii. Przy uruchamianiu produkcji chloromycetyny wynikła konieczność uruchomienia dwóch dodatkowych produkcji: nitroetylobenzenu i kwasu dwuchlorooctowego, co także zostało wykonane przez Zakład Technologiczny IF.

За prace nad chloromycetyną pracownicy Instytutu Farmacji mgr J. Wolf, inż. J. Smoleński i techn. Z. Groll otrzymali w 1952 r. Nagrodę Państwową II stopnia.

*) Chloromycetyna jest skutecznym lekiem w takich chorobach jak: zapalenie płuc, tyfus brzuszny, koklusz, dyzenteria i zakażenie dróg moczowych.

Równie poważnym sukcesem było opracowanie przez Zakład Biochemii IF pod kierunkiem laureatki nagrody państwowej z 1951 r. — doc. dr I. Chmielewskiej i wprowadzenie do produkcji hydrolizatów białkowych. W wyniku opracowanej metody wykorzystującej krew bydłą, która jest odpadem przemysłu spożywczego, otrzymuje się preparat przyswajalny przez organizm w 90% i nie posiadający żadnych szkodliwych działań ubocznych. Hydrolizaty białkowe znajdują zastosowanie w leczeniu krwawych biegunk u dzieci oraz jako preparat odżywczy przed- i pooperacyjny w wypadkach niemożności odżywiania doustnego.

Bardzo poważnym osiągnięciem IF było rozpoczęcie prac nad hydrazidem kwasu izonikotynowego przez Zakłady Syntezy w Warszawie i w Krakowie. Prace te prowadzone były poza planem i przystąpiono do nich natychmiast po uzyskaniu pierwszych wiadomości o tym nowym leku, tj. w marcu ub. r. Przez 3 miesiące IF dostarczał hydrazidu kwasu izonikotynowego do wielu klinik i sanatoriów. Doświadczenia zebrane przy pracach laboratoryjnych przekazane zostały do przemysłu, który już w lipcu ub. r. uruchomił produkcję tego cennego leku.

Wreszcie czwartym dużym osiągnięciem jest polska penicylina krystaliczna. Dzięki wysiłkowi zespołu pracującego pod kierunkiem mgr Z. Synowiedzkiego, a złożonego z pracowników Zakładu Antybiotyków IF i pracowników Tarchomińskich Zakładów Farmaceutycznych, uruchomiono w bardzo krótkim czasie produkcję penicyliny krystalicznej. Lecznictwo polskie otrzymało nowy cenny lek o jakości znacznie wyższej niż dotychczas produkowana penicylina.

Poza tymi czterema sukcesami o pracy IF świadczą następujące dane:

W roku 1952 zakończonych zostało całkowicie 20 tematów obok już wymienionych — m. in. takie jak:

Sulfametazyna — sulfamid silniejszy w działaniu i mniej toksyczny niż sulfatiazol; stosowany w ostrej czerwonce, zgorzeli i w schorzeniach wirusowych.

Cardiazol — lek stosowany przy zapaściach, osłabieniu krążenia i oddychaniu, przy zatruciach itd.

2-jodo-4-metylopiperydyna — składnik główny „Tiodazyne” stosowanej przy ostrym i przewlekłym reumatyzmie.

N-etylc-piperydyna — surowiec do otrzymywania penicyliny prokainowej i krystalicznej.

Perabrodil — środek kontrastowy do rentgenografii nerek, moczowodów itd.

Antistina*) — wybitny lek przeciwalergiczny. Stosowany w astmie, chorobie surowiczej, egzemie i innych.

Penicylina prokainowa — łatwo przyswajalna postać penicyliny krystalicznej, bezbolesna w użyciu.

Adrenalina — lek zwężający naczynia krwionośne, podnoszący ciśnienie krwi. Stosowany do miejscowych znieczuleń przy krwawieniach żołądka i kiszek.

Adalina — lek uspakajający, łagodny środek nasenny.

Dużo uwagi poświęcono stalemu podnoszeniu jakości naszych leków. Z prac prowadzonych w tym kierunku wymienić należy opracowanie właściwych metod konfekcjonowania takich preparatów jak: Jochinol-kazeiny, Artrosanu i innych.

W okresie sprawozdawczym rozpoczęto 10 tematów przewidzianych w planie na rok 1953. Obok prac planowych prowadzono jednocześnie prace interwencyjne na zlecenie przemysłu. Prac tych w r. 1952 wykonano 6.

*) Metoda laboratoryjna została opracowana przez prof. dr. W. Polackową w Politechnice Warszawskiej.

Z prac prowadzonych bieżąco daleko zaawansowane są badania nad syntetyczną kofeiną (lek pobudzający układ nerwowy, zwiększa ciśnienie tętnicze, poprawia ogólny stan układu krążenia), witaminą C (otrzymywaną wg metody radzieckiej), nad heparyną (lek zmniejszający krzepliwość krwi stosowany przy dużych zakrzepach żył, zatorach tętnicy głównej itp.), solą wapniową penicyliny, dekstranem (lek zastępujący krew, stosowany przy dużych wykrwawieniach) oraz nad streptomycyną (opracowana została laboratoryjna metoda otrzymywania).

Z tego pobieżnego przeglądu prac wykonanych, prowadzonych bieżąco i projektowanych widać wyraźnie coraz poważniejszą rolę, jaką odgrywa Instytut Farmaceutyczny w naszych dążeniach do całkowitego uniezależnienia się od zagranicy nie tylko w zakresie leków podstawowych, lecz nawet tak skomplikowanych preparatów, jak np. hydrolizaty białkowe, antybiotyki, chloromycetyna, kofeina i cały szereg innych.

W okresie sprawozdawczym pracownicy Instytutu Farmaceutycznego opublikowali 12 prac oryginalnych, referatów i notatek laboratoryjnych na łamach „Przemysłu Chemicznego”, „Wiadomości Chemicznych” i innych czasopism.

W tymże okresie zgłoszono 5 zastrzeżeń patentowych.

Na rok 1953 planowane jest prowadzenie prac w tym samym kierunku co w roku ubiegłym, tj. zmierzających do dalszego uzupełnienia asortymentu leków w Polsce, jak również prac nad usprawnieniem produkcji szeregu preparatów już znajdujących się w użyciu. Szczególny nacisk położony zostanie na podniesienie ich jakości.

Wł. G.

KRONIKA SITPCHEM

Sprawozdanie za III kwartał 1952 r. z działalności Stowarzyszenia

Na ostatni dzień III kwartału r. ub. ilość jednostek terenowych wynosiła: 13 oddziałów i 79 kół. Roczny plan organizacji kół terenowych wykonano do dn. 1.X.52 r. w 106%. Ilość członków Stowarzyszenia w III kwartale wyniosła 4579 osób.

W akcji odczytowej zaplanowano 89 odczytów; do 1.X. odbyło się 86 odczytów.

Komisja Postępu Technicznego z powodu przypadającego w III kwartale okresu urlopowego odbyła tylko dwa posiedzenia. Na podkreślenie zasługuje opracowanie i przedyskutowanie dwóch referatów: „Komisje Postępu Technicznego a VII Plenum KC PZPR” oraz „Rola postępu technicznego na tle wypowiedzi Prezydenta Bolesława Bieruta”.

Prace Komisji szły w kierunku dalszego wzmaganie akcji produkowania aparatury pomiarowej oraz rozróżniania opieki (przy pomocy jednostek terenowych SITPCHEM) nad akcją konserwacji aparatury (remontów). W celu utrzymania ścisłego kontaktu z jednostką zaopatrzenia przemysłu w sprzęt pomiarowo-kontrolny zaproszono do prac KPT przedstawiciela Varmexu, KPT osiągnęła duże sukcesy na polu racjonalizacji i wynalazczości — wzrost współczynnika wynalazczości wyniósł 16%. Zorganizowano seminarium, II rzut kursu dla racjonalizatorów, przygotowano akcję zmniejszenia zużycia surowców siarkonośnych, a w dniu 4.VII.52 r. odbyła się w Sosnowcu konferencja na temat wprowadzenia metody inż. Kowalowa do działu gazogeneratorów. Wynikiem tej narady było zwiększenie o 50% wydajności gazogeneratorów w Dworach. Dzięki akcji oszczędzania paliwa przez automatyzację urządzeń i właściwe instruowanie załogi osiągnięto 5 milionów złotych oszczędności.

Ilość zobowiązań indywidualnych i zbiorowych zgłoszonych w III kwartale wyniosła 661, przy udziale 6 208 osób. Suma uzyskanych oszczędności — złotych 88 802 900. — Komisja Kwalifikacyjna odbyła w III kwartale 3 posiedzenia i rozpatrzyła 16 podań, z których 13 po zakwalifikowaniu skierowano na Politechnikę. Uchwalono wystąpić do Głównej Komisji NOT z wnioskiem o nowelizację ustawy z dn. 28.II.48 w ten sposób, żeby kandydatów posiadających co najmniej

3 lata studiów na Politechnice, Akademii Górniczej lub Uniwersytecie traktować na równi z absolwentami szkół zawodowych.

Komisja TOP zorganizowała łącznie z MPChem ogólnopolską naradę w Brzegu Dolnym w dniu 10. VII. 1952 r., wzięła udział wraz z MPChem i Zarządem Głównym Z.Z.Prac.Prz.Chem. w opracowywaniu konkursu na najlepszy pomysł racjonalizatorski z dzie-

dziny BHP oraz rozpoczęła propagandę zagadnień BHP w czasopiśmie fachowych.

Stowarzyszenie brało czynny udział w przygotowaniach do II Kongresu Inżynierów i Techników Polskich oraz przystąpiło do organizacji konferencji „Szczarnictwo w przemyśle chemicznym” i opracowało jej szczegółowy program. Przygotowania do miesiąca MPPR zostały zakończone w terminie.

KRONIKA ZAGRANICZNA

Prezydium AN ZSRR w październiku r. ub. zajęło się oceną wyników osiągniętych w pracach badawczych przez Instytut Chemii Ogólnej im. N. S. Kurnakowa. Wśród licznych prac badawczych rozpoczętych jeszcze przez Kurnakowa pracownicy naukowci ustalili racjonalny skład nowych skoncentrowanych bezchlorowych nawozów sztucznych. Stanowią one roztwory stałe o wysokim stężeniu substancji pokarmowych: fosforu, potasu i azotu. Próby rolnicze przeprowadzane w ciągu szeregu lat wykazały korzystny wpływ tych nawozów na podwyższenie plonu licznych upraw rolnych. Prezydium AN zwróciło uwagę na konieczność sprawdzenia na wielką skalę warunków stosowania nowych nawozów w sowchozach i kołchozach. Do planu Instytutu Badania Gleby i Ogrodu Botanicznego AN ZSRR wstawiono na r. 1953 badania wpływu nowych nawozów na wegetację ważniejszych roślin uprawnych i na stan gleby.

* * *

W związku z uchwałami XIX Zjazdu Partii Komunistycznej Związku Radzieckiego, prof. N. Diemieniew, członek prezydium uralskiego oddziału AN ZSRR, zwraca uwagę na konieczność pełniejszego niż dotychczas wykorzystania bogactw naturalnych Uralu. Związek Radziecki posiada w ogóle niezmiernie bogactwa naturalne, jednakże Ural zajmuje przodujące miejsce na świecie pod względem różnorodności i nagromadzenia tych bogactw. Niektóre z nich, jak źródła soli eksploatowane są już od 500 lat, miedź i żelazo — od 300 lat, a pierwsze kopalnie złota uruchomiono przed 200 laty. Od dawna znane były i eksploatowane uralskie kamienie szlachetne i półszlachetne. Do rewolucji październikowej zidentyfikowano na Uralu około 400 minerałów kopalnych, a w tej chwili liczba ich dochodzi już do tysiąca, przy czym ilość złóż eksploatowanych przekracza kilka tysięcy. Rudy żelazne i manganowe, węgiel, ropa naftowa, sole potasowe i magnezowe, rudy miedziane, cynkowe i niklowe, żelazo rodzime, gliny ogniotrwałe, surowce ceramiczne, piaski szklarskie i liczne inne surowce mineralne stanowią potężną uralską bazę surowcową dla potrzeb przemysłu socjalistycznego. Złóża Uralu są wielometaliczne. Stanowią one kompleksy złożone z różnych pierwiastków. Jednocześnie wyzyskanie wszystkich cennych materiałów rudy uralskich, nawet tych, które występują w formie domieszek, stanowi najbardziej celową i ekonomiczną eksploatację tych bogactw. N. Diemieniew zwraca uwagę, że jakkolwiek współczesny stan techniczny zakładów metalurgicznych w ZSRR pozwala na wykorzystanie w pełni wszystkich składników rud wielometalicznych, niektóre zakłady uważają jeszcze takie postępowanie za nieekonomiczne. A jednak uzyskane produkty uboczne nie tylko zapewniają ekonomię procesu, ale czynią go o wiele bardziej rentownym. Technologia opracowana w Instytucie Chemii i Metalurgii uralskiego oddziału AN ZSRR pozwala na kompletne wyzyskanie wszystkich cennych produktów występujących w pyłach po przeróbce rud typu piritów, a urządzenia w zakładach przemysłowych do przeróbki pymotów (które istniały już w okresie przez II wojnę) umożliwiają uzyskanie z tych pyłów nawet soli metali rzadkich. Dzięki współczesnej technice flotacyjnego wzbogacania rud, można uzyskiwać koncentraty wszystkich występujących w tych rudach składników, co pozwala uniknąć wszelkich strat przy eksploatacji bogactw naturalnych. Sprawa

ta ma również zasadnicze znaczenie przy przeróbce rud żelaznych, która (wobec określonego przez XIX Zjazd kolosalnego wzrostu surowki żelaznej) przybiera coraz większe rozmiary. W rudach tych mianowicie wartość eksploatowanego żelaza stanowi zaledwie 10—35% wartości ogólnej wszystkich pożytecznych składników, które można z rud tych otrzymać.

* * *

Dziedzina wykorzystania energii słonecznej dla celów naukowych i technicznych jest z powodzeniem opracowywana w ZSRR. Jak podaje agencja TASS skonstruowano już wiele aparatów opartych na energii słonecznej, które znalazły zastosowanie w przemyśle, medycynie, rolnictwie. W laboratorium heliotechnicznym Instytutu Energetyki AN ZSRR pracuje aparat, którego lustro skupiające promienie słoneczne automatycznie przesuwają się za słońcem. Dzięki możliwości osiągnięcia za pomocą tego aparatu temperatury dochodzącej do 3 000°C (temp. topnienia wolframu) znalazł on już zastosowanie w metalurgii.

* * *

W listopadzie r. ub. otwarto uroczystie w Pradze czechosłowacką Akademię Nauk. Powstała pierwsza w historii Czechosłowacji placówka jednocząca wszystkie siły naukowe kraju. Usunęła ona rozbieżności organizacyjne i ideowe. Powstał wielki ośrodek twórczej myśli naukowej kraju, w którego 8 sekcjach i 40 instytutach naukowo-badawczych, laboratoriach i bibliotekach pracę prowadzi kilkuset uczonych. Wokół Akademii skupiło się również około tysiąca pracowników naukowych zatrudnionych w różnych innych instytucjach badawczych. Nowopowstałą placówkę powitał w imieniu AN ZSRR prof. W. Winogradow.

* * *

Węgierskie miasteczko Veszprém położone niedaleko od jeziora Balaton jeszcze w r. 1948 liczyło 19 000 mieszkańców, w r. 1950 liczba mieszkańców jego osiągnęła 27 000, a w r. 1954 — dojdzie do 60 000. Rozwój ten zawdzięcza Veszprém rozbudowie przemysłu chemicznego i naftowego. Obok Politechniki powstał tam w r. 1952 Instytut Badawczy Olejów Mineralnych i Gazów Naturalnych oraz Chemiczny Instytut Badawczy. Prowadzone badania obejmują koksowanie, ekstrakcję fenolu z gazu świetlnego oraz produkcję taniach smarów z dobrą wydajnością. Politechnika w Veszprém posiada 4 wydziały: przemysł chemiczny, przemysł olejów mineralnych i węgla, elektrochemię i przemysł krzemianów. Studia mają ściśle praktyczny charakter. W halach Politechniki uruchamiane są półtechniki, przy których przyszli inżynierowie będą mogli obznajmiać się dokładnie z procesami fabrycznymi.

* * *

Wypracowano nową metodę zastosowania energii elektrycznej do procesów chemicznych. Jeśli przy elektrolizie umieścić jedną elektrodę w komorze gazowej, otrzymuje się urządzenie, które pozwala na specyficzne zużytkowanie energii elektrycznej w procesie chemicznym. W okolicy katody w łuku jarzeniowym powstaje obszar silnej koncentracji energii. W

obszarze tym np. przy 4% roztworze alkoholu w wodzie można otrzymać przy prądzie ca 0,25 kW do 130 l/kWh gazu o przeciętnym składzie: ca 50% H_2 , ca 20% CO , ca 10% CH_4 , ca 10% C_2H_2 oraz niewielkie ilości dwutlenku węgla i tlenu. Przez wdmuchiwanie CO_2 do łuku stosunek wodoru do CO może być dowolnie zmieniany. Dąży się do osiągnięcia stosunku $H_2:CO = 2:1$ odpowiedniego dla syntezy Fischer-Tropscha. Nowy proces elektrolizy jarzeniowej nadaje się do obróbki organicznych ługów odpadkowych, np. siarczynowych ługów papierniczych. W obszarze silnej koncentracji energii powstają wysokie temperatury przyspieszające szybkość reakcji, którą można mierzyć przez pomiar szybkości powstawania gazów. Przy normalnej elektrolizie tak wielkie szybkości reakcji są nieosiągalne. Materiał elektrod przy elektrolizie jarzeniowej nie odgrywa żadnej roli.

* * *

Proces galwanicznego osadzania glinu na powierzchni innych metali daje w temperaturze pokojowej gładkie i miękkie powłoki. Elektrolit stanowi roztwór bezwodnego chlorku glinu z dodatkiem wodoru metalu w eterze etylowym. Optymalne stężenie bezwodnego chlorku glinu stanowi 2—3 moli/l (265—400 g/l). Dobre wyniki otrzymuje się stosując wodorek litu (0,5—1 mola/l = 4—8 g/l) lub odpowiednią ilość wodoru litowo-glinowego. Wodorki sodu i potasu nie nadają się. Gęstość prądu pożądana — 5 A/dm². Otrzymano powłoki glinowe o grubości 0,5 mm przy wydajności prądu ca 100%. W chwili obecnej względy ekonomiczne nie pozwalają na techniczne zastosowanie procesu, gdyż wymaga on pracy bez dostępu powietrza i wilgoci.

* * *

W Chinach stosowano od wieków dla ochrony roślin uprawnych mielone korzenie krzewu o nazwie botanicznej *Tripterigium Wilfordi*. Nowsze badania wykazały, że krzew ten może być źródłem cennych środków owadobójczych przy zwalczaniu szeregu szkodników zbóż, kapusty i in. Rozpoczęto w tym celu plantowanie wymienionej rośliny i wg starodawnej metody stosowano jej korzenie jako insektycyd. Nie jest to środek kontaktowy, nadaje się tylko przeciw owadom karmiącym się owocami lub liśćmi, czy łodygami roślin. Ostatnio z *Tripterigium Wilfordi* wyeliminowano 4 związki chemiczne odpowiedzialne za jego własności owadobójcze: wilforinę, wilforginę, wilfordinę i wilfortrinę. Budowa związków jest mniej więcej poznana. Insektycyd jest absolutnie nieszkodliwy dla zwierząt ciepłokrwistych.

* * *

Ostatnio prasa zagraniczna poświęca stale wiele miejsca badaniom nad zastosowaniem ultradźwięków. Chociaż badania są w toku, już dziś powiedzieć można, że zastosowanie to może być bardzo różnorodne i ciekawe. Specjalnie w chemii ultradźwięki mogą znaleźć zastosowanie w charakterze środków emulgujących i depolimeryzujących. Przy ich pomocy przeprowadzono rozbić cząsteczki krochmalu, żelatyny, alginianów. Sacharozę można przez działanie ultradźwięków przeprowadzić w monosacharydy. Na liczne reakcje chemiczne ultradźwięki działają przyspieszająco. Jako ciekawy przykład można tu przytoczyć, że podczas, gdy naturalne dojrzewanie wina trwa lata, przy pomocy ultradźwięków może ono być osiągnięte w parę godzin. Ze względu na to, że bakterie, mikroorganizmy i glony ulegają pod wpływem ultradźwięków rozerwaniu, możliwość zastosowania tej techniki w sterylizacji zdaje się nie ulegać wątpliwości. Organizm ludzki reaguje na ultradźwięki o wysokim natężeniu, ostrym głębokim bólem. Ultradźwięki o słabszym natężeniu stosowane są w medycynie i mają dawać ulgę w reumatyzmie, lumbago itp., jakkolwiek mechanizm tego działania nie jest dotąd wyjaśniony. Na ogół są to ba-

dania najnowsze, oparte na próbach laboratoryjnych i wymagają jeszcze dalszych dokładnych studiów.

* * *

Japońska metoda powlekania wełny lateksem polega na następującym postępowaniu. Lateks jest emulgowany przy pomocy aktywatora kationowego (chlorowcopochodnej alkylopirydyny), a jego pH doprowadza się do wartości 9—10 przy pomocy amoniaku. Wełnę ogrzewa się do 50°C z 1% obj. lateksu. Wełna powlekana lateksem nie zbiega się w praniu. Wyroby dziane z takiej wełny posiadają dużą wytrzymałość na rozrywanie, ale ciągliwość ich jest ograniczona.

* * *

Chromatografia na kolumnach jest metodą powolną, lecz daje dobre rezultaty. Wymiana jonów stanowi metodę szybszą i skuteczną w tych przypadkach, gdy można ją zastosować, ale jest to metoda droga, zwłaszcza przy większym stężeniu jonów. W. C. Bauman i R. M. Wheaton opracowali metodę usuwania jonów, która opiera się na wyzyskaniu zjawiska występującego w ziarnach żywic będących wymiennicami jonowymi. Ziarna te, zwłaszcza przy żywicach silnie zjonizowanych, wykazują działanie odpychające w stosunku do jonów w roztworze wodnym. Stężenie rozpuszczonego silnego elektrolitu w zetknięciu z cząstkami żywic jest znacznie wyższe w wodzie otaczającej te cząstki niż wewnątrz cząstek. Stosunek stężeń z zewnątrz i wewnątrz ziarn może dojść do 10:1. Większość nieelektrolitów (a także słabo zjonizowane substancje, jak np. kwas octowy, amoniak) nie wykazują wcale tego różnicowania stężeń, lub — niewielką różnicę w kierunku odwrotnym. W nowej metodzie usuwania jonów żywice mogą pracować bez regeneracji; wymagane jest tylko przemycanie wody. Instalacja jest przez to uproszczona, zbyteczne są również wszelkie odczynniki do regeneracji. Poważnym minusem metody jest konieczność rozcieńczenia produktu. Żywice muszą mieć tę samą postać jonową, co jonowy składnik mieszaniny, która ma być rozdzielana. Wymiennicz jonowy zasadniczo może być dowolny, ale najlepsze wyniki dają wysoko zjonizowane żywice. Pożądana jest możliwie duża różnica między stałymi jonizacji dla jonowych i niejonowych składników mieszaniny, ale można rozdzielać nawet dwa składniki zjonizowane, o ile ich stałe różnią się dostatecznie. Ogólnie: jonowy składnik musi mieć stałą jonizacji większą niż $5 \cdot 10^{-2}$ a pożądaną jest, aby K było większe niż $2 \cdot 10^{-1}$. Składnik niejonowy musi mieć stałą mniejszą niż $2 \cdot 10^{-1}$, pożądaną $K = 5 \cdot 10^{-2}$. W układach zawierających wysoko zjonizowane elektrolity, jak np. kwas solny i zupełnie niejonowe lub słabo zjonizowane składniki, np. kwas octowy ($K = 1,75 \cdot 10^{-5}$) rozdział zachodzi ostro i kompletnie. Przeprowadzone pomyślne doświadczenia nad usuwaniem jonów kwasu solnego z roztworów kwasu octowego i dwuchlorooctowego, a jonów chlorku sodu z roztworów alkoholu etylowego, aldehydu mrówkowego i kwasu borsnego, pozwalają wnioskować o przydatności metody przy uwalnianiu roztworów substancji niejonowych od jonowych zanieczyszczeń. Autorem metody wydaje się to tylko jednym z jej wielu zastosowań. Mieszaninę roztworów wodnych substancji jonowej i niejonowej pompuje się od góry do kolumny wypełnionej wymiennicem jonowym. Składnik jonowy jest wykluczony przez ziarna żywicy i pozostaje wokół nich w roztworze. Nieelektrolit natomiast częściowo przepływa obok ziarn, częściowo dyfunduje przez nie. W ten sposób substancja niejonowa pozostaje w tyle za elektrolitem przy jego przejściu przez kolumnę. Zanim powolny niejonowy składnik osiągnie dół kolumny, oddzielenie jest prawie kompletne. Najpierw usuwa się elektrolit — następnie do oddzielnego zbiornika nieelektrolit. Rozcieńczenie następuje skutkiem tego, że po każdej porcji mieszaniny przepuszczanej przez kolumnę przemycamy tę kolumnę raz lub więcej razy wodą. Dalsze badania nad doбором odpowiedniego typu żywic, średnicą ziarn, stężeniami elektrolitów i nieelektrolitów są w toku.

PRZEGŁĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII

OPRACOWANY PRZEZ

OŚRODEK DOKUMENTACJI PLACÓWEK NAUKOWO—BADAWCZYCH MPCHEM

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK IV

WARSZAWA, STYCZEŃ 1953

NR 1

Przegląd Dokumentacyjny Chemii ujęto w następujące grupy:

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

Nagłówek każdej analizy dokumentacyjnej składa się z trzech części: pierwsza cyfra oznacza bieżący numer analizy w danym roczniku „Przeglądu Dokumentacyjnego”; środkowe cyfry są symbolem klasyfikacji dziesiętnej; liczba 25 jest symbolem Ośrodka Dokumentacji Placówek Naukowo-Badawczych MPCHEM, a cyfry ostatnie oznaczają bieżący numer i rok „Przeglądu Dokumentacyjnego.”

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

IG 536.4.032.2.08:532.712.08 25 — 1,53

Hargitay B., Kuhn W., Wide H. (Universität Basel). **Mikrokryoskopowa metoda dla bardzo małych ilości roztworów** (0,1–1 gama). „Eine mikrokryoskopische Methode für sehr kleine Lösungsmengen (0,1–1 gama)” *Experientia*, t. 7, Nr 7, lip. 51, str. 276; A 4, 2 str. 1 fotogr., 2 rys., 1 tabl., 9 poz. bibl. — Podano metodę pomiarów osmotycznych i kryoskopowych wraz z opisem aparatury dla bardzo małych ilości roztworów, przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego.

2W 536.6:541.123.21:547.233.32:547.546 25 — 1,53

Siemienchenko W. K., Skripow, W. P. (Moskowskij gosudarstwiennyj uniwersitet im. A. W. Łomonosowa). **Fazowe przejścia II rzędu i zjawiska krytyczne. III. Pojemność cieplna ciekłych dwuskładnikowych mieszanin w krytycznym obszarze rozwarstwiania**. „Fazowyje pieriechody 2-wo roda i kriticzeskie jawlenija. III. Tieplojemkost' zidkich binarnych smiesiej w kriticzeskoj oblasti rasslaiwania” *Z. fiz. Chim.*, t. 25, Nr 3. Marz. 51, s. 362, B 5; 6 str., 2 rys., 6 wyk., 7 poz. bibl. — Opracowano kolorymetr specjalnej konstrukcji do pomiarów pojemności cieplnej mieszanin dwuskładnikowych w krytycznym obszarze rozwarstwiania. Dokonano pomiarów pojemności cieplnej układów: trójetiloamina — woda i nitrobenzen — heksan.

3W 662.743:622.337:541.127.1 25 — 1,53

Weller S., Pelipetz N. G., Friedman S.: (US Bureau of Mines, Bruceton, Pa.) **Kinetika uwodorniania węgla. Konwersja asfaltu**. „Kinetics of coal hydrogenation. Conversion of asphalt” *Industr., Engng., Chem.*, t. 43, Nr 7, lip. 51, s. 1572; A 4, 3 wyk., 3 str., 4 tabl., 5 poz. bibl. — Znajomość reakcji uwodorniania asfaltu rzuca wiele światła na przebieg procesu uwodornienia węgla, gdyż asfalt jest produktem pośrednim w tym procesie. W temp. 400 — 440°C asfalt uwodornia się w 92% do produktów ciekłych, a w 8% do gazowych. Energia aktywacji tej reakcji wynosi 36 kcal/mol. Reakcja jest pierwszego rzędu w stosunku do stężenia asfaltu i pierwszego rzędu w stosunku do ciśnienia wodoru. Przedyskutowano kinetykę powyższej reakcji.

4W 545.84 25 — 1,53

Raczinskij W. W.: **Chromatografia na bibule**. „Bumażnaja chromatografia” *Usp. Chim.*, t. 19, Nr 4, kwiec. 50, s. 445; B 5; 20 str., 2 rys., 1 tabl., 126 poz. bibl. — Historia i teoria chromatografii. Analiza jakościowa i ilościowa małych ilości mieszanin metodą chromatograficzną. Opis metod oznaczania peptydów i aminokwasów, nukleinowych i produktów ich rozpadu, flawonów, antocyjanów i ich pochodnych, węglowodanów i kwasów organicznych. Zastosowanie metod chromatograficznych w badaniach biochemicznych, mikrobiologicznych itd. Oznaczanie związków nieorganicznych. Radiochromatografia.

5 661.715.21 25 — 1,53

Binder G. G.: White R. R. (University of Michigan, Ann Arbor, Michigan). **Synteza metanu z dwutlenku węgla i wodoru**. „Synthesis of methane from carbon dioxide and hydrogen” *Chem. Engng. Progr.*, t. 46, Nr 11, list. 50, s. 563; A 4; 12 str., 1 rys., 31 wyk., 5 tabl., 14 poz. bibl. — Syntezę metanu przeprowadzono na kontakcie niklowym przy zmieniającym się stosunku substratów (wykonano pomiary przy znanej zawartości początkowej metanu), w temp. 230 — 400°, pod ciśnieniem 1 atm. Podano równania, umożliwiające obliczenie szybkości zachodzącej reakcji.

6W 532.72:545.84 25 — 1,53

Muller R. H., Clegg D. L. (New York University, New York): **Chromatografia na bibule. Badania kinetyczne**. „Paper chromatography. Kinetic studies” *Anal. Chem.*, t. 23, Nr 3, marz. 51, s. 408; A 4, 4 str., 3 wyk., 7 tabl., 6 poz. bibl. — Zbadano wpływ temperatury, składu mieszaniny oraz nasycenia parą, na szybkość dyfuzji. Wysłunęto pogląd, że automatyczne metody badania ruchu rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej umożliwią szybką ocenę przydatności bibuły do celów chromatografii.

7W 536.421.1:536.423.1:541.43 25 — 1,53

Berton A.: **Zależności między temperaturami topnienia i wrzenia pierwiastków**. „Relations entre les températures de fusion et les températures d'ébullition des éléments” *C. r., Paris*, tyg., t. 233, Nr 2, lip. 51, s. 151; A 4; 2,5 str., 2 wyk., 1 tabl., 7 poz. bibl. — Zbadano i przed-

Chemia Fizyczna, Elektrochemia, Kataliza.

stawiono graficznie zależność temp. wrzenia pierwiastków od ich temp. topnienia. Stwierdzono dla niektórych grup pierwiastków pewne zależności, dające się ująć we wzór, umożliwiający odnajdywanie np. temp. topnienia pierwiastków, gdy znana jest temp. wrzenia i odwrotnie. Ustalono 14 wzorów obejmujących prawie wszystkie pierwiastki.

8G 541.13:541.123.5:546.723.267.56 25 — 1,53

Freise V.: **O mechanizmie tworzenia membran z żelazocyjanku miedzi.** „Zum Bildungsmechanismus der Ferrocyanokupfermembran“. Z. Elektrochemie, t. 55, Nr 6, sierp. 51, s. 561; A 4, 5 str., 8 wyk., 4 mikrogr., 6 poz. bibl. — Badano tworzenie membrany w zatycczej agarowej rozdzielającej roztwory żelazocyjanku potasu i siarczynu miedzi. W pierwszej chwili w agarze powstaje stosunkowo gruba warstwa osadu, która na skutek szybko przebiegającej polimeryzacji, tworzy membranę grubości ok. 10 μ . Stosunek „stechiometryczny“ roztworów obliczono na podstawie składu membrany $K_4Fe(CN)_6:CuSO_4 = 2:1$. Membrana działa dla jonów K^+ , jak wymiennik jonów.

9G 541.183.1 25 — 1,53

Troesch A. (Faculté des Sciences de Lyon): **Przyczynę do uogólnienia równań adsorpcji wielocząsteczkowej, Brunauera Emmetta i Tellera oraz Huttiga.** „Contribution à une généralisation des équations d'adsorption multimoléculaire de Brunauer, Emmett et Teller et de Huttig“. J. Chim. phys. biol., t. 48, Nr 9 — 10, wrzes. — październ. 51, s. 454; A 4, 11 str., 19 wyk., 2 tabl., 24 poz. bibl. — Wyprowadzono ogólne równanie adsorpcji pozwalające na obliczenie izoterm adsorpcji z czterech stałych fizycznych. Równanie Brunauera, Emmetta i Tellera oraz równanie Huttiga stanowią szczególne przypadki i są objęte proponowanym równaniem.

10G 532.74:547.26:547.233 25 — 1,53

Hatem S. (Sorbona — Paryż, Uniwers. Hanoi): **O asocjacji alkoholi z aminami alifatycznymi.** „Sur le mode d'association des alcools avec les amines aliphatiques“. J. Chim. phys. biol., Paris, mies., t. 48, Nr 9 — 10, wrzes. — październ. 51, s. 407; A 4, 4,5; 10 wyk., 7 poz. bibl. — Asocjacja alkoholi i amin. obserwowana przez pomiary przewodnictwa elektrycznego, wpływu ultradźwięków, stałej magnetycznej, absorpcji w ultrafiolecie i widma Ramana. Przypuszczalna budowa cząsteczki zasocjowanej.

II. CHEMIA NIEORGANICZNA

11G 539.232:546.57 25 — 1,53

Jaenicke W.: **Tworzenie nalołów na srebrze w wodnych roztworach i ich własności.** „Der Anlaufvorgang des Silbers in wässrigen Lösungen und die Eigenschaften der Anlaufschichten“. Z. Elektrochemie, t. 55, Nr 3, kwiec. 51, s. 186; A 4, 7 str., 2 rys. 8 wyk., 6 tabl., 24 poz. bibl. — Badano proces tworzenia i własności warstw pokrywających srebro w wodnych roztworach siarczków i halogenków. Badano szybkość powstawania, nad napięcie i przewodnictwo.

12G 546.185.02 25 — 1,53

Laforge - Kuntzer D. (Sorbona, Paryż): **Badania nad strukturą i podobieństwem budowy polifosforanów i metafosforanów.** „Contribution à l'étude de la constitution et de la filiation des poly- et métaphosphates“. Ann. Chim. t. 5, Nr 6 list. — grudz. 50 s. 819; A 5, 63 str., 21 wyk., 5 tabl., 34 poz. bibl. — Studia nad budową metafosforanów, przeprowadzone na drodze badań chemicznych, termodynamicznych oraz badań struktury promieniami podczerwonymi wyjaśniły, że podstawą budowy tych związków jest jon PO_3^- , w którym fosfor ma wartościowość koordynacyjną 3. Jon PO_3^- tworzy łańcuchy i pierścienie, co wyjaśnia własności fizyczne (stany szkliste) i chemiczne.

13G 661.668 25 — 1,53

Paris A.: **Karbonylki metali.** „Les métaux carbonylés“. Ind. chim., Paris, mies., t. 38, Nr 406, maj 51, s. 125; A 4, 6 str., 2 tab., 11 poz. bibl. — Omówiono rolę tlenku węgla w powstawaniu karbonylków metali. Metody otrzymywania karbonylków metali oraz wodorów karbonylków metali. Toksyczność karbonylków żelaza, niklu i kobaltu, ich struktura. Zjawiska towarzyszące rozkładowi karbonylków (żelaza, niklu). Własności magnetyczne, karbonylki jako produkty wyjściowe do różnych syntez oraz jako katalizatory.

14W 542.92:546.175 — 35 25 — 1,53

Frejaques C.: **Kinetyka rozkładu kwasu azotowego w postaci pary.** „Cinétique de décomposition de l'acide nitrique en phase vapeur“. C. r., t. 232, Nr 24, 11 czerw. 51, s. 2206; A 4, 2 str., 2 poz. bibl. — Zbadano dokładnie kinetykę rozpadu kwasu azotowego w postaci pary. Podano metodę stosowaną przy pomiarach (pomiar prężności ogólnej, oznaczenie NO_2 , wyliczenie prężności cząstkowych składników), osiągnięte wyniki oraz ich interpretację.

15G 542.943.7:546.224—31:546.226—31 25 — 1,53

Andrussow L.: **O katalitycznym utlenianiu SO_2 do SO_3 i teoria szybko biegnących procesów katalitycznych.** „Über die katalytische Oxydation von Schwefeldioxyd zu Schwefelsäureanhydrid und die Theorie schnellverlaufender katalytischer Prozesse“. Z. Elektrochemie, t. 55, Nr 5, lip. 51, s. 428; A 4, 10 str., 8 wyk., 4 tabl., 11 poz. bibl. — Podano równania pozwalające na obliczenie szybkości i wydajności procesu utleniania przy wyższym stężeniu tlenu oraz konieczne poprawki przy większej zawartości SO_2 . Omówiono krótko wpływ katalizatorów i szybkości przepływu oraz utleniania stężonym tlenem.

16W 542.924.3:546.332.26:546.332.64 25 — 1,53

Ceft L., Salibajew T. O. (Kazachskaja Akademia Nauk): **Zagadnienie wpływu części składowych rudy na kinetykę rozkładu siarczynu i węglanu sodu.** „K woprosu wlijanja na kinetiku razloženia sulfata i karbonata natrja sostawljajuszczich komponentow rudy“. Z. prikl. Chim., t. 22, Nr 10, październ. 50, s. 1047, B 5, 4 str., 1 rys., 2 wyk., 5 poz. bibl. — Znaczny wpływ na szybkość dysocjacji siarczynu i węglanu sodu wywierają rozmaite tlenki. W szczególności V_2O_5 ułatwia znacznie rozkład soli sodowych. Szybkość dysocjacji ze wzrostem temperatury wzrasta gwałtownie w pewnych przedziałach temperatury.

17G 546.215:541.135.5:545.3 25 — 1,53

Pellegner H. (Institut du Radium, Paris): **Hipotezy i teorie odnoszące się do tworzenia się wody utlenionej na rtęciowych elektrodach kropkowych.** „Hypotheses et théories relatives à la formation de l'eau oxygénée sur électrodes à gouttes de mercure“. J. Chim. phys. biol., t. 47, Nr 11—12, list.—grudz. 50, s. 927, A 4, 5,5 str., 6 wyk., 2 tabl., 4 poz. bibl. — Hipotezy opisujące mechanizm tworzenia się wody utlenionej na rtęci, gdy elektroda jest anodą, katodą lub w obwodzie otwartym. Kinetyka reakcyj.

18W 621.38/39.004.14:669.782.018.5 25 — 1,53

Bołtaks B. (Leningradskij fiziko-tiechničeskij institut Akademij Nauk SSR): **Elektryczne własności krzemu.** „Elektricheskie swojstwa kriemnia“. Ž. tiechn. Fiz., t. 20, Nr 1, stycz. 50, s. 3; B 5, 23 str., 18 wyk., 6 tabl., 35 poz. bibl. — Podano wyniki badań nad własnościami elektrycznymi krzemu i jego stopów z: borem, fosforem, ołowiem, bizmutem, selenem, węglem, platyną. Niewielkie ilości innego pierwiastka powodują znaczne zmiany własności elektrycznych, ilościowe i jakościowe. Praktyczne zastosowanie krzemu w dziedzinie budowy detektorów i fotokomórek. Warstwę światłoczułą otrzymuje się przez osadzenie krzemu z par $SiCl_4$ na gorącej powierzchni kwarcowej lub ceramicznej.

Chemia Nieorganiczna.

19W 542.943 : 546.173.131 25 — 1,53

Drozin N. N., Galinkier I. S. (Wsiesojuznyj Inst. So-dowoj Promyszl., Charkow): **Zagadnienie utleniania chlorku nitrozyłu**. „K woprosu ob okislenji chloristo-wo nitroziła“. *Ž. prikl. Chim.*, t. 22, Nr 5, maj 49, s. 475; B 5; 8 str., 1 rys., 1 wyk., 6 tabl., 2 poz. bibl. — Z punktu widzenia równowagi chemicznej utlenianie NOCl należy przeprowadzać w temperaturach niższych od 300°C. NOCl rozkłada się silnie w kwasie azoto-wym o stężeniu do 60%, tworząc HCl. Utlenianie NOCl należy przeprowadzać w kwasie o stężeniu 70%.

20W 541.132:547.314.2-13 25 — 1,53

Masdupuy E., Gallais F.: **Dysocjacja elektrolityczna acetylenków sodu i litu, rozpuszczonych w ciekłym amoniaku**. „Sur la dissociation électrolytique des acétylures de sodium et de lithium en solution dans l'ammoniac liquide“. *C. r. t. 232*, Nr 21, maj 51, s. 1935; A 4; 2,5 str., 8 poz. bibl. — Przeprowadzono pomiary prze-wodnictwa elektrycznego roztworów acetylenku sodu i litu w ciekłym amoniaku. Stwierdzono istnienie słabej dysocjacji. Stwierdzono również wydzielanie się metalu na elektrodach.

III. CHEMIA ORGANICZNA

21W 541.138.3:547.563.1 25 — 1,53

Lebiediewa A. I.: **Elektrolityczne uwodornienie dwumetyloacetylenylokarbinolu. II. Wpływ powierzchni katody i koncentracji dwumetylo-acetylenylokarbinolu w elektrolizie**. „Elektroliticeskoje gidrirowanie dimeti-lacietilenilkarbinola. II. Wlijanje powierzchni katoda i koncentracji dimetilacietilenilkarbinola w elektrolizie“. *Ž. obszcz. chim.*, t. 19, Nr 1, styczeń 49, s. 69; B 5; 5,5 str., 5 tabl., 5 poz. bibl. — Szybkość elektrolitycznego uwodornienia dwumetylo-acetylenylokarbinolu na katodach miedzianych i srebrnych zależy od obróbki katody i jest najwyższa na katodzie miedzianej gąbczastej. Optymalne stężenie wynosi 150 g dwumetyloa-cetylenylokarbinolu w litrze elektrolitu. Szybkość tworzenia dwumetylowinylokarbinolu jest najwyższa na katodzie miedzianej posrebrzanej.

22W 547.458.2 25 — 1,53

Gachokidze A. M., Kutidze N. D. (Laborat. chimji Tbiliskowo i Suchumskowo pedagogicz. institutow): **Synteza dwucukrów. VI-Synteza glukozydo-2-galaktozy**. „Sintiez disacharidow. VI-Sintiez glukozydo-2-ga-laktozy“. *Ž. obszcz. Chim.*, Nr 1, styczeń 52, s. 139; B 5; 4,5 str., 7 poz. bibl. — Zsyntetyzowano nowy dwucukier: glukozydo-2-galaktozę. Kondensacja 2, 3, 4, 6-czteroacetyloglukozy z 1, 3, 4, 6-czteroacetylogalaktozą wobec $ZnCl_2$ i P_2O_5 powoduje tworzenie się ośmiooctanu glukozydo-2-galaktozy. Przy zmydleniu ośmiooctanu otrzymuje się dwucukier.

23W 547.638.1 25 — 1,53

Pansiewicz - Kolada W. I., Timoszek E. I. (Laborat. or-ganicz. chim. Akad. Nauk Biełoruskiej SSR): **Otrzy-mywanie i własności tlenku 1,1-dwufenylopropenu-1**. „Połuczenie i swojstwa okisi 1,1. difenilpropiena-1“. *Ž. obszcz. Chim.*, t. 22, Nr 1, styczeń 52, s. 147; B 5; 4 str., 14 poz. bibl. — Przy działaniu alkoholowego roztworu NaOH na 1,1-dwufenylo-2-bromopropanol-1 bardzo łatwo tworzy się tlenek 1-1-dwufenylopropenu-1. Przy destylacji pod próżnią przy 135°C (2 mm Hg) tlenek 1,1-dwufenylopropenu-1 ulega izomeryzacji do 1,1-dwufenylopropanonu-2, a w środowisku kwaśnym bar-dzo szybko uwadnia się do 1,1-dwufenylopropandio-lu-1,2.

24W 547.544-233 25 — 1,53

Fieldman I. Ch., Gawriłowa A. Je. (Wsiesojuznyj Na-uczno-Issledowat. Chimiko-Farmaceut. Inst. im. S. Ordżonikidze, Moskwa): **Synteza aminosulfonów i ami-**

nosiarczków. IX. Nowy typ dwuamiosulfonów. „Sintiez aminosulfonow i aminosulfidow. IX. Nowyj tip diamiosulfonow“. *Ž. obszcz. Chim.*, t. 22, Nr 2, luty 52, s. 286; 5 str., 2 poz. bibl. — Otrzymano 10 dwuamio-sulfonów nowego typu $RHNC_6H_4SO_2CH_2NHR$. Pro-duktem wyjściowym do otrzymania tego szeregu sulfo-nów jest n-acetoaminofenylo-metylolosulfon $CH_3COHNC_6H_4SO_2CH_2OH$, zawierający ruchliwą grupę OH.

25W 547.789.6 25 — 1,53

Kiprianow A. I., Jakowlewa Ł. P., Rozum Ju. S. (Inst. organicz. chim. Akad. Nauk Ukrainsk. SSR): **Pochodne dwubenzotiazolimetanu**. „Proizwodnyje dibenzotiazolimietana“. *Ž. obszcz. Chim.*, Moskwa-Leningrad, mies., t. 22, Nr 2, luty 52, s. 302; B 5; 8 str., 5 rys., 4 tabl., 14 poz. bibl. — Przez kondensację o-aminofenolu z e-strami kwasów: metylomalonowego, etylomanolowego, n-propylomalonowego, izopropylomalonowego, fenylomalonowego i dwumetylomalonowego otrzymano 6 no-wych zasad pochodnych dwubenzotiazolimetanu. Dwu-benzotiazolimetan i jego jednopodstawione pochodne wykazują tautomerię. Otrzymano 3 nowe monometyno-tiocyaniny zawierające alkile przy centralnym atomie węgla.

26W 547.435 25 — 1,53

Iwin S. Z.: **Nowa metoda syntezy jodku tioacetylocho-liny**. „Nowyj metod sintieza tioacietilcholiniodida“. *Ž. obszcz. Chim.*, t. 22, Nr 2, luty 52, s. 267; B 5; 1,5 str., 2 poz. bibl. — Opracowano nowy sposób otrzymy-wania jodku tioacetylochliny, polegający na przyłą-czeniu na zimno 2-jodotioetylowego estru kwasu oc-towego do trójmetyloaminy. Przy reakcji siarczku ety-lenu z jodkiem acetylu otrzymano po raz pierwszy 2-jodotioetylowy ester kwasu octowego.

27W 547.458.2 25 — 1,53

Gachokidze A. M., Kutidze N. D. (Laborat. chimji Tbiliskowo i Suchumskowo pedagogicz. institutow): **Synteza dwucukrów. VII. Synteza mannozydo-2-manno-zy**. „Sintiez disacharidow. VII. Sintiez monozido-2-mannozy“. *Ž. obszcz. Chim.*, t. 22, Nr 2, luty 52, s. 247; B 5; 4 str., 2 poz. bibl. — Zsyntetyzowano mannozy-do-2-mannozę. Przy kondensacji 2, 3, 4, 6-czteroacety-lomannozy i 1, 3, 4, 5-czteroacetylomannozy otrzyma-no ośmiooctan dwucukru. Utlenienie soli wapniowej kwasu mannozydo-2-mannowego nadtlakiem wodo-ru daje mannozydo-d-arabinozę.

28W 547.677.6 25 — 1,53

Nazarow I. N., Torgow I. W., Kuwarzina M. W. (Inst. organicz. chim. Akad. Nauk SSSR): **Pochodne acety-lenu. 130. Synteza związków policyklicznych. VIII. Kondensacja 1-winylo-Δ'-cykloheksanu z Δ'-cyklo-heksenonem**. „Proizwodnyje acietilena 130. Sintiez poli-cykliczeskich sojedinenij. VIII Kondiensacja 1-wi-nil-Δ'-ciklogieksiena s Δ'-ciklogieksienom“. *Ž. obszcz. Chim.*, t. 22, Nr. 2, luty 52, s. 220; B 5; 7 str., 2 tabl., 8 poz. bibl. — Kondensacja 1-winylo- Δ'-cykloheksanu z Δ'-cykloheksenonem daje cis Δ8a-dodekahydrofe-nantren-4-on. Przeprowadzono izomeryzację cis- Δ8a-dodekahydrofenantren-4-onu pod wpływem metylanu sodowego do trans- Δ8a-dodekahydrofenantren-4-onu. Przez uwodornienie cis- i trans- Δ8a-dodekahy-drofenantren-4-onów otrzymano cis- i trans-perhy-drofenantren-4-ony.

29W 547.21 25 — 1,53

Lewina R. Ja., Suszerina N. P., Trieszczowa Je. G. i in. (Mosk. Gos. uniwers. Laborat. organicz. chim. im. akad. N. D. Zielinskowo): **Synteza węglowodorów. XVII. „Homomezytyny“ w syntezie węglowodorów parafinowych o budowie izo-**. „Sintiez uglewodorow. XVII. „Gomomezityny“ w sintiezie parafinowych uglewodorow izostrojenja“. *Ž. obszcz. Chim.*, t. 22, Nr 2, luty 52, s. 199; B 5; 8,5 str., 4 tabl. — Opracowano metodę syntezy trudno dostępnych węglowodorów parafinowych o budowie izo-: 3,5-dwumetyloheptanu

Chemia Organiczna.

i jego homologów: 3-metylo-5-etyloalkanów oraz 2, 3, 4-trójmetyloheksanu oraz jego homologów: 2, 4, 5-trójmetyloalkanów.

30W 542.952.6/7 : 547.313.4 25 — 1,53

Słobodin Ja. M., Markowa Je. M.: **Polimeryzacja-depolimeryzacja. VII. O budowie tetrameru izobutyleny.** „Polimierizacja-diepolimierizacja. VII. O strojeniu tietramiera izobutilena“. *Ż. obszcz. Chim.*, t. 22, Nr 1, stycz. 52, s. 102; B 5; 4 str., 8 poz. bibl. — Głównym składnikiem tetrameru izobutyleny jest 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-heptametylononen-1, wbrew schematowi Whitmore'a (*Chem. Eng. News* 26, 688; *J. amer. chem. Soc.* 54, 3435), z którego wynika, że głównym składnikiem winien być 2, 2, 6, 6-czterometylo-4-neopentylhepten-3.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

31W 543.545

Patterson G. D. J. Mellon M. G. (Purdue University, Lafayette Ind.). **Automatyczne pomiary w chemii analitycznej.** „Automatic operations in analytical Chemistry“. *Anal. Chem.* t. 23, Nr 1, Stycz. 51, s. 101; A 4; 14 str., 483 poz. bibl. — Przegląd prac z ostatnich lat, dotyczących automatyzacji szeregu metod analitycznych. Pobieranie próbek, oddzielanie poszukiwanego składnika, pomiary wagowe, objętościowe, gęstości, ciśnienia, lepkości, magnetyzmu, termometryczne, kolorymetryczne, chronometryczne, emisji, absorpcji, we wszystkich zakresach widma, przewodnictwa cieplnego i elektrycznego, turbidymetrii, refrakcji, dyfrakcji, metod elektrometrycznych.

32W 543.854.6:545.81 : 547.288.3.04 25 — 1,53

Nilsson G., (Chemical Laboratory, Department of Building Technic, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden). **Nowa barwna reakcja na połączenia niektórych związków karbonylowych z miedzią.** „A new colour reaction on copper and certain carbonyl compounds“. *Acta chem. scand.*, t. 4, Nr 1, 50, s. 205, B 5; 1 str., 3 poz. bibl. — Hydrazony prostych alifatycznych aldehydów i ketonów oraz niektórych ketonów cyklicznych reagują z solami miedzi tworząc niebieskie zabarwienie. Opisano reakcję, która może służyć jako wzorcową przy ilościowym oznaczaniu związków karbonylowych.

33W 545.215:547.281.04 25 — 1,53

Krause W. (Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg): **Acydymetryczne oznaczenie aldehydu mrówkowego metodą oksymową.** „Zur acidimetrischen Bestimmung des Formaldehyds nach der Oxim-Methode“. *Pharm. Zhalle, Dresden u. Leipzig*, mies., t. 90, Nr 1, lip. 51, s. 218; B 5; 4 str., 4 tabl., 4 poz. bibl. — Podano krótką charakterystykę trzech dotychczas stosowanych metod acydymetrycznych oznaczania aldehydu mrówkowego (kwaśnym siarczynom), sześciometylenotetraminą i wodą utlenioną), dokładny przepis stosowania do oznaczeń chlorowodoru hydroksylaminy, pod wpływem którego powstaje oksym i wolny HCl, oznaczany miareczkowo i porównanie ilościowych wyników, otrzymanych metodami: oksymową, siarczynową, wody utlenionej i jodometryczną.

34W 543.943:545:547.541.-113.09 25 — 1,53

Riepin S. A., Łobachina O S. (Kafiedra analityczeskoj chimji Moskowskiwo farmaceuticeskowo Instituta): **Zastosowanie chloraminy w analizie ilościowej. Komunikat X.** „Primienienie chloramina w koliczestwiennom analizie. Soobszczenje X“. *Ż. anal. Chim.* t. 6, Nr 1, stycz.-luty 51, s. 39; B 5; 4 str., 1 tabl., 13 poz. bibl. — Chlorowane aminy stosuje się w analizie jako środki utleniające. Chloramina T- sól sodowa p-toluenosulfochloroaminy. Chloramina B- sól sodowa benzenosulfochloroaminy. W roztworze wodnym powstaje podchloryn w wyniku hydrolizy. W środowisku kwaśnym — kwas podchloryny. Potencjał utleniający wynosi odpowiednio + 0,9 lub + 1,5 V. Zależność działania utleniającego chloraminu od użytego kwasu.

35W 545.3:546.47-31.04 25 — 1,53

Kogen I. B. Ukrainiskij institut gigeny truda i profzabolewanij: **Polarograficzne oznaczanie tlenu cynku w powietrzu.** „Polarograficeskoje opriedielenje okisi cinka w wożduchie. „Zawod Łab., t. 16, Nr 8, sierp. 50, s. 932; B 5; 1,5 str., 2 wykr., 1 tabl., 2 poz. bibl. — W metodzie polarograficznej, pozwalającej oznaczać zawartości ZnO w powietrzu rzędu 0,005 mg/l, stosuje się jako roztwór podstawowy równoczęściową mieszaninę 5% roztworu NH₄Cl i 1% roztworu NH₃. Pochłanianie aerozolu tlenu cynku przeprowadza się 2 n roztworem kwasu azotowego.

37W 545.14:546.811.04:547.298.42.09 25 — 1,53

Flaschka H., Jakobljevich H.: (Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.): **Zastosowanie tioacetamidu w analizie ilościowej. VII. Oznaczanie cyny.** „Die Verwendung von Tioacetamid in der quantitativen Analyse. VIII. Die Bestimmung von Zinn“. *Anal. chim. Acta* (Amsterdam), t. 5, Nr 1, luty 51, s. 60; B 5; 3 str., 1 tabl., 8 poz. bibl. — Cynę strąca się ilościowo tioacetamidem w środowisku 1 n HCl dodając nieco HgCl₂; SnS₂; przeprowadza się w SnO₂. Wyniki nieco za niskie, błąd nie przekracza 0,1 — 0,2 mg przy odważkach 15 — 200 mg.

38W 543.7:666.942 25 — 1,53

Swenson E. G., Thorvaldson T.: **Metoda alkoholowo-glicerynowa do oznaczania wolnego wapna.** „The alcohol-glycerol method for the determination of free lime“. *Can. J. Chem.*, Ottawa, mies., t. 29, Nr 2, luty 51, s. 140; B 5; 13,5 tab., 10 poz. bibl. — Wymienioną metodą przeprowadzono oznaczenia wolnego wapna w cemencie portlandzkim i mieszaninie glinianu i krzemianu wapnia. Badano wpływ środków przyspieszających, np. chlorków, strontu, wapnia, litu i magnezu na szybkość i dokładność oznaczenia. Dodanie wody w małych ilościach zmniejsza czas potrzebny do oznaczania; duże ilości dają wysokie wartości wolnego wapna w obecności trójkżemianu wapnia. Obecność glinianu wapnia i glinu w stosunku 5:3 przeszkadza w oznaczeniu, a wysoka dokładność w pomiarze otrzymuje się przy użyciu mieszaniny dwukżemianu wapnia, trójkżemianu wapnia i trójkżemianu glinianu wapnia.

39W 543.842/843:545.83 25 — 1,53

Belcher R.: (Marischal College, Aberdeen) Scotland Ingram G. (Research Laboratory, Maidenhead, Berks, England). **Absorpcja tlenków azotu w mikrooznaczaniu węgla i wodoru.** „The absorption of nitrogen oxides in the micro determination of carbon and hydrogen“. *Anal. chim. Acta* (Amsterdam), t. 4, Nr 4, sierp. 50, s. 401; B 5; 9,5 str., 3 rys., 4 tabl., 15 poz. bibl. — Podano sposób absorbowania tlenków azotu w mikroanalizie elementarnej.

40W 545.37:546:173-35.09:546.175-35.09:546.59.04 25 — 1,53

Norwitz G. (Laboratory of Georg Norwitz, Philadelphia. 32. Pa.): **Badania elektrolityczne. III. Nowa elektrolityczna metoda oznaczania srebra i oddzielenia srebra od miedzi.** „Electrolytic investigations. III. A new electrolytic method for determining silver and separating silver from copper“. *Anal. chim. Acta* (Amsterdam), t. 5, Nr 1 luty 51, s. 106; B 5; 3 str., 1 tabl., 15 poz. bibl. — Srebro strąca się elektrolitycznie w roztworze HNO₃ i NaNO₃. Podano dokładny przebieg oznaczenia Ag wobec Cu.

41W. 544.81:545.222-3:546.19.04:546.86.04:668.819.4.004.14 25 — 1,53

Belcher R. (The University, Birmingham, England): **Żółcień chinolinowa jako odwracalny wskaźnik w miareczkowaniach bromometrycznych.** „Quinoline yellow as a reversible indicator in bromometric titrations“. *Anal. chim. Acta*, (Amsterdam) t. 5, Nr 1, luty

Chemia Analityczna.

51, s. 30; B 5; 3 str., 1 tab., 7 poz. bibl. — Żółcień chinolinowa może być użyta przy mianowaniu As/III, i Sb(III) bromianem potasu, przy czym zabarwienie jest wyraźne w czasie kilku mianowań w obie strony.

V. CHEMIA BIOLOGICZNA

42W 547.94 25 — 1,53

Proskurnina, N. F., Mierlis W. M. (Chim.-Farmaceut. Inst. im. Ordżonikidze-Moskwa): **O alkaloidach Salsola Richteri V. N-pochodne salsoliny i salsolidyny.** „Ob alkaloidach Salsola Richteri. V. N-proizvodnyje salsolina i salsolidina“. *Ž. obszcz. Chim.* t. 19, Nr 8, sierp. 49, s. 1571; B 5; 4,5 str., 6 poz. bibl. — Opracowano syntezę N-pochodnych salsoliny $C_{11}H_{15}NO_2$ i salsolidyny $C_{12}H_{17}NO_2$, wydzielonych ze średnioazjatyckiej rośliny Salsola Richteri. Otrzymane związki nie mogą konkurować z salsolidą i salsolidyną jako środki obniżające ciśnienie krwi. Nieco toksyczny fenouretan N- β -oksyetylosalsolidyny może być użyty do miejscowego znieczulania.

43W 547.94 25 — 1,53

Mieński G.P., Kuzowkow A. D. (Nauk.-Bad. Chem. Farmaceut. Inst. im. Ordżonikidze-Moskwa): **Badania alkaloidów Heliotropium. Budowa heliotryny.** „Issledowanie alkaloidów Heliotropium Lasiecarpum. Strojenje gieljotrina“. *Ž. obszcz. Chim.*, t. 19, Nr. 9, wrześ. 49, s. 1702; B 5; 10 str., 11 poz. bibl. — W toku dalszych prac nad budową alkaloidu heliotryny, $C_{16}H_{27}O_5N$, wyjaśniono położenie dwóch grup wodorotlenowych heliotryny, otrzymywanej przez zasadową hydrolizę heliotryny. Wykazano, że podwójne wiązanie heliotryny znajduje się między 1 a 2 atomem węgla jądra pirolizydynowego. Podano wzory strukturalne heliotryny i heliotryny.

44W 547.659.1:615.771.7 25 — 1,53

Campbell K. N., Schrage A., Campgell B. K. (University of Notre Dame, Indiana): **Chemoterapia raka. I. O pewnych alkoksymetyleno-i-tetralonach.** „The chemotherapy of cancer. I. Some alkoxyethylene-i-tetralones“. *J. org. Chem.*, t. 15, Nr 6, list. 50, s. 1135, B 5, 3 str., 18 poz. bibl. — Zsyntetyzowano parę pochodnych alkoksymetylenowych tetralonu w celu zbadań ich działania hamującego na wzrost nowotworów.

45W 547.466.8.07 25 — 1,53

Karrer P., Aman G.: **Siarczki i tienosiarczki pochodne l-cysteiny.** „Über einige vom l-Cystein sich ableitende Sulfide und Sulfoxide“. *Helv. Chim. Acta*, t. 33, Nr 2, marz. 50, s. 302; A 5; 4,5 str., 9 poz. bibl. — Stwierdzono, że niektóre tienosiarczki działają antybiotycznie, co skłoniło autorów do syntezy siarczków i tienosiarczków produktów reakcji l-cysteiny z α -chlorokwasami karbonowymi. Otrzymano z l-cysteiny z kwasem l- α -jodo-propionowym, 2. l- α -bromopropionowym i 3. l- α -bromo-izo-kapronowym odpowiednie siarczki. Tienosiarczki otrzymano przez utlenienie wodą utlenioną. Żaden z powyższych związków nie dał efektu antybiotycznego.

46W 576.8 25 — 1,53

Nowogrudskij D. M., Tiepljakowa Z. F.: **Rhizophlyctis rosea-Mikochitrydium, rozkładające celulozę w glebie.** „Poczwiennaja celiulozorazruszajuszczaja mikrochitridia Rhizophlyctis rosea“. *Mikrobiologija*, t. 19, Nr 4, lip-sierp. 50, s. 317; B5; 8, 5 str., 7 rys., 2 tabl., 11 poz. bibl. — Opis ekologii i fizjologii R. rosea var. nitrophila, rozkładającego celulozę w glebie ZSRR, różniące się od organizmu z gleb amerykańskich. Hodowle przeprowadzono na pożywkach płynnych Hutchinsona, w warunkach absolutnie czystych dzięki użyciu penicyliny. Lepszy rozwój osiągnięto na azotanach, niż na siarczanie amonowym.

47W

542. 98:576.8

25 — 1,53

Barratt R. W., Tatum E. L. (Stanford University Stanford, California). **Uproszczona metoda liofilizacji mikroorganizmów.** „A simplified method of lyophilizing microorganisms“. *Science*, Lancaster, tyg., t. 112, Nr 2900, 28 lip. 50, s. 122; B5; 1,5 str., 2 rys., 9 poz. bibl. — Autorzy opracowali prostą metodę liofilizacji zawiesiny mikroorganizmów (0,1–0,2 ml) w probówkach o długości 25 cm, średnicy 8 mm. Po zamrożeniu zawiesiny i usunięciu powietrza zatapia się rurki. Woda z zawiesiny jest całkowicie usunięta i zaadsorbowana w ciągu 2–4 godzin przez P_2O_5 , znajdujący się w probówce ponad zawiesiną, między dwoma korkami z waty. Zatopienie rurki poniżej dolnego korka z waty oddziela wysuszoną zawiesinę mikroorganizmów.

48W

581.095:582.23:582.283

25 — 1,53

Rhodes M.: **Przechowywanie drożdży i grzybów w formie suchych hodowli.** „Preservation of yeasts and fungi by desiccation“. *Brit. Mycol. Soc. trans.*, t. 33, Nr 1/2, 50, s. 35, B5; 4 str., 4 rys., 2 tabl. 5 poz. bibl. — Podano prostą technikę przechowywania drożdży i grzybów przez umieszczenie uszka (ezy) hodowli lub małego kawałka grzybni w probówce, a tej z kolei w większej probówce z pięcioletniem fosforu na dnie, wytworzenie próżni i zalakowanie. Trzymane w temperaturze pokojowej, w ciemnym pomieszczeniu, przeżyły 13 lat.

49W

577.15.04

25 — 1,53

Lehninger A. L. (Departments of Biochemistry and Surgery, University of Chicago, Illinois). **Rola jonów metali w układach enzymatycznych.** „Role of metal ions in enzyme systems“. *Physiol. Rev.*, Washington, kwart., t. 30, Nr 3, lip. 50, s. 393; B5; 37 str., 253 poz. bibl. — Rolę metali w układach enzymatycznych opisano z punktu widzenia 3 rodzajów działania: 1) metal (jako jon) spełnia rolę katalizatora w enzymie; 2) metal działa jako katalizator w enzymie dopiero wtedy, kiedy powstanie wiązanie, łączące substrat z enzymem; 3) jon metalu spełnia rolę kontroli fizjologicznej przez działanie antagonistyczne na inny metal innego systemu enzymatycznego. Omówiono rolę metali w 5 grupach enzymów: 1) enzymy hemowe (katalaza, peroksydaza, oksydaza cytochromowa); 2) enzymy z Cu (laktaza, oksydazy fenolowe i polifenolowe, oksydaza kwasu askorbinowego, hemo- i hepato kupreiny, hemocyjaniny); 3) enzymy proteolityczne; 4) karboksylazy ketokwasów i anhidraza karbonowa; 5) fosfatazy (enzymy działające przy ATP i ADP oraz w czasie pracy mięśnia).

VI. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

B. Nawozy sztuczne

50W

661.632.233:661.25:631.85

25 — 1,53

Produkcja potrójnego superfosfatu. „The manufacture of triple superphosphate“. *Industr. Chemist.*, t. 27, Nr 317, czerw. 51, s. 256; A 4; 8,5 str., 10 fot., 2 rys. — Opis (schematy produkcji, fotografie aparatury) dużych zakładów (ukończonych w 1950 r.) produkujących rocznie 70 tys. ton potrójnego superfosfatu, 50 tys. ton zwykłego superfosfatu i 75 tys. ton mieszanych nawozów fosforowych. Surowcem są importowane fluoroapatyty o zawart. 27% do 35% P_2O_5 . Zakłady wytwarzają 250 t/dzień kwasu siarkowego na potrzeby oddziału superfosfatu

51W

661.632.23:631.85

5 — 1,53

Houston E. C., Hidnett T. P., Dunn R. E.: **Nawozy mieszane (z fosforu, kwasów azotowego i fosforowego oraz amoniaku).** „Compound fertilizers (from rock phosphate, nitric and phosphoric acids and ammonia)“. *Industr. Engng. Chem.*, t. 43, Nr 10, paźdz. 51, s. 2413; A 4; 6 str., 2 rys., 1 wyk., 6 tabl., 7 poz. bibl. — Instalacja doświadczalna do otrzymywania nawozów mieszanych działaniem kwasów azotowego i fosforowego na fosfority. Zawartość rozpuszczalnego w wodzie P_2O_5 w produkcji wynosi od 7 do 45%. Przewiduje się opłacalność procesu.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII A. Paliwa naturalne i syntetyczne. Smary

W 66.02:665.5 25 — 2,53

Nowe brytyjskie patenty z dziedziny ropy naftowej (1). „New British petroleum patents (1)“. Petroleum (London), mies., t. 13, Nr 9, wrzes. 50, s. 244, A4, 1 str. — Przytoczono streszczenia patentów, dotyczących: nowej metody polimeryzacji w emulsji, pastylkowania węgla, procesu selektywnej adsorpcji różnych składników z mieszanek gazowych, odparafinowywania mineralnych olejów i ulepszeń aparaturowych.

W 536.421.4:665.521.4 25 — 2,53

Nowy olej, odporny na niską temperaturę. „Une huile nouvelle pour temps froids“. Rev Pétrolière, Paris, mies., Nr 18, 2 seria, Nr 907, stycz. 50, s. 9; A4, 2,5 str., 2 tab. — Na 29 dorocznym Kongresie Amerykańskiego Instytutu Naftowego A. B. Anglin z Kanady zaznajomił zebranych z nowym ciejem maszynowym 5W; odpornym na działanie niskich temperatur. W dyskusji poruszono sprawę: ograniczenia zastosowania tego oleju tylko do temperatur niższych od $-23,3^{\circ}\text{C}$, rozruchu motoru w niskiej temperaturze w zależności od lepkości oleju, i postanowiono, że olej 5W nie będzie rozcieńczany naftą ani innymi rozpuszczalnikami.

W 542.924:608.3 25 — 2,53

Francois J. Opatentowane wynalazki. „Les brevets d'invention“. Rev. Pétrolière, Paris, mies., Nr 19, 2 seria, Nr 908, luty 50, s. 25, A4, 1 str., 3 rys. — Podano streszczenie siedmiu patentów amerykańskich na temat katalitycznego krakowania. Opisano metody prowadzenia procesu w obecności katalizatorów i załączono schematyczne rysunki aparatury.

W 665.511 25 — 2,53

Przyszłość gazu ziemnego. „L'avenir du gaz naturel“. Rev. Pétrolière, Paris, mies., Nr 20, seria 2, Nr 909, marz. 50, s. 38, A4, 1 str. — Gaz ziemny należy do surowców najbardziej niewykorzystanych. W krajach bogatych w zasoby ropy stosuje się często produkty jej przerobu nawet do takich celów, do których z powodzeniem można by użyć tego gazu. Należy więc położyć jak największy nacisk na pełne i właściwe wykorzystanie istniejących zapasów naturalnego gazu ziemnego.

W 662.749.2:543.812 25 — 2,53

Hills D. C., Holmes C. R. (Citizens Gas and Coke Utility, Indianapolis, Ind.): Zawartość wilgoci w koksie o różnym stopniu rozdrobnienia. „Moisture content of various coke sizes“. Industr. Engng. Chem., t. 43, Nr 7, lip. 51, s. 1635; A4, 3 str., 4 wyk., 3 tab., 9 poz. bibl. — W związku z badaniami jakości koksu wyznaczono zawartość wilgoci w koksie o różnym stopniu rozdrobnienia (kostka, orzech, grysik itd.). W miarę zmniejszania wielkości ziarna za-

wartość wilgoci początkowo wzrasta, lecz ponownie maleje dla koksu o największym rozdrobnieniu.

VII C. Masy plastyczne. Guma

W 679.5.02 25 — 2,53

Kline G. M.: Przegląd roku 1950. „The year 1950 in review“ Mod. Plastics, t. 28, Nr 5, stycz. 51, s. 97, A4, 11 str., 8 fot., 496 poz. bibl. — Artykuł stanowi treściwy, krytyczny przewodnik po literaturze anglosaskiej za rok 1950, dotyczącej mas plastycznych i obejmuje następujące dziedziny: tworzywa wyjściowe, przetwórstwo, zastosowanie mas plastycznych, własności i metodykę badań.

W 679.564.34.023.7 25 — 2,53

Baum J. (Sonotone Corp.): Mechaniczna obróbka wyprasek melaminowych. „Machining a melamine molding“. Mod. Plastics, t. 29, Nr 2, paźdz. 51, s. 124; A4, 3 str., 11 fot. — Na przykładzie skomplikowanego urządzenia, prasowanego z tłoczywa melaminowego, pokazano na zdjęciach sposób mechanicznego wykonania 10 różnych operacji (usuwanie szwów prasowniczych, nawiercanie otworów itp.). W pewnych przypadkach mechaniczna obróbka jest bardziej wskazana, niż stosowanie skomplikowanych form.

W 621.746.58/582:679.5:023.8 25 — 2,53

Wiltshire A. J. (Eng. Dept., Apex Elec. Mfg. Co): Formy dla tworzyw wzmocnionych. „Matched molds for reinforced plastics“. Mod. Plastics, t. 28, Nr 9, maj 51, s. 85; A4, 6 str., 1 fot., 14 rys., 2 tab. — Tworzywa wzmocnione coraz częściej otrzymywane są w formach typu tłoczno-wyciskowego, podobnych pod wieloma względami do form zwykłych i wtryskowych. Podano warunki, jakim winien odpowiadać materiał do wyrobu form, oraz zasady ich odlewania i konstruowania.

W 674.04:679.562 25 — 2,53

Drewno uszlachetniane żywicą fenolową. „Phenolic — improved wood“. Mod. Plastics, t. 28, Nr 9, maj 51, s. 55; A4, 6 str., 14 fot. — Podano sposoby otrzymywania i zastosowania drewna impregnowanego żywicą fenolową. Omówiono różne sposoby impregnacji. Odróżnia się 2 główne typy drewna, nasyconego żywicą fenolową: „Impreg“ — żywica jest hartowana bez zastosowania ciśnienia oraz „Compreg“ — hartowanie jest wykonane na ciepło i pod ciśnieniem. Impregnacja, a zwłaszcza prasowanie, znacznie zwiększa wytrzymałość drewna, głównie twardość i odporność na wilgoć.

W 621.357.7:673.3.004.14.679.5 25 — 2,53

Zastosowanie galwanotechniki do otrzymywania form do tworzyw sztucznych. „Electroforming for plastics“. Mod. Plastics, t. 28, Nr 7, marz. 51, s. 81; A4, 6 str., 15 fot., 2 rys. — Przez pokrywanie matryc z metalu lub z tworzyw sztucznych miedzią w kąpeli elektrolitycznej otrzymuje się formy do wtryskarek, do formowania przez zanurzenie oraz szablony do różnobarwnego malowania zabawek itp. Omówiono postępowanie przy otrzymywaniu form oraz sposoby ich stosowania.

Niniejszy Przegląd Dokumentacyjny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci **kart dokumentacyjnych** wydawanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (Warszawa — Al. Niepodległości 188). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. Cena karty dokumentacyjnej wynosi w prenumeracie 10 groszy. CIDNT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem dokumentacyjnym jak i kartami dokumentacyjnymi.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W“ znajdują się w bibliotece Instytutów MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G“ — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.



II Krajowa Narada aktywu Wynalazczości Pracowniczej
(międzynarodowa) odbędzie się w dniach 2-4 luty br. w Katowicach
w Wojewódzkim Domu Kultury.

DO AUTORÓW

1. Objętość artykułów nie powinna przekraczać (łącznie z rysunkami i tablicami) 10 stron maszynopisu.
2. Starannie przygotowany maszynopis należy dostarczyć redakcji w 2 egzemplarzach (jednostronnie pisany z uwzględnieniem 1,5 interlinii i marginesu).
3. Do artykułu należy załączyć streszczenie w języku polskim, (maksymalnie 15 wierszy maszynopisu) a jeśli to możliwe również w języku rosyjskim i angielskim.
4. 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. Titowa, Z. An. Chim., 6, 51 (1951). W. C. Bauman, Ind. Eng. Chem. 38., 46, (1946).
Prace podane kilkakrotnie winny być cytowane jedynie raz w przypisach i wszystkie odnośniki do nich powinny posiadać ten sam numer.
5. Rysunki należy wykonać tuszem na przezroczystej kalce na szerokość szpalty (7,5 cm) lub kolumny (16 cm). Wzory winny być podane w sposób czytelny, nie budzący wątpliwości. Przy greckich literach należy na marginesie podać ich brzmienie fonetyczne.
6. Artykuły prosimy opracowywać bardzo starannie, gdyż Centralna Redakcja Techniczna NOT nie będzie uwzględniała żadnych korekt autorskich w sensie wprowadzenia jakichkolwiek zmian w maszynopisie nadesłanym uprzednio do redakcji.
7. Redakcja zastrzega sobie prawo wprowadzenia do artykułów poprawek stylistycznych i słownictwa technicznego.
Artykuły odrzucone przez Komitet Redakcyjny nie będą zwracane.

INFORMACJE

w sprawie rozpowszechniania w roku 1953 „Prac Instytutów Naukowo-Badawczych“ wydawanych przez Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Podobnie jak w roku 1952, „Prace Instytutów Naukowo-Badawczych“ będą rozprowadzane w roku 1953 systemem abonamentowym.

Zakłady pracy, instytucje i osoby prywatne, które pragną zapewnić sobie otrzymywanie kolejnych zeszytów „Prac INE“ w roku 1953, muszą przesłać zamówienie na ich dostawę pod adresem:

Księgarnia Techniczna „Domu Książki“
Warszawa, ul. Bracka 20.

Zamówienie należy składać na formularzach, które na żądanie są dostarczane bezpłatnie przez tę księgarnię oraz przez wszystkie instytuty publikujące swoje „prace“.

W przypadku braku formularzy należy złożyć zamówienie pisemne podając:

- a) dokładny adres zamawiającego,
- b) pełną nazwę instytutów, których „Prace“ mają być dostarczane,
- c) serię „Prac“ (w przypadkach gdy są wydawane w seriach),
- d) ilość egzemplarzy zamawianych „Prac“ — oddzielnie dla każdego instytutu.

Przesłane zamówienie zobowiązuje do odbioru i opłacania wszystkich zeszytów (albo tylko zeszytów zamówionej serii), wychodzących w ramach planu wydawniczego danego instytutu na rok 1953.

Na podstawie zamówień księgarnia „Domu Książki“ będzie wysyłać zamawiającemu kolejne zeszyty „Prac INB“ z roku 1953.

Przesyłka nastąpi w miarę ukazywania się poszczególnych zeszytów za zaliczeniem pocztowym z doliczeniem kosztów przesyłki.

Księgarnia będzie dostarczać — również na zamówienie — poszczególne zeszyty „Prac INB“ z roku 1951 i 1952 w przypadku posiadania ich na składzie.

W roku 1953 będą w obrocie księgarskim „Prace“ następujących instytutów:

- 1) Głównego Instytutu Górniczego w seriach:

A. Górniczo (obejmując: górnictwo właściwe, mechaniczną przeróbkę węgla, petrografię, geologię węgla itp.).

B. Koksoownictwo i badania węgla (obejmując: koksoownictwo, wylewanie, chemiczną przeróbkę węgla i węglowod. pochodnych, badania analityczne itp.).

- 2) Instytutu Ekonomiki i Organizacji Przemysłu (dawnej Głównego Instytutu Pracy) w seriach:

0. Zagadnienia ekonomiki i organizacji pracy —
— ogólnoprzemysłowe

01. Zagadnienia ekonomiki i organizacji pracy —
— w przemyśle ciężkim,

02. Zagadnienia ekonomiki i organizacji pracy —
— w przemyśle lekkim,

03. Zagadnienia ekonomiki i organizacji pracy w rolnictwie oraz w przedsiębiorstwach przemysłu rolnego i spożywczego.

Uwaga: Pożądane jest, aby abonenci poszczególnych serii „01“, „02“ lub „03“ zamawiali również serię „0“.

- 3) Instytutu Naftowego w seriach:

A. Kopalnictwo,

B. Rafinerie.

- 4) Instytutu Techniki Budowlanej w seriach:

I. Materiały Budowlane,

II Konstrukcje Budowlane,

III. Drogi i Mosty.

- 5) Instytutu Urbanistyki i Architektury w seriach:

1. Architektoniczna,

2. Urbanistyczna,

3. Tereny zieleni i układy wieloprzestrzenne.

- 6) Centralnego Instytutu Ochrony Pracy,

- 7) Instytutu Budownictwa Mieszkaniowego,

- 8) Instytutu Celulozowo-Papierniczego,

- 9) Instytutów podległych Ministerstwu Przemysłu Chemicznego,

- 10) Instytutu Elektrotechniki,

- 11) Instytutów Mechaniki (łącznie wydawnictwo Instytutów: Metaloznawstwa i Aparatury Naukowej, Obrabiarek i Obróbki Skrawaniem, Obróbki Plastycznej),

- 12) Instytutu Mechanizacji Górniczego,

- 13) Instytutu Metalurgii,

- 14) Instytutu Odlewnictwa,

- 15) Instytutu Organizacji i Mechanizacji Budownictwa,

- 16) Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego,

- 17) Instytutu Włókiennictwa,

- 18) Przemysłowego Instytutu Telekomunikacji.

Ponadto można składać zamówienia na „Prace“ niżej podanych instytutów; wydawanie drukiem „Prac“ tych Instytutów jest uzależnione od dostatecznej ilości zamówień:

1. Instytutu Jedwabiu Naturalnego,
2. Instytutu Przemysłu Włókien Łykowych,
3. Instytutu Techniki Ciepłej,
4. Instytutu Technologii Krzemianów,
5. Instytutu Wzornictwa Przemysłowego,
6. Laboratorium Kolorystycznego.

Dom Książki

Państwowe Wydawnictwa Techniczne