

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (32) IX

NR 6

CZERWIEC 1953

63
T R E Ś Ć:

	Str.		Str.
A. Krause, S. Kotkowski i B. Działoszyńska — Charakterystyka niektórych tworzyw sztucznych jako substancji katalizujących	277	S. Kistorz — Graficzna metoda oznaczania przybliżonej zawartości toluenu we frakcji benzenowej	301
W. Kuczyński — Kataliza na glinokrzemianach	279	H. Koneczny i E. Unisławski — Oznaczanie małych ilości miedzi w roztworach wodorotlenku sodowego	303
M. Bukała, J. Majewski i W. Rudziński — Automatyzacja procesu destylacji frakcjonowanej w laboratorium VI	283	J. F. Grębski — Postępy chemii i technologii krzemianów w ZSRR	306
B. Szatański — Możliwości zmniejszenia zużycia materiałów hutniczych w budowie aparatów chemicznych	287	R. Sierbin — Otrzymywanie kwasu β -naftaleno-sulfonowego	310
H. Zarębski — Drogi unowocześnienia kontroli produkcji i automatyzacji procesów przemysłowych	290	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
M. Struszyński, Z. Marczenko i T. Nowicka — Fotokolorymetryczne oznaczanie żelaza za pomocą α , α' -dwupirydyli	293	R. Szczepanik — Izomeryczne monometylonaftaleny III	315
S. Skalska — Spektralne oznaczenie wanadu w elektrodach węglowych	297	ZE ŚWIATA	321
		KRONIKA	323
		PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	Стр.		Page
А. Краузэ, С. Котковский и Б. Дзялошинская — Характеристика некоторых синтетических материалов как катализирующих веществ	277	Characteristics of Some Synthetic Resins as Catalysts — by A. Krause, S. Kotkowski and B. Działoszyński	277
В. Кучинский — Катализ на алюминиевых силикатах	279	Catalysis on Aluminium Silicates - by W. Kuczyński	279
М. Букала, Я. Маевский и В. Рудзинский — Автоматизация процесса фракционированной дистилляции в лаборатории (VI)	283	Automatization of Laboratory Fractional Distillation Process, Part VI — by M. Buwała, J. Majewski and W. Rudziński	283
Б. Шатанский — Возможности меньшего расхода материалов в постройке химических аппаратов	287	On Possible Reduction of Consumption of Foundry Products in Building Chemical Apparatus — by B. Szatański	287
Г. Зарембский — Модернизация контроля продукции и автоматизации промышленных процессов	290	Modernization of Control of Manufacture and Automatization of Industrial Processes — by H. Zarebski	290
М. Струшинский, З. Марченко и Т. Новицкая — Фотоколориметрическое определение железа a, a' дипиридом	293	Photocolorimetric Determination of Iron Using a, a' -Dipyridil — by M. Struszyński, Z. Marczenko and T. Nowicka	293
С. Скальская — Спектральное определение ванадия в угольных электродах	297	Spectral Determination of Vanadium in Carbon Electrodes — by S. Skalska	297
С. Костош — Графический метод определения приближенного содержания толуола в бензоловой фракции	301	Graphical Method of Determining Approximate Content of Toluene in Benzene Fraction — by S. Kotorz	301
Г. Конэчный и Э. Униславский — Определение небольших количеств меди в растворах едкого натра	303	Determination of Small Quantities of Copper in Sodium Hydroxide Solutions — by H. Koneczny and Z. Unislawski	303
Я. Ф. Грембский — Химический и технологический прогресс силикатной промышленности СССР	306	Progress of Chemistry of Silicate Industry in USSR — by J. F. Grębski	306
Р. Сербин — Получение β -нафталинсульфоновой кислоты	310	Manufacture of β -Naphthalene Sulphonic Acid — by R. Sierbin	310
БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ		BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	
Р. Щепаник — Изомерные монометилнафталины (III)	315	Isomeric Monomethylnaphthalenes, Part III — by R. Szczepanik	315
ЗА РУБЕЖОМ	321	FROM THE WORLD	321
ХРОНИКА	323	CHRONICLE	323
БИБЛИОГРАФИЯ		BIBLIOGRAPHY	

Prenumerata roczna 108— zł, $\frac{1}{2}$ roczna 54— zł.

Cena numeru 9— zł.

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

Zamówienia i przedpłaty na prenumeratę czasopism technicznych NOT, począwszy od 1 maja 1953 r., przyjmowane będą w nowych terminach: od dnia 11 każdego miesiąca do dnia 10 następnego miesiąca — na najbliższy okres kalendrzowy.

Na okresy miesięczne — co miesiąc.

Na okresy kwartalne — odpowiednio do dnia 10-go m-ca grudnia, marca, czerwca i września.

Na okresy półroczne — do dnia 10-go m-ca grudnia i czerwca.

Na okres roczny — do dnia 10-go m-ca grudnia.

To samo dotyczy przyjmowania prenumeraty przez Urzędy Pocztowe i listonoszy .

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. Zmacyński Aleksander, inż. Zieliński Wacław, inż. Głowacka Maria.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 6.85.84. Redaktor Naczelny inż. F. Wajngot.
Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 6.74.61.

CENA OGŁOSZEŃ. Cała strona 1.500.— zł, $\frac{1}{2}$ strony 900.— zł, $\frac{1}{4}$ strony 600.— zł, $\frac{1}{8}$ strony 300.— zł

Podnieszono do druku 18.VI. 53 r. Druk ukończ. 24.VI.53 r. Obj. $31\frac{1}{4}$ ark. druk. 11,2 ark. wyd. Nakład 2272+35
Papier druk sat. V kl. A1 60 g. Zakł. Graf. RSW „Prasa“, Warszawa, Smolna 12. Z. 936. 4-B-17313

Charakterystyka niektórych tworzyw sztucznych jako substancji katalizujących

A. Krause, S. Kotkowski i B. Działoszyńska

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego

679. 5 004. 14 : 541. 128. 35

Żywica ortokrezolowa I i II, żywica mocznikowa, bakelit, nylon i jedwab wiskozowy (użyte po 0,1 g) nie wykazały aktywności przy rozkładzie 0,3% wody utlenionej (200 ml) w temp. 37°. Substancje te użyte jako nośniki mogą tworzyć z różnymi jonami (po 1 mg) aktywne katalizatory zespolowe. Bakelit jest aktywowany przez jony Cu^{++} , inne tworzywa hamują w różnym stopniu czynność katalityczną tych jonów. Z jonami Fe^{+++} najaktywniejszy jest bakelit, pozostałe tworzywa (z wyjątkiem żywicy mocznikowej) działają hamująco. W układzie ($\text{Cu}^{++} + \text{Fe}^{+++} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{tworzywo}$) bakelit jest nośnikiem silnie hamującym, żywica mocznikowa, a w pewnym stopniu i ortokrezolowa I — nośnikiem aktywującym. W stosunku do jonów Mn^{++} lub $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ tworzywa wykazują w różnym stopniu działanie hamujące. Z racji charakteru jonitowego tworzywa mogą dawać z odpowiednimi jonami związki kompleksowe, którym należy przypisać budowę rodnikową.

Ортокрезолы смола I и II, мочевиная смола, бакелит, нейлон в вискозный шелк, употребленные по 0,1 г, не проявляют активности в разложении 0,3% перекиси водорода (200 мл) при температуре 37°C. Эти синтетические вещества, примененные в качестве носителей, могут образовывать с различными ионами (по 1 мг) активные комплексные катализаторы. Бакелит активируется ионами Cu^{++} , другие синтетические вещества задерживают в разной степени каталитическое действие этих ионов. По отношению к ионам Fe^{+++} наиболее активным является бакелит, остальные вещества (исключая мочевиновую смолу) проявляют ингибиционное действие. В системе ($\text{Cu}^{++} + \text{Fe}^{+++} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{синтетическое вещество}$) бакелит является сильно ингибиционным носителем, мочевиная смола и в некоторой степени также ортокрезоловая смола I — активирующим носителем. По отношению к ионам Mn^{++} или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ синтетические вещества проявляют различное ингибиционное действие. По причине своего ионитного характера синтетические вещества могут образовывать с соответственными ионами комплексные соединения, проявляющие структуру радикалов.

Ortorezol resins I and II, urea resin, bakelite, nylon, viscose rayon (used in quantities of 0,1 g) does not activate the decomposition of 0,3% hydrogen peroxide (200 ml) at 37°. Used as carriers these substances may form active compound catalysts. Bakelite is activated by Cu^{++} ions, the activity of Cu^{++} ions being inhibited in various degrees by the other resins. With Fe^{+++} ions bakelite is the most active, the other resins (except urea resin) are inhibiting the reaction. In the system ($\text{Cu}^{++} + \text{Fe}^{+++} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{the resin}$) bakelite is the carrier which inhibits the reaction, urea resin (and in some degree ortorezol resin I) is an activating carrier. Towards the ions Mn^{++} or $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ the resins show inhibiting action in various degree. Because of their ionite character, the resins are able to form active complex compounds of radical structure with suitable ions.

Badania przedstawione w niniejszej pracy mają charakter analityczny i odnoszą się do pewnych sztucznych tworzyw organicznych,^{1,2)} badanych jako substancje katalizujące. W tym celu korzystaliśmy z następujących materiałów: 1) żywica ortokrezolowa I i II, 2) żywica mocznikowa, 3) bakelit, 4) jedwab wiskozowy, 5) nylon. Produkty te otrzymaliśmy drogą syntezy we własnym zakresie, z wyjątkiem jedwabiu wiskozowego i nylonu, które były nam dostarczone jako gotowe produkty handlowe. Żywicę ortokrezolową I otrzymano przez kondensację ortokrezolu z formaldehydem w środowisku kwaśnym w myśl przepisu podanego przez Stocka³⁾. Gotowe tworzywo miało kolor bursztynowy. Żywica ortokrezolowa II tworzy się według przepisu tego samego autora podobnie jak żywica ortokrezolowa I, lecz w środowisku obojętnym z nieznacznym nadmiarem ortokrezolu. Jest koloru czerwonego. Żywicę mocznikową uzyskaliśmy według danych zaczerpniętych z literatury patentowej⁴⁾ drogą kondensacji mocznika z formaldehydem w stosunku cząsteczkowym 1:1 w roztworze kwaśnym. Kolor tego tworzywa był biały. Bakelit jest produktem kondensacji fenolu i formaldehydu. Korzystaliśmy z tzw. resitu (bakelitu C) jako produktu daleko posuniętej kondensacji, otrzymanego przez hartowanie w atmosferze CO_2 pod ciśnieniem 3 atm, i temp. ok. 80°. Otrzymany produkt był koloru kości słoniowej i wykonany został metodą podaną przez W. Röhrsa⁵⁾.

Wymienione tworzywa dokładnie proszkowano przed użyciem ich do naszych badań. Jedwab wiskozowy pochodził z fabryki sztucznego jedwabiu w Żyrardowie. Bezbarwne nitki pocięto na włókienka o długości ok. 2 cm. — Nylon mieliśmy do dyspozycji w postaci białej subtelnej tkaniny pociętej następnie na paseczki o długości ok. 2 cm.

Powyższe tworzywa od 1 do 5 badane jako katalizatory w rozkładzie wody utlenionej w temp. 37° zachowywały się biernie. Jak wynika z danych tabl. 1, żadne tworzywo nie posiada zdolności katalitycznych.

Niektóre z nich przeciwnie działały nawet lekko hamująco na rozkład H_2O_2 , zachowując się mniej więcej tak jak ściany dobrego naczynia ze szkła jenajskiego. Mimo wspo-

T a b l i c a 1.

Katalityczny rozkład H_2O_2 w 37°. 200 ml H_2O_2 (ok. 0,3%) + 0,1 g tworzywa sztucznego, mianowicie żywicy ortokrezolowej I (ż o I), żywicy ortokrezolowej II (ż o II), żywicy mocznikowej (ż m), bakelitu (b), nylonu (n) i jedwabiu wiskozowego (j w).
10 ml roztworu = a_0 ml 0,1 n KMnO_4 .

Czas w godz.	ż o I	ż o II	ż m	b	n	j w	sama woda utleniona
$a_0 \rightarrow$	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
1	17,2	17,4	17,4	17,6	17,6	17,6	17,3
2	17,1	17,3	17,3	17,6	17,6	17,6	17,3
8	17,1	17,3	17,1	16,9	17,4	17,2	17,3
24	17,0	17,3	16,9	16,6	17,2	17,2	17,2

mnianej bierności istnieje jednak możliwość badania tworzyw na drodze katalitycznej, co wymaga pewnego zabiegu eksperymentalnego. Polega to na tym, że dowolna substancja może się stać katalitycznie czynna w układach redukcyjno-oksydacyjnych, o ile ją preparatywnie do tego celu uprzednio przygotować, co dokonywuje się przez wprowadzenie odpowiednich jonów podlegających adsorpcji na powierzchni owej substancji. W ten sposób zamienia się katalitycznie bierną substancję w czynny katalizator wieloskładnikowy^{6,7)}. W takim katalizatorze wieloskładnikowym tworzywa mają własności nośnikowe i spełniają podobne zadanie jak np. nośnik białkowy w przypadku enzymów. Zaadsorbowane na powierzchni nośnika (tworzywa) jony, które oddzielnie mogą być na równi z nośnikiem mało czynne lub nawet nieczynne, zajmują pozycję odpowiadającą tzw. grupie prostetycznej enzymów. Tworzywa posiadają z racji swego charakteru jonitowego szczególną zdolność do wymiany z różnymi jonami tworząc zaczątki związków kompleksowych o wadliwej strukturze (strukturze rodnikowej) nie pozbawionej błędów sieciowych⁸⁾. Według tego założenia układy: jon/tworzywo mogą mieć własności odpowiednich katalizatorów redukcyjno-oksydacyjnych, umożliwiających wykonanie pomiarów szybkości reakcji rozkładu wody utlenionej. Zrozumiałe jest, że zaadsorbowane na powierzchni tworzywa jony zachowują się indywidualnie. Niektóre z nich działają w stosunku do nośnika aktywująco, inne zaznaczają swą bierność, trzecia zaś grupa obejmuje takie jony, które wykazują działanie hamujące w rozkładzie wody utlenionej. Poza tym każde tworzywo, gdy chodzi o jego aktywowanie, jest wrażliwe na pewne określone jony jako nadające się do wytworzenia wraz ze swym tworzywem (nośnikiem) czynnych katalizatorów wieloskładnikowych. Własności nośnikowe tworzyw są zatem indywidualne, na czym właśnie polega nasza metoda ich oznaczalności katalitycznej. Stwierdziliśmy, że bakelit jest w pewnym stopniu wrażliwy na jony Cu^{++} , pozostałe tworzywa zaś działają w tym układzie mniej lub więcej hamująco.

Razem z jonami Fe^{+++} bakelit przyspiesza rozkład H_2O_2 , podczas gdy inne tworzywa, z wyjątkiem żywicy mocznikowej, obniżają czynność katalityczną samych jonów Fe^{+++} , choć w nierównym stopniu. Żywica mocznikowa zachowuje się w tym przypadku biernie (tabl. 3). Aktywujący wpływ jonów żelazowych a także miedziowych na tworzywo bakelitowe,

T a b l i c a 2

Katalityczny rozkład utlenionej przez tworzywa + 1 mg Cu^{++} (w 1 ml. roztworu). Dalsze szczegóły jak w tabl. 1

Czas w godz.	ż o I	ż o II	ż m	b	n	j w	samo Cu^{++}
$a_0 \rightarrow$	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
1	16,5	16,4	16,7	16,8	17,2	17,4	14,8
2	15,5	15,4	16,4	14,9	16,8	17,4	13,7
3	15,0	14,8	15,8	13,6	16,6	17,3	12,4
8	13,1	13,0	14,5	11,1	15,8	16,4	10,2
24	9,4	9,7	12,3	4,2	13,5	11,8	6,0

użyte jako nośnik jonów w katalitycznym rozkładzie wody utlenionej, ma swoje uzasadnienie w tendencji tworzenia się kompleksów metaloorganicznych, które pod względem swego działania są często podobne do fermentów organicznych. Przy sposobności należy wspomnieć, że w procesie kondensacji fenolowo-formaldehidowej obecność jonów żelazowych i miedziowych jest nadzwyczaj szkodliwa. Jony te tworzą trwałe połączenia z fenolem uniemożliwiające normalny przebieg kondensacji i hartowania. Takie produkty nie nadają się do dalszego wykorzystania praktycznego.

T a b l i c a 3

Katalityczny rozkład wody utlenionej przez tworzywa + 1 mg Fe^{+++} (w 1 ml roztworu). Dalsze szczegóły jak w tabl. 1.

Czas w godz.	ż o I	ż o II	ż m	b	n	j w	samo Fe^{+++}
$a_0 \rightarrow$	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
1	15,9	16,3	15,0	13,9	16,6	16,5	15,2
2	14,9	15,8	14,3	12,8	16,1	15,8	14,3
3	14,7	15,7	13,9	12,1	15,4	15,3	13,6
8	13,0	14,4	11,8	8,6	13,5	13,5	11,4
24	9,5	11,6	7,2	3,8	9,3	10,1	6,8

Jony Cu^{++} zachowały się na ogół obojętnie. W stosunku do jonów Mn^{++} lub $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{---}$ wszystkie tworzywa były czynnikami hamującymi, działającymi jednak w nierównym stopniu, co jest dowodem odpowiedniej przydatności opisanej metody katalitycznej do uchwycenia charakterystycznych różnic badanych materiałów (tworzyw).

T a b l i c a 4

Katalityczny rozkład wody utlenionej przez tworzywa + 1 mg $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{---}$ (w 1 ml roztworu). Dalsze szczegóły jak w tabl. 1.

Czas w godz.	ż o I	ż o II	ż m	b	n	j w	samo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{---}$
$a_0 \rightarrow$	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
1	17,0	17,0	17,4	17,4	17,4	17,4	17,5
2	16,7	16,7	17,3	17,4	17,3	17,3	16,1
3	16,4	16,5	17,1	17,3	17,2	17,1	15,8
8	15,1	16,0	16,4	16,1	17,0	16,4	12,7
24	14,6	15,6	12,8	16,1	16,5	12,8	2,4

Badania nasze obejmowały również układy wielojonowe stosowane wraz z tworzywami jako katalizatory. Przy zastosowaniu $\text{Cu}^{++} + \text{Fe}^{+++} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{---}$ działanie aktywujące miało miejsce w przypadku żywicy ortokrezolowej I, a przede wszystkim u żywicy mocznikowej. Natomiast bakelit działał w tym układzie silnie hamująco.

T a b l i c a 5

Katalityczny rozkład wody utlenionej przez tworzywa + $\text{Cu}^{++} + \text{Fe}^{+++} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{---}$ po 1 mg (każdy w 1 ml roztworu). Dalsze szczegóły jak w tabl. 1.

Czas w min.	ż o I	ż o II	ż m	b	n	j w	samo jony $\text{Cu}^{++} + \text{Fe}^{+++} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{---}$
$a_0 \rightarrow$	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
30	12,8	12,3	6,8	15,6	12,5	12,8	12,1
60	10,3	11,3	3,6	14,7	11,3	11,0	10,0
90	8,8	9,8	2,0	14,0	10,0	9,8	9,0
120	7,6	8,7	1,0	13,5	9,1	8,3	8,0

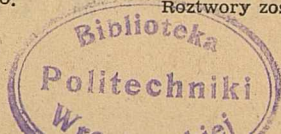
T a b l i c a 6

Katalityczny rozkład wody utlenionej przez tworzywa + 1 mg Al^{+++} (w 1 ml roztworu). Dalsze szczegóły jak w tabl. 1.

Czas w godz.	ż o I	ż o II	ż m	b	n	j w	samo Al^{+++}
$a_0 \rightarrow$	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
1	17,3	17,3	17,3	17,6	17,4	17,3	17,3
2	17,2	17,3	16,9	17,3	16,9	16,9	17,3
3	17,0	16,8	16,6	17,3	16,6	16,6	17,2
8	16,3	16,8	16,2	16,5	15,6	16,2	16,7
24	14,7	14,7	14,0	15,2	12,2	14,0	15,0

Uwaga do tabl. 2 — 6: W badaniu powyższych jonów korzystano z roztworów wodnych następujących soli (Merck p. a.): CuSO_4 , FeCl_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, AlCl_3 .

Roztwory zostały przyrządzone najwyżej przed 30 minutami.



Jedwab wiskozowy traci swój wpływ inhibicyjny pod wpływem wspomnianych trzech jonów, a w pewnym stopniu też w obecności Fe^{+++} lub Cu^{++} . Nylon działał jako czynnik hamujący w stosunku do czynności katalitycznej samych jonów względnie produktów hydrolizy odnośnych soli. Niektóre z tych jonów, nieczynne w krótkich okresach pomiarowych, stawały się aktywne po wielogodzinnym przebywaniu w roztworach reagujących. W odniesieniu do nylonu jedynie jon Al^{+++} stanowi pewien wyjątek, ponieważ wyróżnia się działaniem lekko aktywującym w stosunku do swego nośnika.

Mimo przewagi charakteru analityczno-rozpoznawczego powyższych badań należy podkreślić również ich znaczenie praktyczne dla kontroli technicznej, ponieważ wszelkie odchylenia metodyczne jak i w składzie tworzyw są uchwytne przy pomocy opisanej metody katalitycznej.

Naczynia z tworzyw organicznych mogłyby służyć do przechowywania wody utlenionej bez obawy jej rozkładu, pod warunkiem jednak, że środowisko jest wolne od śladowych ilości różnych jonów.

Otrzymano 20. I. 53 r.

Literatura

1. G. S. Pietrow, B. N. Rutowski, I. P. Łosiew, *Tiechnologija sintietycznych smol i plasticznych mass*, Moskwa, 1946.
2. K. A. Andrianow *Kriemnieorganiczskie polimiernyje sojedinienija*, Moskwa, 1946.
3. E. Stock, *Fabrikation der Spritlacke* Berlin, 1937.
4. Pat. amer. 2171882.
5. W. Röhrs, *Kunststoffe* 28, 287 (1938)
6. A. Krause, *Badania nad katalizatorami w rpany zbiorowej „Kataliza i katalizatory“*, Państw. Wyd. Techn., Warszawa, 1952.
7. A. Krause, *Przem. Chem.* 27, (5) 568 (1949)
8. A. Krause, *Przem. Chem.* 27, (5) 267 (1949)

Kataliza na glinokrzemianach

W. Kuczyński

Uniwersytet Poznański

546.621.284.09:541.128:668.771

Kataliza na glinokrzemianach jest związana z ich naturą chemiczną, w szczególności zależna jest od zawartości w glinokrzemianach określonego związku chemicznego posiadającego własności kwasowe. Niektórzy badacze nie podzielają tego zdania. Podkreślono konieczność zwrócenia większej uwagi na badania własności fizycznych glinokrzemianów jako kontaktów. Krótko omówiono niektóre wyniki prac własnych autora i współpracowników nad katalitycznym rozkładem destylatów smoły wytłewnej z węgla brunatnego.

Катализ на алюминиевых силикатах связан с их химическими свойствами и зависит в особенности от присутствия в алюминиевых силикатах определенного химического соединения кислотного характера. Некоторые исследователи не согласны с таким предположением. Подчеркнута необходимость научных исследований касающихся физических свойств алюминиевых силикатов употребляемых в качестве катализаторов. Кратко рассмотрены результаты исследовательских работ автора и его сотрудников, касающиеся каталитического крекинга дестиллатов низкотемпературной смолы из бурого угля.

The catalysis on aluminium silicates is connected with their chemical structure and depends particularly on the content in aluminium silicates of a determined chemical compound with acid properties. Some authors do not share this opinion. It has been stressed that more attention should be paid to the investigation of physical properties of aluminium silicates as catalysts. Some results of investigation of the author and his collaborators concerning the catalytic decomposition of low temperature tar fractions of brown coal have been shortly discussed.

Intensywny rozwój katalitycznego krakowania produktów naftowych przy pomocy glinokrzemianów datuje się mniej więcej od r. 1938, kiedy zakończono próby mające na celu sprawdzenie w skali przemysłowej metody zaproponowanej jeszcze w 1922 przez E. Houdryego. Próby te wypadły pomyślnie i wyniki ich zapewniły metodzie niezwykle powodzenie, które wyraziło się między innymi w tym, że w 1943 r. około 90% całej wyprodukowanej w USA benzyny krakowej pochodziło z procesu Houdryego. W dalszym ciągu opracowano i zrealizowano w przemyśle inne, oparte również na glinokrzemianach metody techniczne krakowania o działaniu ciągłym, z których największe znaczenie zdobyły metoda TCC (Thermoform catalytic cracking) oraz „Fluid-Process“. Ponadto glinokrzemiany zostały użyte jako katalizatory w innych procesach stosowanych w przemyśle naftowym, jak alkilowanie, polimeryzacja i izomeryzacja.

O zdolności glinokrzemianów naturalnych do rozszczepiania ciężkich węglowodorów wiadano już dosyć dawno. W 1911 r. zwracają na to uwagę Ubbelohde i Woronin (1), a w 1912 r. Engler wyraża pogląd, że obecność krzemianów w złożach wywiera wpływ na skład nafty. W 1923 r. F. C. Thiele i C. Cordes (2) opatentowali sposób rozszczepiania olejów mineralnych przy pomocy naturalnych ziem bielących. Specjalnie nadają się do celów krakowania japońskie kwaśne ziemie, jak to stwierdzają K. Kobayashi i K. Yamamoto (3),

przy czym uzyskiwana wydajność benzyny jest wprost proporcjonalna do ilości zastosowanego katalizatora. M. B. Schuster (4) dodaje do rozszczepianego termicznie oleju mineralnego wodnej zawiesiny bentonitu w ilości 1% rozpraszając katalizator w oleju przy pomocy mieszania bądź wdmuchiwanie gazu. Firma Kohlenbenzin (5) opatentowała syntetyczny katalizator składający się przykładowo z 85% aktywowanego glinokrzemianu, 12% glinokrzemianu naturalnego oraz 3% tlenku glinu. Ten ostatni strąca się ługiem z soli glinowej bezpośrednio na mieszaninie glinokrzemianów, po czym całość poddaje się suszeniu. Pomijając rozpatrzenie innych publikacji i patentów jak Erlentbacha, Gouxa, Leamona scharakteryzujemy najbardziej dziś rozpowszechnione katalizatory Houdryego. Według jednego z patentów z roku 1936 (6) katalizator ma zawierać 80—70% SiO_2 , 20—10% Al_2O_3 oraz innych tlenków (niklu, kobaltu, miedzi, manganu itp.) mniej niż 10%, przy tym Fe_2O_3 ilość nieprzekraczającą 3%. W innym patencie Houdryego (7) jest mowa o stosunku $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, który ma wynosić 3,5 : 1 do 4 : 1 oraz o dodatku 0,5 — 1% związków manganu, niklu, kobaltu, żelaza, miedzi bądź chromu. Domieszki te wprowadza się w celu ułatwienia regeneracji kontaktu, która polega na spalaniu koksu osadzającego się w czasie krakowania na powierzchni katalizatora. Jak widać z przytoczonych patentów zasadniczymi składnikami katalizatora są tlenek krzemu i tlenek glinu, które tworzą glinokrzemian.

Dla wyjaśnienia natury czynności katalitycznej glinokrzemianów ważne było stwierdzenie faktu, że tlenek krzemu sam w reakcji krakowania nie jest aktywny, zaś drugi zasadniczy składnik - tlenek glinu też wykazuje aktywność niewielką (8, 9, 14). Dopiero zmieszanie w odpowiednich warunkach tych tlenków prowadzi do powstania związku aktywnego, którego aktywność zależna jest między innymi od stosunku wzajemnego $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ (tabl. 1).

Tablica 1. (8)

Aktywność katalityczna Al_2O_3 , SiO_2 i glinokrzemianów. (Przytoczone niżej pozorne stałe szybkości reakcji oraz wartości stopnia przemiany uzyskano przy jednakowych szybkościach objętościowych).

Skład katalizatora w % wag.		Powierzchnia m^2/g	Stała szybkości reakcji w $t = 400^\circ$		Stopień przemiany w $t = 400'$	
Al_2O_3	SiO_2		krakowanie kumolu	dysprop. wodoru	krakowanie gasoilu	przemiana dekaliny
100	0	255	0,00	0,139	0,08	0,00
10	90	427	0,007	0,453	0,37	0,13
16	84	341	0,026	0,821	0,43	0,21
30	70	344	0,062	1,088	0,49	0,44
50	50	328	0,047	0,519	0,41	0,48
72	28	353	0,036	—	—	0,34
0	100	533	0,00	0,03	0,00	0,00

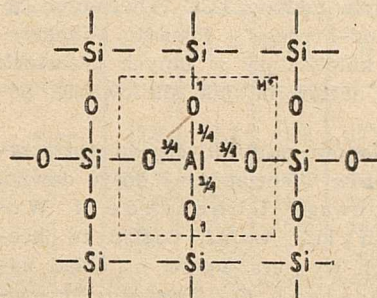
Uwaga: wielkość powierzchni właściwej została oznaczona metodą Brunauera, Emmetta i Tellera.

Rozpatrując dane tablicy 1 dochodzi się do dosyć nieoczekiwanego stwierdzenia, że zbadane glinokrzemiany mimo różnego składu wykazują jednakową powierzchnię właściwą, co jednak nie przeszkadza im różnie zachowywać się w przytoczonych wyżej reakcjach katalitycznych. Nasuwałby się stąd wniosek, że wielkość powierzchni właściwej glinokrzemianów nie okazuje wpływu decydującego na ich aktywność, która jest funkcją raczej innych czynników a przede wszystkim składu katalizatora. Wniosek ten znajduje między innymi potwierdzenie w wynikach świeżo ogłoszonej pracy Battalowej, Panczenkova i Topczijewoj (10). Autorowie stwierdzają, że aktywność katalityczna glinokrzemianów nie jest uwarunkowana wielkością powierzchni dostępnej dla reagujących cząsteczek, jest natomiast zależna od chemicznej natury glinokrzemianu, w szczególności od zawartości w nim określonego związku chemicznego mającego własności kwasowe. Należy przy tym zauważyć, że w większości zbadanych procesów najaktywniejszym okazał się katalizator zawierający 30% Al_2O_3 i 70% SiO_2 , jedynie dla reakcji rozkładu dekaliny optimum składu katalizatora leży przy zawartości 50% Al_2O_3 i 50% SiO_2 . Już w jednej z dawniejszych prac Topczijewa i Panczenkow (11) zauważyli, że szybkość różnych katalizowanych przez glinokrzemiany reakcji wzrasta w miarę zbliżania się składu wagowego katalizatora do zawartości 30% Al_2O_3 i 70% SiO_2 , co odpowiada związkowi $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (montmorylonit). Badanie rentgenograficzne wykazało, że we wszystkich próbkach, które otrzymano przez zmieszanie świeżych żeli obecny był hydroglinokrzemian zbliżony do montmorylonitu. Ilość utworzonej nowej fazy największa była w próbce, w której stosunek Al_2O_3 do SiO_2 wynosił 1:4.

R. C. Hansford (12) wyraża pogląd, według którego aktywność katalityczna glinokrzemianów związana jest z zawartością w nich wody. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdza autor, że dezaktywowany przez obróbkę termiczną katalizator nabiera, przebywając w wilgotnym powietrzu, z powrotem własności katalitycznych. Hansford zakłada, że kataliza na glinokrzemianach jest typu kwasowego i polega na wymianie jonu wodorowego. Odnośne doświadczenia przeprowadził Hansford

w ten sposób, że usunął z katalizatora wodę i następnie nasycił go ciężką wodą. Przy pomocy tak spreparowanego katalizatora przeprowadził krakowanie n-butanu badając powstające produkty w spektrografie masowym oraz stwierdzając, że zarówno produkty rozkładu jak i sam n-butan zawierają atomy deuteru. Mechanizm krakowania na glinokrzemianach polegałby zatem na wymianie protonów między wodą katalizatora a cząsteczką węglowodoru. C. L. Thomas (14), A. Grenal (16), K. W. Topczijewa i współp. (10), R. W. Blue i C. J. Engle (15) i inni wypowiadają się zdecydowanie za kwasowym charakterem katalizy na glinokrzemianach. Ju. A. Bitepaż (13) badała aktywność katalityczną glinokrzemianów nasycanych roztworami soli Na , K , Ba , Zn , Mg , Al , Th . Katalizatory zawierające jony Na^+ i K^+ okazały się nieaktywne w reakcji krakowania. Zastąpienie Na^+ dalszymi stojącymi w szeregu kationami spowodowało stopniowy wzrost aktywności, przy tym produkt z Al i Th miał już aktywność czystego glinokrzemianu. Autorka dochodzi do wniosku, że aktywność glinokrzemianów wiąże się z obecnością na ich powierzchni ładunku ujemnego, który jest zobojętniany przez kation. Duże kationy Na^+ i K^+ prawdopodobnie blokują powierzchnię katalizatora, który wskutek tego dezaktywuje się. Zastosowania przez Thomasa (14) preparatyka glinokrzemianów bez udziału jakichkolwiek postronnych związków nieorganicznych doprowadziła do otrzymania katalizatorów wykazujących reakcję kwaśną, która w tych warunkach eksperymentu mogła być wynikiem jedynie chemicznej budowy samego katalizatora. Jako surowców użył Thomas ortokrzemianu etylowego oraz izopropylanu bądź etylanu glinu. Związki te przed użyciem były przedestylowane w celu wyeliminowania możliwych zanieczyszczeń nieorganicznych. Izopropylan glinu rozpuszczano w ortokrzemianie etylowym, powstałą mieszaninę hydrolizowano roztworem w wodnym alkoholu. Jak wspomniano otrzymany w ten sposób katalizator wykazywał reakcję kwaśną i odznaczał się aktywnością katalityczną.

Thomas wysuwa następujące przypuszczenia: 1) dla aktywności katalizatora potrzebne jest związanie atomu glinu z czterema atomami tlenu, 2) jon wodorowy w katalizatorze jest zasocjowany z tetraedrycznym glinem, 3) aktywność katalityczna prawidłowo spreparowanego katalizatora jest uwarunkowana obecnością zasocjowanego z nim jonu wodorowego. Według tego autora w syntetycznym glinokrzemianie rozmieszczenie przestrzenne atomów krzemu, glinu i tlenu odpowiada normalnej strukturze krzemianowej, gdzie elementem podstawowym jest krzemotlenowy tetraedr SiO_4 . Współdziałanie glikozelu z SiO_2 spowodować może wbudowanie do siatki przestrzennej tetraedrycznego glinu, który zajmie miejsce krzemu. (rys. 1).

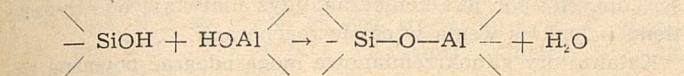


Rys. 1.

W przedstawionym schemacie trwałość wiązania glin-tlen wynosi $3/4$. Trwałość wiązania atomu tlenu połączonego z jednej strony z tetraedrem krzemowym, z drugiej — z tetraedrem glinowym równa się $1 + 3/4 = 7/4$ zamiast 2, zatem $1/4$ wiązania nie jest wysycona. Stąd na każdy atom tetraedryczny glinu związany poprzez tlen z czterema atomami krzemu potrzebny jest dla zobojętnienia jeden jon

wodorowy. Jon ten posiadając zdolności wymienne nadaje katalizatorowi charakter kwasowy. I

Ugrupowaniei $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \quad \text{O} \quad \text{Al} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ — może utworzyć się na skutek odwodnienia zmieszanych ze sobą wodzianów:



Połączenie składników bezwodnych nie mogłoby doprowadzić do powstania tego ugrupowania. Katalizator nie jest więc zwyczajną mieszaniną Al_2O_3 i SiO_2 , zawiera on wodór i tlen w pewnym nadmiarze oraz w stosunku odpowiadającym cząsteczce wody. Katalizator zawierający podobną kombinację połączeń atomu tlenu z atomami Si i Al odpowiada wzorowi HAlSiO_4 a właściwie $(\text{HAlSiO}_4)_x$, który to związek stanowi centrum katalityczne całego katalizatora. Jednak w przyrządzanych katalizatorach nie cały SiO_2 jest zużywany na utworzenie kwaśnej części katalizatora i wobec tego nie cały bierze udział w katalizie. Przemysłowe katalizatory zawierają zazwyczaj 85–90% SiO_2 , to jest ilość SiO_2 , która znacznie przewyższa potrzebną dla utworzenia związku $(\text{HAlSiO}_4)_x$. Niezwiązany SiO_2 gra rolę nośnika aktywnego związku, jakim jest $(\text{HAlSiO}_4)_x$. Sam autor przyznaje, że schemat ten nie jest kompletny, gdyż nie uwzględnia rodzaju powiązania nośnika z katalizatorem. Dalszym założeniem T h o m a s a nie sprawdzonym eksperymentalnie jest to, że w reakcji krakowania udział biorą tylko jony wodorowe znajdujące się na powierzchni katalizatora. Wodór zawarty w głębi substancji katalizatora jako niedostępny dla krakowanych węglowodorów nie przyczynia się do aktywności katalizatora.

A. G r e n a l (16) badał wpływ temperatury prażenia katalizatora granulowanego na zawartość w nim jonów wodorowych oznaczoną przez potencjometryczne miareczkowanie roztworem 0,01n KOH subtelnie rozdrobnionej próbki zdyspergowanej w 5% roztworze chlorku sodu. W zbadanym zakresie temperatur od ok. 450° do ok. 850°C stwierdzono liniowy spadek zawartości jonów wodorowych ze wzrostem temperatury. Próbką ogrzewana przez 6 godz. w temperaturze ok. 850°C dezaktywowała się całkowicie wykazując zupełną utratę jonów wodorowych. Otrzymane wyniki sprawdził autor na drodze analizy rentgenograficznej. T h o m a s (14) podaje własną metodę oznaczenia kwasowości glinokrzemianów. Do odważonej próbki katalizatora w ilości 5,00 g dodaje się 200 ml 0,1 n roztworu KOH. Mieszaninę skłóca się przez 0,5 min., przez następne 0,5 min. pozostawia w spokoju Po 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 15., 30 min. pobiera się z klarownego płynu nad osadem pipetą 10 ml próbki, sączy i 5 ml przesączu miareczkuje 0,1 n HCl wobec fenoloftaleiny. Kwasowość wyraża w milirównoważnikach KOH na 1 g katalizatora. Autor ustalił, że kwasowość oznacza po 30 min. mało różniła się od równoważnej.

Jak podaliśmy wyżej syntetyczny glinokrzemian (nieprze-grzany) składa się według T h o m a s a z SiO_2 , Al_2O_3 $(\text{HAlSiO}_4)_x$, przy czym SiO_2 jest związkiem katalitycznie biernym, natomiast Al_2O_3 i $(\text{HAlSiO}_4)_x$ są aktywne oczywiście w stopniu niejednakowym. Kwasowość jest miarą zawartość $(\text{HAlSiO}_4)_x$. Znając kwasowość i skład katalizatora można w wielu przypadkach obliczyć procentową zawartość wymienionych wyżej składników. Jeśli zawartość SiO_2 lub Al_2O_3 jest dosyć duża, to stwierdzona kwasowość może przewyższać kwasowość odpowiadającą zawartości $(\text{HAlSiO}_4)_x$. W takich przypadkach można przyjąć, że składnik znajdujący się w mniejszej ilości w całości znajduje się w postaci związku $(\text{HAlSiO}_4)_x$. Aktywność katalizatora można przedstawić wzorem:

$$A = aB + bC,$$

gdzie A—aktywność całego katalizatora
B—aktywność Al_2O_3
C— „ „ $(\text{HAlSiO}_4)_x$
a— procentowa zawartość Al_2O_3
b— „ „ „ $(\text{HAlSiO}_4)_x$.

Na podstawie oznaczeń stwierdzono, że $B=45$, zaś $C=655$. Niektóre wyniki obliczeń przeprowadzonych przez T h o m a s a przedstawia tablica 2.

Przytoczony materiał doświadczalny wskazuje na ścisły związek między aktywnością katalizatora a jego kwasowością. Należy jedynie zauważyć, że w przedstawionym szeregu katalizatorów największą kwasowość wykazał preparat, w którym stosunek atomowy Al:Si = ok. 1, zaś maksymalna aktywność przypada na stosunek Al:Si = ok. 2. W ten sposób maksyma krzywych przedstawiających zależność kwasowości oraz aktywności od składu katalizatora są względem siebie nieco przesunięte. Opierając się na otrzymanych wynikach doświadczeń oraz analizując aktywność katalityczną różnych krzemianów w świetle ich struktury T h o m a s dochodzi do pewnych wniosków natury ogólnej. Jeden z nich brzmi następująco: jeśli pierwiastek elektrododatni staje na miejsce innego pierwiastka też elektrododatniego o wyższej wartościowości lecz tej samej liczbie koordynacyjnej co pierwiastek pierwszy, to otrzymany nowy związek będzie czynny katalitycznie w tym tylko przypadku, gdy zwolnione wartościowości wysyczone zostaną jonami wodorowymi.

Tablica 2.

Skład, aktywność i kwasowość katalizatorów glinokrzemianowych.

Stosunek Al : Si	Zawart. oblicz. (HAlSiO ₄) _x %	Aktyw. katali- tyczna	Mili- równ. KOH/g	Obliczony skład kataliz. %			Obliczona aktywność katalitycz- na
				(HAlSiO ₄) _x	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
I. Założono, że cały Al znajduje się w postaci (HAlSiO ₄) _x							
0,095	17,4	100	1,22	14,6	1,4	84,0	97
0,19	32,0	128	1,42	17,1	6,6	76,3	115
0,575	73,2	188	2,26	27,1	20,7	52,2	187
0,92	95,8	193	2,43	29,1	30,6	40,3	205
0,92	95,8	161	2,26	27,1	31,5	41,4	192
II. Założono, że cały Si znajduje się w postaci (HAlSiO ₄) _x							
1,85	73,4	202	2,17	26,0	42,4	31,6	189
7,3	27,1	127	1,10	15,7	78,5	5,8	138
28,6	7,9	69	0,56	6,7	92,7	0,6	86
58,8	3,9	76	0,39	4,7	95,3	0,0	74
0,0	0	0	1,03	—	—	100,0	0
∞	0	45	0,31	—	100,0	—	45

Uwaga: % zaw. $(\text{HAlSiO}_4)_x$ w rubr. 5 obliczono z kwasowości.

Zupełnie odmienne poglądy na mechanizm działania katalitycznego glinokrzemianów reprezentuje W. J. O b o r i n (23), według którego aktywność glinokrzemianów uwarunkowana jest obecnością gamma — Al_2O_3 . Zanik gamma — Al_2O_3 związany z przejściem jego w alfa — Al_2O_3 pod wpływem ogrzewania do 1000° jest przyczyną stwierdzonej dezaktywacji katalizatora. Ostatnio tenże autor ogłosił pracę (17), w której znajdujemy krytykę koncepcji T h o m a s a oraz dalsze rozwinięcie własnych poglądów. Przede wszystkim stwierdza. O b o r i n, że stosunek Si:Al=1 (stosunek wagowy SiO_2 : Al_2O_3 =1,18) nie może być przyjęty jako optymalny, gdyż nie jest to zgodne z faktami zaobserwowanymi przez różnych autorów. Na przykład z pracy A. F r o s t a i współpracowników wynika, że stosunek tlenków odpowiadający maksimum aktywności równa się 4, u B. M o l d a w s k i e g o wynosi on 7,0—8,8, zaś T o p c z i j e w a i P a n c z e n k o w znajdują największą aktywność dla katalizatora, w którym stosunek SiO_2 : Al_2O_3 = 2,33 (stosunek molowy SiO_2 : Al_2O_3 = 4). Z punktu widzenia teorii T h o m a s a magnezokrzemiany

powinny być znacznie aktywniejsze od glinokrzemianów przy jednakowym stosunku atomowym magnezu i glinu. Zastąpienie glinu magnezem powinno wpłynąć dodatnio na aktywność katalizatora z powodu zwiększenia liczby jonów wodorowych na katalizatorze. Tymczasem według danych O b o r i n a dodatek MgO do glinokrzemianu powoduje zmniejszenie aktywności tego ostatniego. Autor nie zaprzecza, że kwasowość glinokrzemianów jest własnością istotną dla katalizy, zauważa jedynie, że kwasowość, ta wywołana jest nie tylko specyficznymi własnościami katalizatora lecz również własnościami środowiska, w którym katalizator się utworzył. Zdolność adsorpcji jonów wodorowych jest zasadniczą właściwością glinokrzemianów i wywiera istotny wpływ na aktywność. Jednak nie istnieje prosta zależność między zmianą kwasowości a aktywnością. O b o r i n a jest zdania, że niezwiązany żel krzemowy zawarty w katalizatorze glinokrzemianowym nie może być uważany (jak to czyni T h o m a s) jedynie i wyłącznie, z powodu swej struktury koloidowej nadającej mu silnie wyrażone własności adsorpcyjne, za nośnik. Autor twierdzi, że opierając się na teorii zespołów aktywnych K o b o z i e w a można ustalić rolę poszczególnych składowych katalizatora w procesie krakowania. Aktywne centra atomów metali pochodzących w skład katalizatora rozmieszczone są na powierzchni uwodnionej krzemionki, gdzie również znajdują się jony wodorowe zdolne do przyjęcia elektronów i wymiany protonowej. Na skutek działania pola powierzchni katalizatora ustala się w danej temperaturze stan dynamicznej równowagi adsorpcyjno - desorpcyjnej. Nie każdy akt adsorpcji prowadzi do katalizy, która zajdzie tylko wówczas, gdy cząsteczka węglowodoru, zorientowana w pewien określony sposób w przestrzeni, ulegnie wpływowi bezpośredniego działania aktywnego zespołu katalizatora. Atomy metali zawarte w katalizatorze działając na cząsteczkę węglowodoru okazują swój wpływ przede wszystkim na atomy węgla naładowane bardziej ujemnie. W pierwszym rzędzie ulegnie osłabieniu wiązanie C—C jako mniej trwałe od wiązania C—H, to ostatnie osłabi się w następnej kolejności. Adsorbowany na powierzchni katalizatora proton przyłącza się do cząsteczki węglowodoru przyciągając elektron z najbardziej osłabionego wiązania. W ten sposób stwarza się możliwość rozerwania wiązania. Inni autorowie w tej liczbie T h o m a s rozpatrują mechanizm krakowania katalitycznego w oparciu o pojęcie jonu karboniowego. Jon karboniowy jest rodnikiem węglowodorowym posiadającym ładunek dodatni z powodu utraty jednego elektronu. Podczas krakowania olefin proton katalizatora przyłącza się w miejsce podwójnego wiązania do węglowodoru tworząc jon karboniowy. Jon ten może podlegać różnym przegrupowaniom bądź dysocjować. Dla węglowodorów parafinowych tworzenie się jonu karboniowego jest niemożliwe, dlatego krakowanie katalityczne parafin zachodzi trudniej niż olefin. Rozpad węglowodorów parafinowych trzeba prowadzić w temperaturze wyższej w celu wstępnego ich skrakowania na drodze termicznej, dopiero po utworzeniu olefin nastąpić mogą pod wpływem katalizatora dalsze przemiany z udziałem jonu karboniowego.

W nowszych pracach na temat katalizatorów glinokrzemianowych zauważa się słuszną tendencję do uwypuklenia znaczenia fizycznych własności katalizatora, jak powierzchnia właściwa, rozmiar por itp. W związku z tym warto zanotować niedawno ogłoszoną pracę A s h l e y a i I n n e s a (22), którzy ustalili optimum porowatości dla katalizatora używanego w procesie fluidyzacyjnym oraz zbadali wpływ warunków preparatywnych na porowatość. Odchylenie od optimum w dół powoduje spadek stabilności katalizatora, zaś zwiększenie porowatości jest niebezpieczne z uwagi na

wzrastającą ścieralność. Autorowie rozważyli też wpływ porowatości katalizatora na zdolność jego do regeneracji, co ma pierwszorzędne znaczenie w technicznych procesach krakowania. Nawiązując do prac poprzednich w tym zakresie podnoszą oni, że obecność w strukturze katalizatora pewnej ilości „dużych“ por jest konieczna, gdyż ułatwiają one dyfuzję tlenu i tlenków węgla w czasie regeneracji.

Katalizatory glinokrzemianowe mogą odegrać poważną rolę nie tylko przy przerobieniu produktów naftowych, lecz i innych, np. smoły węglowej pochodzącej z wytłewania paliw młodszych bądź jej destylatorów. W tej dziedzinie potrzebne są badania, gdyż krakowanie katalityczne smoły jest procesem zupełnie niezbadanym w przeciwieństwie do krakowania termicznego - ciśnieniowego, które zapoczątkowane w nieco innej co prawda formie przez K r e y a (1885) zrealizowano już na skalę przemysłową w metodach Carburol, K o h l h a r d t a i in. Ten stan rzeczy skłonił nas do zajęcia się jeszcze w 1948 r. zagadnieniem krakowania katalitycznego smoły wytłewnej z krajowego węgla brunatnego. Próby wstępne krakowania pewnej frakcji smoły (180—280°) wykonał w naszym Zakładzie S t. B a c z y k (18). Zwrócono wtedy specjalną uwagę na sprawę zależności aktywności katalizatorów od wykazywanej przez nich kwasowości. Stwierdzono między innymi, że istotnie największą aktywność w procesie krakowania oleju wytłewnego posiadał katalizator najbardziej kwaśny. (19). Wyniki badań przeprowadzonych wspólnie z J. K r z y m a n s k i m (20) nad aktywnością różnych krakowych katalizatorów krzemianowych zdają się również potwierdzać, jak wynika z danych tablicy 3, kwasowy charakter katalizy na glinokrzemianach.

T a b l i c a 3.

Kwasowość i aktywność syntetycznych glinokrzemianów.

Katalizator	Kwasowość milirówn KOH/g	Stała szybkości reakcji k (temp. = 410° C)	Energia aktywacji cal
A—19	2,68	0,513	7200
A—6	1,95	0,369	11600

Niewątpliwie kwasowość glinokrzemianów i w ogóle ich własności chemiczne są zasadniczym lecz nie jedynym czynnikiem określającym przebieg katalizy. W dotychczasowych pracach mało jednak zajmowano się wyświetleniem roli innych czynników — niechemicznych. Stanowi to poważny brak, który powinien być uzupełniony w trakcie dalszych badań w tej dziedzinie w oparciu o wypracowaną metodykę badawczą w zakresie katalizy kontaktowej. Nie od rzeczy będzie dodać, że w dalszych próbach prowadzonych wspólnie z J. G i l e w i c z e m (21) pokazała się możliwość otrzymania z krakowanej katalitycznie smoły wytłewnej większych wydajności oleju lekkiego niż uzyskiwano w próbach wstępnych opisanych w poprzednim komunikacie (19).

Otrzymano 7. 3. 53 r.

L i t e r a t u r a

1. Obrjadczikow S.N., Technologie нефти. Cz. II. (pod redakcją M.D. Tiliczejewa). Moskwa—Leningrad, 1947
2. Thiele F.C., Cordes C., Niem. Pat. 373060 (1923) i dalsze
3. Kobayashi K., Yamamoto K., J. Chem. Soc. Ind. Japan Supl. 30, 1713 (1927) według (1)
4. Schuster M.B., Niem. Pat. 521052
5. Gewerkschaft Kohlenbenzin, Niem. Pat. 528288; Comp. Internat pour la Fabrication des Essences et Pétroles, Ang. Pat. 324541

6. Houdry E.J., Amer. Pat. 2078945 (1936); p. de Nouvion F., Les méthodes actuelles de l'industrie des carburants de synthèse. Paris 1948
7. Houdry E.J., Am. Pat. 2078951 (1936)
8. Bałłod A.P., Topczijewa K.W., Uspechi Chimii **20**, 161 (1951)
9. Topczijewa K.W., Panczenkow G.M., Wiestnik M.U. 1946, N 2, 39; DAN. **35**, 509, (1947); Mills G. A., Bodeker E.K., Oblad A.G., J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1554 (1950)
10. Bałłowa Sz., Panczenkow G.M., Topczijewa K.W., Ż. fiz. Ch. **26**, 903 (1952)
11. Topczijewa K.W., Panczenkow G.M., DAN. **35**, 509 (1947)
12. Hansford R.C., Ind. Eng. Chem. **39**, 849 (1947)
13. Bitepaż Ju. A., Ż. Obszcz. Ch. **17**, 199 (1947)
14. Thomas Ch. L., Ind. Eng. Chem. **41**, 2564 (1949)
15. Blue R.W., Engle C.J., Ind. Eng. Chem. **43**, 494 (1951)
16. Grenal A., Ind. Eng. Chem. **41**, 1485 (1949)
17. Oborin W.I., Ż. fiz. Ch. **26**, 461 (1952)
18. Bączyk St., Rozkład katalityczny oleju ze smoły wyciekowej. Poznań 1950. Zakład Technologii Chem. U.P.
19. Kuczyński W., Bączyk St., Roczniki Chemii **27**, (1953) w druku
20. Kuczyński W., Krzymański J., Wyniki nieopublikowane (w przygotowaniu do druku)
21. Kuczyński W., Gilewicz J., Wyniki nieopublikowane.
22. Ashley K.D., Innes W.B., Ind. Eng. Chem. **44**, 2857 (1952)
23. Oborin W.I., Nefte Choz. **25**, 50 (1947).

Automatyzacja procesu destylacji frakcjonowanej w laboratorium

VI. GŁOWICA DESTYLACYJNA Z ELEKTRONOWĄ REGULACJĄ SZYBKOSCI DESTYLACJI ORAZ STOSUNKU OROSIENIA.

M. Bułko, J. Majewski i W. Rodziński

621. 38. 004. 14 : 66. 048.3 Laboratorium II Katedry Chemii Organicznej Politechniki Wrocławskiej

Wykonano głowicę destylacyjną dla laboratoryjnej destylacji frakcjonowanej z wbudowanym czujnikiem w postaci elektrycznego kondensatora walcowego służącego do regulowania szybkości destylacji na zaasdie elektronicznej. Zakres szybkości od 60 do ponad 300 cm³/godz. Górna granica może być przesunięta do ponad 2000 cm³ na godzinę i wyżej w zależności od doboru odpowiednich wymiennych części głowicy. Głowica posiada również urządzenie do regulacji stosunku oroszenia za pomocą solenoidu sterowanego przez elektroniczny regulator okresów. Urządzenie pozwala utrzymywać stały stosunek oroszenia w granicach 0,2 do 52 z dużą dokładnością.

Изготовлена дестилляционная головка для лабораторной фракционированной дестилляции с индикатором в виде электрического цилиндрического конденсатора основанного на электронном принципе и предназначенного для регулирования скорости дестилляции. Предел скорости от 60 до выше 300 см³ в час. В зависимости от подбора соответственных сменных деталей головки можно верхний предел скорости дестилляции передвинуть до выше 2000 см³ в час. В головке находится также электронная установка для регулирования степени орошения периодов. При помощи этой установки можно с янную степень орошения в пределах от 0,2 до 52.

A distillation head for fractional laboratory distillation for regulating the speed of distillation supplied with and indicator in the form of an electric cylindric condenser on electronic basis has been designed. The range of speed is 60 to above 300 cm³/h. Its upper limit can be moved to above 2000 cm³/h and higher by the choice of suitable exchangeable parts of the head. The head is equally provided with a device for regulating the relation of condensing by means of a solenoid piloted by an electronic cycles regulator. The device permits maintaining constant relation of condensing in the range of 0.2—52 with high exactness.

W ostatnich latach stosowane są często w laboratoryjnej technice destylacyjnej głowice uruchamiane za pomocą solenoidu, który otrzymuje impulsy z silników synchronicznych lub czasowych urządzeń elektronicznych, tzw. elektronicznych regulatorów okresów. Przewaga ich nad głowicami innych typów pod względem sprawności działania jest oczywista¹⁾. Głowice te pozwalają na uzyskanie stałego z góry nastawionego stosunku oroszenia w szerokich granicach, którego wartość zazwyczaj nie zależy od szybkości destylacji. W obecnej chwili konstrukcja ich jest do pewnego stopnia zróżnicowana, znacznie jednak mniej niż w przypadku głowic, które nie są sterowane przez solenoid.

Biorąc za podstawę sposób konstrukcyjnego rozwiązania elementu rozdzielającego skropliny wytworzone w chłodnicy kolumny destylacyjnej, głowice sterowane solenoidem można by podzielić na 3 typy:

1) tłoczkowe, 2) kulkowe, 3) wahadłowe.

Pierwsze 2 typy elementów tzn. tłoczki i kulki mogą być dostosowane do dzielenia par, które skraplane są w oddzielnych chłodnicach oroszenia i destylatu. Zalety i wady alternatywnego rozwiązania powinny zależeć od specyficznego przypadku, tzn. od rozwiązania konstrukcyjnego. Wydaje się, że głowice dzielące pary dadzą wartość stosunku oroszenia bliższą do stosunku okresów zawracania oroszenia i odbierania destylatu. Z najważniejszych przedstawicieli głowic wymienionych typów przytacza się kilka przykładów. Na rys. 1 podano wycinki elementów regulujących głowic destylacyjnych.

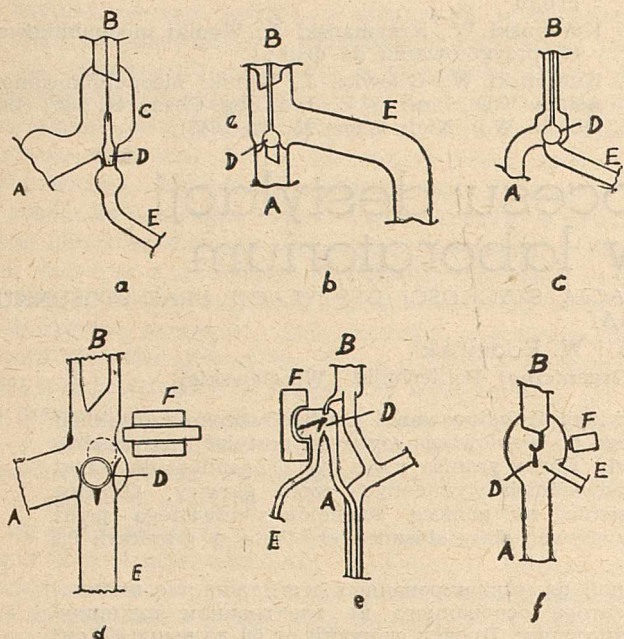
Rys. 1a przedstawia sposób rozwiązania podziału skroplin przez Willingham i Rossiniego²⁾. Pary z kolumny A dążą do chłodnicy typu Liebiga B, skąd w postaci skroplin wracają do komory C. Tłoczek D uruchamiany solenoidem dzieli je na oroszenie zawracane do kolumny A (tłoczek w położeniu uwidocznionym na rysunku) i destylat kierowany do odbieralnika rurką E (przy podniesieniu tłoczka). W podobny sposób zbudowana jest głowica Kieselbacha (rys. 1b)³⁾.

Natomiast sposób dzielenia par podano na rys. 1c⁴⁾. Pary wchodzące do głowicy z wierzchołka kolumny A przy położeniu tłoczka D uwidocznionym na rysunku wchodzą do chłodnicy Liebiga B i zawracane są do kolumny w postaci oroszenia. Tłoczek podniesiony przez solenoid ku górze zamknie dostęp do chłodnicy oroszenia B i kieruje pary przez przewód E do chłodnicy destylatu.

W wyżej wspomnianych głowicach solenoid umieszczony jest nad chłodnicą, wskutek czego pary obmywają pręt metalowy łączący tłoczek z rdzeniem znajdującym się w polu solenoidu. Inny sposób rozwiązania konstrukcyjnego głowicy tłoczkowej podali autorzy¹⁾.

Znacznie mniej spotyka się w literaturze głowic kulkowych. Przedstawicielem tej grupy jest głowica (5), której element sterujący pokazano na rys. 1d. Kulka metalowa D powleczone warstewką szkła kieruje skropliny ściekające z chłodnicy B w pozycji podanej na rysunku do kolumny A jako oroszenie. Działanie elektromagnesu F powoduje podderwanie kulki do pozycji zaznaczonej linią przerywaną

i w efekcie odpływ destylatu przez rurkę E do odbieralnika. Wreszcie ostatni typ głowic — wahadłowych uwidoczniiony jest na rysunku 1e i 1f. Skropliny wytworzone w chłodnicy B spływają po wahadle D do kolumny A jako orosienie lub do odbieralnika (przez przewód E) jako destylat. Wahadła metalowe uruchamiane są przez solenoid F, którego pole wzmacnia się często żelaznym rdzeniem.



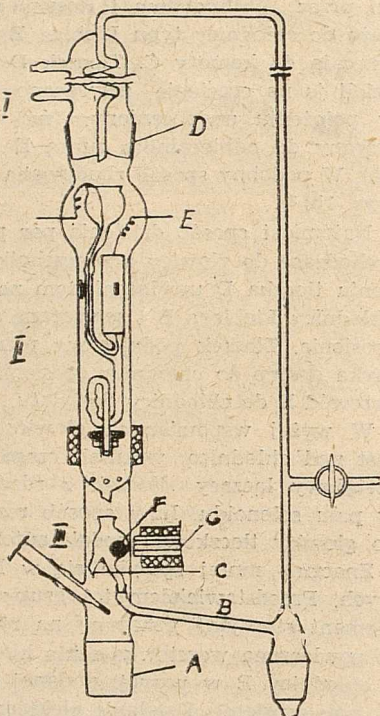
Rys. 1 — Elementy głowic sterowanych za pomocą solenoidu.

Głowica skonstruowana przez autorów należy do typów kulkowych. Zbudowano ją zasadniczo dla zrealizowania koncepcji automatycznej regulacji szybkości destylacji. Głowica przedstawiona na rys. 2 składa się z 3 zasadniczych elementów:

- 1) skraplacza spiralnego I,
- 2) czujnika w postaci elektrycznego kondensatora walcowego II pracującego w układzie kontrolnym szybkości destylacji,

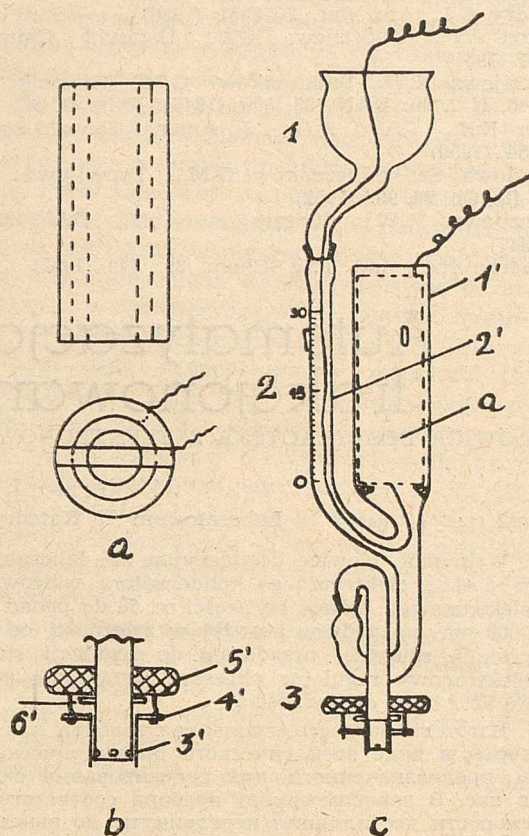
3) urządzenia kulkowego III dzielącego skropliny na orosienie destylat.

Głowica osadzona jest na kolumnie na szlifie znormalizowanym A, skąd pary dążą do skraplacza spiralnego I i w postaci skroplin spływają do czujnika II, a w dalszym ciągu do elementu kulkowego III. Tutaj następuje podział na destylat odprowadzany przewodem B do odbieralnika i orosienia zwracane rurką C na wypełnienie kolumny. Czujnik w obudowie zwieszony jest na uchwytach wewnętrznej ścianki głowicy. Można go więc wyjąć po zdjęciu skraplacza o-



Rys. 2 — Szkic głowicy.

sadzonego na szlifie D. Szczegóły czujnika uwidocznione są na rys. 3.



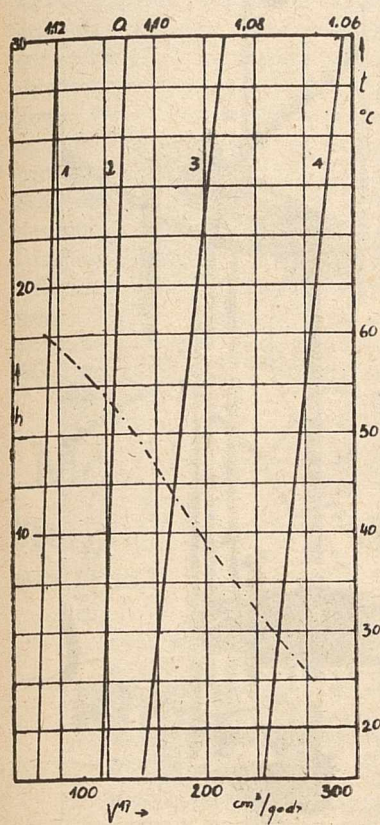
Rys. 3 — Szkic czujnika z obudową.

Elektryczny kondensator *a* składa się z 3 współśrodkowych walców metalowych, z których wewnętrzny połączony jest z zewnętrznym przewodnikiem. Wysokość walców wynosi ok. 40 mm, średnica zewnętrznego ok. 12 mm. Walce usztywnione są za pomocą przekładek z materiału izolacyjnego (bakelit). Czujnik ten umieszczony jest w szklanej obudowie złożonej z 3 części połączonych ze sobą na szlifach. Część 1 stanowi lejek do którego ściekają skropliny z chłodnicy spiralnej i kierowane są do części 2 i 3.

Kondensator elektryczny umieszczony jest w dopasowanej rurce szklanej 1', a przewody z jego okładek wyprowadzono przez rurkę kalibrowaną i lejek 1 do zacisków metalowych E wtopionych w ścianki głowicy (rys. 2). Rurka 2' zaopatrzona jest w podziałkę milimetrową o zakresie 0—30 mm. Istotnym elementem składowym części trzeciej jest rurka osadzona na szlifie i zatopiona u dołu z 4 kalibrowanymi otworami na obwodzie tuż nad dnem. Dolna część obwodu rurki, na której znajdują się otwory, jest oszlifowana. Od dołu nasunięty jest doszlifowany cylinderek szklany 3'. Omawianą część w powiększeniu przedstawia rys. 3b. Cylinderek posiada od strony wewnętrznej podłużny rowek, przez który po nastawieniu na jeden z otworów wypływa ciecz do elementu kulkowego umieszczonego poniżej. Cylinderek 3' zawieszony jest za pomocą wąsików 4' do poniklowanego rdzenia z żelaza „Armco” 5'. Rdzeń ten w postaci pierścienia z dwoma biegunami spoczywa na szklanym pierścieniu 6' przylutowanym do rurki z otworami w odległości ok. 10 mm nad otworami.

Metalowy pierścień osadzony jest luźno, dzięki czemu istnieje możliwość obracania go przez elektromagnes umieszczony z zewnątrz głowicy. W ten sposób można nastawić wyciekanie cieczy z dowolnego otworu. W układzie przedstawionym na rys. 3c utrzymuje się dowolny stały poziom cieczy

w zakresie 0—30 mm na podziałce rurki 2'. Od tej wysokości zależy między innymi szybkość wypływu cieczy z kalibrowanych otworów. Dla różnych zakresów szybkości zainstalować można różne zespoły oznaczone na rys. 3 liczbą 3 z odpowiednimi średnicami otworów. Wyniki kalibrowania dla najmniejszego zakresu szybkości destylacji przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4 — Zależność szybkości wycieku od wysokości cieczy w kondensatorze.

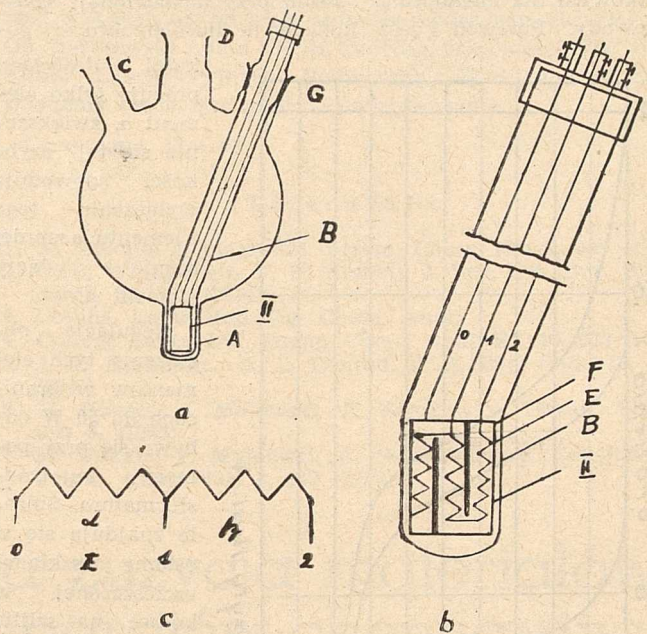
rów można uzyskać zakres ciągły. Dokładniejsze i ściślej powtarzalne wyniki uzyskuje się przy większych średnicach otworów (większym wypływie cieczy).

Jeżeli wysokość słupa cieczy w części 2 (rys. 3) utrzymuje się podczas ściekania kroplin z chłodnicy spiralnej na stałym poziomie, wówczas szybkość wycieku jest miarą szybkości odparowywania mieszaniny cieczy w kolbie destylacyjnej, jeśli założymy, że cała ilość wytworzonych par dochodzi do chłodnicy, a więc nie ma strat cieplnych wzdłuż kolumny. Szybkość wycieku odczytana z wykresu jest więc miarą szybkości destylacji przy dowolnym stosunku orosienia. Wahania szybkości destylacji powodują wahania słupa cieczy w rurce 2', tym samym w kondensatorze walcowym α , skutkiem czego pojemność elektryczna kondensatora zmienia się. Uzyskane impulsy przenoszone są przez zaciski E (rys. 2) do elektronowego regulatora szybkości destylacji, który z kolei powoduje zmianę intensywności grzania mieszaniny w kolbce destylacyjnej w kierunku przywrócenia nastawionej poprzednio szybkości ⁶⁾.

Kolbka destylacyjna ogrzewana jest przez dwa niezależne układy:

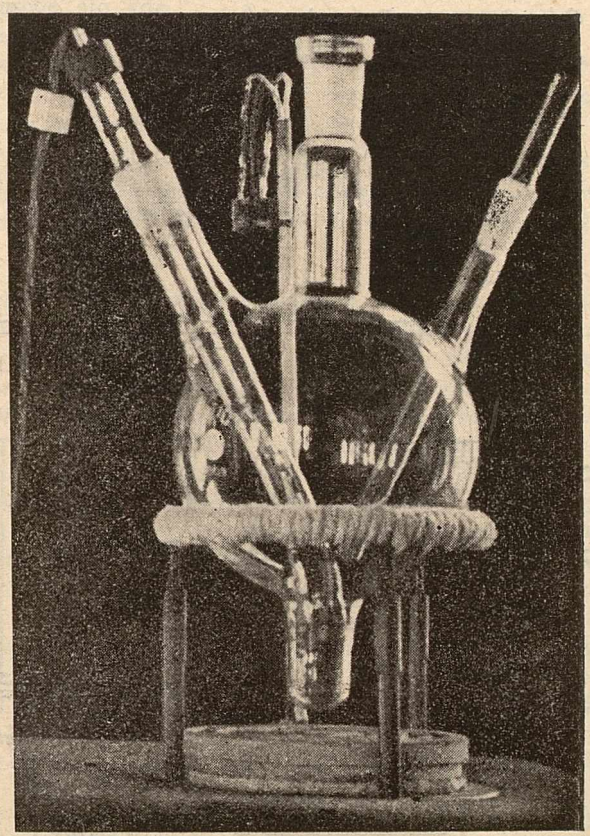
- 1) ogrzewanie elektryczne oporowe I zewnętrzne nastawiane jednorazowo przy pomocy autotransformatora,
- 2) ogrzewanie elektryczne oporowe II wewnętrzne regulowane automatycznie przez elektronowy regulator szybkości destylacji.

Ilość ciepła dostarczanego przez układ II może się wahać w rozległych granicach. W badaniach stosowano 10—30% ogólnego zapotrzebowania ciepła.



Rys. 5 — Kolba destylacyjna z regulowanym ogrzewaniem.

Kolbę destylacyjną (rys. 5a) dostosowano do grzejnika II tak, aby zapewnić sprawność działania urządzenia nawet przy małej zawartości cieczy. W dnie znajduje się wypukłość A, do której wprowadza się grzejnik II w szklanej osłonie B. Szlif C przewidziany jest dla umieszczenia termometru, na szlif D nasadza się kolumnę destylacyjną. Dla uwidocznienia szczegółów grzejnika II przedstawiono go na rys. 5b i 5c.

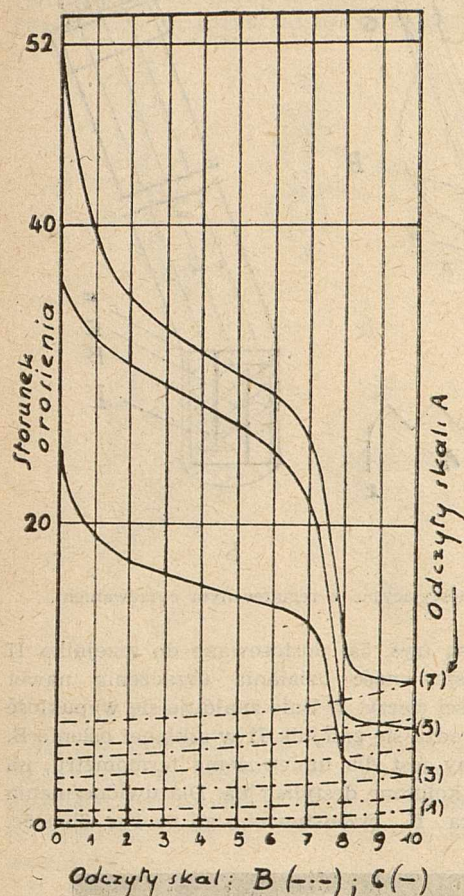


Rys. 6 — Fotografia kolby destylacyjnej.

Spirala grzewna w oprawie ceramicznej F, która pozwala na całkowite maksymalne obciążenie 100 W, podzielona jest na 2 segmenty grzejne α i β , od końców których odprowadzone są czątkowym dla elementu β . Jeżeli przy nastawionej szybkości przewody. Przewód 1 jest końcowym dla elementu α i po-

kości destylacji pracuje tylko element α , zwiększenie się tej szybkości spowoduje wyłączenie tego elementu, a zmniejszenie włączy element β .

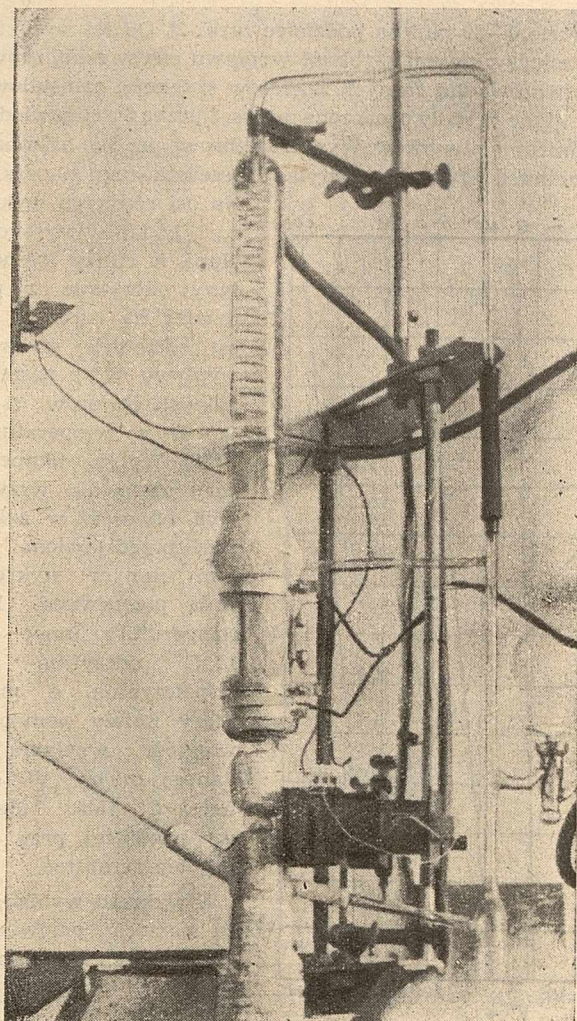
Regulacja obciążenia tych elementów w granicach do 50 W odbywa się przy pomocy autotransformatora. Spirale znajdują się w osłonie szklanej umieszczonej w kolbie na szlifie G i są zanurzone w oleju transformatorowym dla ułatwienia równomiernego przechodzenia ciepła. Należy jednak unikać zbyt dużych pojemności cieplnych układu, aby nie opóźniać reakcji działania. Druty 0,1 i 2 pro-



Rys. 7 — Charakterystyka głowicy.

wadzą do elektronowego regulatora szybkości destylacji.

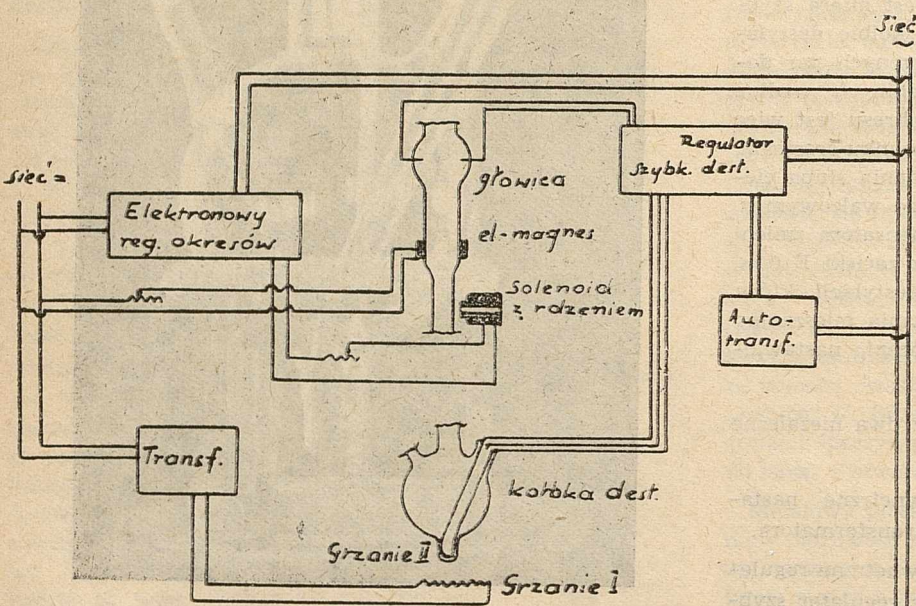
Wyżej opisane urządzenie dostarcza stałej określonej ilości kropli w jednostce czasu. Kropliny te zostają następnie podzielone na orosienie i destylat w elemencie III (rys. 2).



Rys. 9 — Fotografia głowicy destylacyjnej.

Metalowa kulka F ze stali nierdzewnej uruchamiana jest przez solenoid G z rdzeniem z miękkiego żelaza i w zależności od położenia kieruje skropliny do przewodu B lub C. Solenoid otrzymuje impulsy z elektronowego regulatora okresów (7) pozwalającego na utrzymanie stałego stosunku orosienia. Naczynko, w którym znajduje się metalowa kulka, osadzone jest na szlifie, dzięki czemu można je łatwo wymieniać. Rys. 7 przedstawia zależności wielkości stosunku orosienia do nastawienia skali A, B i C elektronowego regulatora okresów. Pomiary wykonano na węglowodorach terpenowych przy szybkości destylacji 300–400 cm³/godz. Cechowanie skali C przeprowadzono przy nastawieniu skali B na podziałkę 10.

Jak wynika z wykresu stosunek orosienia można nastawiać w granicach 0,2–52. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że wykształcenie elementu, w którym znajduje się kulka, posiada bardzo duże znaczenie. Należy dążyć do tego, aby ilość cieczy znajdująca się w pobliżu kulki zmniejszyć do minimum dla zapewnienia wyraźnych zmian stosunku orosienia w miarę zmiany okresów



Rys. 8. — Schemat połączeń.

otwarcia i zamknięcia, tzn. otrzymać wysokie stosunki oroszenia.

Regulacja jest dokładniejsza, gdy okresy te są do siebie zbliżone. Posiada to znaczenie wówczas, gdy szybkość destylacji ulega szybkim i poważnym zmianom, zachodzącym przy fluktuacji ciśnienia. Zmiany ciśnienia rzędu ułamka mm Hg w przypadku destylacji pod ciśnieniem zmniejszonym ok. 10 mm Hg (bez stosowania specjalnej regulacji) powodują duże zaburzenia w szybkości destylacji. Przez zastosowanie odpowiedniego manostatu można te zaburzenia częściowo wyeliminować. Lepsze w działaniu są jednak głowice tłoczkowe. Wyrażamy przypuszczenie, że głowice wahadłowe są najmniej sprawne oraz, że stosunek oroszenia zależy tutaj będzie w poważniejszym stopniu od szybkości destylacji. Schemat połączeń głowicy i kolbki destylacyjnej z elektro-nowymi urządzeniami regulującymi stosunek oroszenia i szybkość destylacji przedstawia rys. 8.

Opisana głowica stanowi zwartą całość. Poszczególne elementy umieszczone są w rurze szklanej, której średnica nie przekracza 40 mm, może być dobrze zaizolowana i przy tym łatwo kontrolowana. Elementy składowe nie są narażone na

uszkodzenie, można je łatwo wyjmować i wymieniać. Głowica dostosowana jest do pracy pod ciśnieniem normalnym i zmniejszonym. Wykazała dobre działanie podczas wielogodzinnej pracy. Fotografie głowicy przedstawia rys. 9. Przyrząd wykonali wg projektu autorów mistrzowie szklarscy Ob. Ob. Bartkowski Adam i Fritz Tadeusz, pracownicy Wytwórni Szkielek Laboratoryjnych Politechniki Wrocławskiej, za co składamy Im w tym miejscu podziękowanie.

Otrzymano, 13. 4. 53

Literatura

1. M. Buwała, J. Majewski, *Przem. Chem.* (31) 8, 449 (1952)
2. C. B. Willingham, F. D. Rossini, *J. Res. nat. Bur. Standards*, 33, 383 (1944)
4. Collins, Lantz, *Ind. Eng. Chem. Anal.*
4. Collins, Lantz, *Ind. Engng. Chem. Anal. Ed.* 18, 673 (1946)
5. J. D. Bartleson, A. L. Conrad, P. S. Fay, *ibid* 18, 724 (1946)
6. M. Buwała, J. Majewski, A. Semkowicz, *Przem. Chem.* (32) 9, (1953)
7. M. Buwała, J. Majewski, A. Semkowicz, J. Sokołowski, *Przem. Chem.* (31) 8, 447 (1952)

Możliwości zmniejszenia zużycia materiałów hutniczych w budowie aparatów chemicznych

66.023:658.27

B. Szatański

Omówiono możliwości zmniejszenia zużycia materiałów hutniczych do budowy aparatów chemicznych przez dobór najekonomiczniejszych proporcji aparatu oraz przez oparcie obliczenia dopuszczalnych naprężeń materiałów ciągliwych na granicy płynności Q_r . Zwrócono uwagę na konieczność wyposażenia wszystkich wytwórni aparatów chemicznych w urządzenia do radiograficznego badania szwów spawanych, co pozwoliłoby na podwyższenie współczynnika względnej wytrzymałości szwu w obliczeniach wytrzymałościowych z wartości 0,7 na 0,9.

Рассмотрены возможности меньшего расходования металлургических материалов в постройке химических аппаратов подбором наиболее экономных соотношений размеров аппарата и также на основании исчисления допускаемого напряжения растяжимых материалов по пределу их текучести Q_r . Указана необходимость снабжения всех производств химической аппаратуры оборудованием для радиографического исследования сварных швов. В таком случае возможно повышение коэффициента относительной прочности шва в исчислениях прочности с 0,7 на 0,9.

It is possible to reduce the consumption of foundry products in building chemical apparatus by selecting the most economic design of the apparatus and by basing the calculation of maximum allowable unit stress of ductile material on their yield point Q_r . Attention is paid to the necessity of providing all the factories of chemical apparatus with radiographic devices to investigate welded joints, which would permit to increase the coefficient of the relative efficiency of the joints in strength calculations from 0,7 to 0,9.

W czasie gdy techniczna opinia publiczna zajęta jest sprawą zastępowania tworzyw konstrukcyjnych hutniczych tworzywami niemetalicznymi, gdy zorganizowany został Zjazd Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego poświęcony temu zagadnieniu, wydaje się, że nie od rzeczy będzie zwrócenie uwagi na inne jeszcze możliwości i sposoby ograniczenia zużycia metali do budowy naczyń i aparatów chemicznych w przypadkach, kiedy całkowite wyeliminowanie materiałów hutniczych jest niemożliwe lub niewskazane.

Mam na myśli możliwości, jakimi dysponuje konstruktor już w trakcie projektowania i obliczania wytrzymałościowego aparatów chemicznych.

Dla przeprowadzenia niektórych operacji czy procesów technologicznych wykonanie aparatu w całości lub częściowo z tzw. tworzyw zastępczych może być zbyt ryzykowne lub przeciwwskazane ze względu na wymaganą pewność ruchu, czy żadaną czystość produktu.

Dla operacji chemicznych odbywających się pod ciśnieniem i w wysokiej temperaturze wchodzi w wielu wypad-

kach w rachubę jedynie naczynia wykonane całkowicie ze stali odpornej na działanie czynników w nich zawartych, a co najmniej naczynia ze stali węglowej wyłożone warstwą ochronną o odpowiednich własnościach chemicznych.

W tych wszystkich przypadkach, gdy użycie stali węglowej czy też wielokrotnie od niej droższej stali stopowej jest nie do uniknięcia, zadaniem i obowiązkiem konstruktora jest poświęcenie jak największej uwagi samej konstrukcji aparatu i takie jego zaprojektowanie, które — przy zachowaniu wszelkich stawianych aparatowi wymagań — pozwoliłoby sprowadzić zużycie cennego materiału deficytowego do minimum.

Oszczędność zużycia drogiego materiału można uzyskać przez:

- a) zastąpienie go w miejscach, gdzie to jest możliwe materiałem tańszym,
- b) dobór najekonomiczniejszego kształtu (proporcji) aparatu,
- c) zaprojektowanie naczynia o najcieńszych ściankach, na jakie pozwalają warunki wytrzymałościowe.

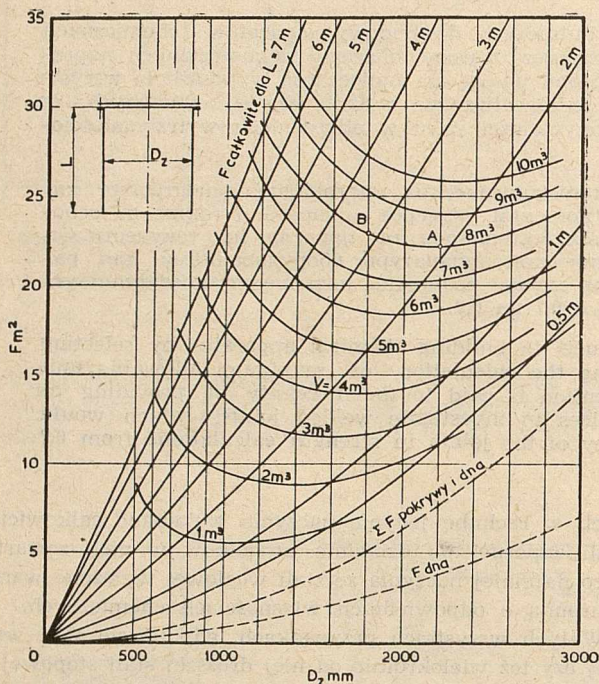
Powyższe zgadnienia łączą się ze sobą ściśle i dopiero poprawny dobór materiału, kształtu i grubości ścian naczynia decyduje o jego ciężarze, a zatem o jego cenie.

Czas, który konstruktor poświęci szczegółowej analizie każdego indywidualnego przypadku (zwłaszcza przy produkcji seryjnej) opłaci się wielokrotnie, jeżeli wybrana zostanie alternatywa najekonomiczniejsza.

Celem uzyskania jasnego obrazu rozpatrzmy kilka konkretnych przykładów.

1. Powiedzmy, że ma być zaprojektowane naczynie cylindryczne (zbiornik) o pojemności np. $V = 8 \text{ m}^3$, który będzie pracować w temperaturze normalnej (ok. 20°C) pod ciśnieniem 1 atn i założmy, że jedynym materiałem nadającym się do budowy wnętrza naczynia spełniającym wszelkie wymagania technologiczne jest stal chromoniklowa typu 18—8. Jeżeli ze względu na niskie ciśnienie, które będzie panować w naczyniu, jak również ze względu na możliwość ustawienia naczynia bezpośrednio na podłożu lub podeście, można w tym przypadku zastosować naczynie cylindryczne z płaskim dnem i płaską pokrywą, to zgodnie z rys. 1 żadaną pojemność 8 m^3 można uzyskać dobierając jedną ze znormalizowanych średnic $D_z = 2800, 2600, 2400, 2200, 2000$ itd. i odpowiadającą danej średnicy wysokość L .

Jednakże najmniejszą (praktycznie) powierzchnię naczynia $F = 22,1 \text{ m}^2$ otrzymamy wybierając D_z i L odpowiadające minimum krzywej $V = 8 \text{ m}^3 = \text{const.}$, tzn. stosując $D_z = 2200 \text{ mm}$ i $L = 2100 \text{ mm}$. (punkt A *)



Rys. 1. Zależność pojemności i powierzchni naczynia od jego średnicy i wysokości dla naczyń cylindrycznych z płaskimi dnami i pokrywami.

Powyższy dobór proporcji aparatu jest słuszny jedynie w przypadku, gdy projektuje się wykonanie naczynia np. z blach platerowanych, ponieważ o cenie aparatu decyduje wówczas zużycie platery chromoniklowej proporcjonalne do powierzchni wewnętrznej naczynia. Grubość warstwy platery jest niezależna od średnicy aparatu i jest podyktowana względami odporności na korozję, a cena blachy sta-

lowej zasadniczej ma w tym przypadku znaczenie drugorzędne.

2. Gdyby z dostatecznie ważkich przyczyn omawiane naczynie musiało być wykonane całkowicie z pełnej blachy chromoniklowej, nie moglibyśmy pominąć wpływu grubości jego ścian na cenę aparatu, jak to zrobiliśmy w przykładzie 1.

Posługując się normalnym wzorem wytrzymałościowym na obliczenie grubości cylindrycznej ścianki o średnicy $D_z = 2200 \text{ mm}$, poddanej ciśnieniu $p = 1 \text{ atn}$, doszlibyśmy do fałszywego wniosku, że może ona w naszym przypadku wynosić ok. 1 mm , co jest oczywiście nie do przyjęcia chociażby ze względu na sztywność powłoki naczynia.

Nie jesteśmy w posiadaniu ogólnie przyjętego empirycznego wzoru, który pozwalałby określić minimalną grubość ścian naczynia potrzebną dla zapewnienia sztywności jego powłoki. Jest to między innymi przyczyną dużego marnotrawstwa materiału, ponieważ konstruktor w braku odpowiednich wskazówek czy przepisów określa w takich przypadkach grubości ścian „na oko” i tylko od jego temperamentu konstruktorskiego (odwagi czy ostrożności) zależy wówczas cena aparatu.

Konserwatywni konstruktorzy stosują niejednokrotnie do dzisiaj zasadę, że

$$g_{\min} = \frac{D_z}{200} \text{ mm}, \quad (1)$$

która dla naszego przypadku dałaby wartość $g = 11 \text{ mm}$ bezwarunkowo zbyt dużą.

W nowszej literaturze spotyka się wzór:

$$g_{\min} = \frac{D_z}{1000} + 2,5 \text{ mm} \quad (2)$$

znacznie oszczędniejszy od poprzedniego, bo dający dla omawianego naczynia $g = 4,7 \sim 5 \text{ mm}$.

Wprowadzenie wzoru (2) do powszechnego stosowania przy obliczaniu minimalnej grubości ścianki cylindrycznej naczyń stojących dałoby znaczną oszczędność materiałów hutniczych, tym bardziej gdy się zważy, że jest on ważny dla materiałów, których granica płynności (plastyczności) $Q_r = 18 \text{ kG/mm}^2$, a zatem dla materiałów o wartości $Q_r > 18 \text{ kG/mm}^2$ grubość ścianki obliczona wg wzoru (2) może być jeszcze zmniejszona w takim stosunku, w jakim Q_r materiału obranego do budowy naczynia jest większe od 18 kG/mm^2 .

W oparciu o powyższe uwagi i wzór (2) zestawiono w tablicy 1 wartości: $g_{\min}$, powierzchnie F i ciężary G naczyń o pojemności $V = 8 \text{ m}^3$, dla różnych średnic D_z przyjmując, że do budowy zostanie zastosowana blacha chromoniklowa typu KP1 (odpowiednik dawnej marki KNR 1).

Tablica 1.

D_z mm	2400	2200	2000	1800	1600	1400	1200
$g_{\min}$ mm	4	4	3,75	3,5	3,5	3,5	3
L m	1,77	2,11	2,55	3,15	3,98	5,20	7,08
ΣF m^2	22,4	22,1	22,3	22,9	24,0	26,0	29,0
G kG	703	694	656	630	660	715	683

Jak z powyższego zestawienia wynika, najlżejsze a zatem i najtańsze naczynie otrzymamy stosując dla założonych warunków: $D_z = 1800 \text{ mm}$ i $L = 3150 \text{ mm}$, tzn. proporcje naczynia odpowiadające na rys. 1 punktowi B.

*) Matematycznie najmniejszą powierzchnię naczynia uzyskaliśmy przy $D_z = 2170 \text{ mm}$, co jednak prowadziłoby do stosowania średnicy nieznormalizowanej, a więc niezalecanej.

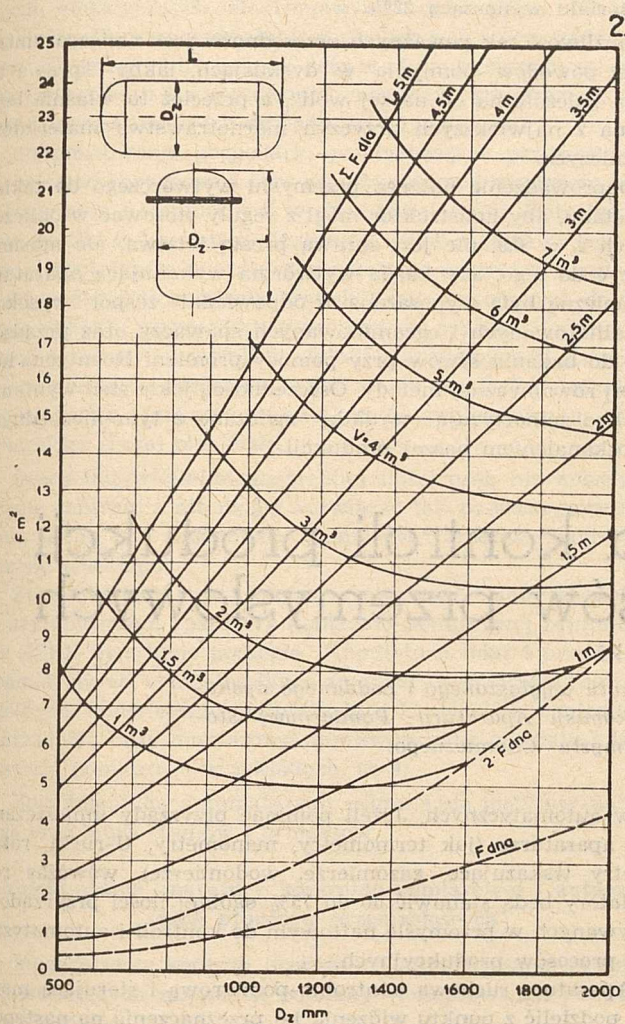
Różnice ciężarów naczyń w zależności od obranej średnicy nie są w powyższym przykładzie zbyt imponujące, ale każdy przyzna, że w skali ogólnopanstwowej nawet te niewielkie różnice mogą dać poważne oszczędności.

Zupełnie podobnie wygląda sprawa doboru proporcji naczyń ciśnieniowych, które, zgodnie z obowiązującymi przepisami, są najczęściej wyposażone w dna wyoblone, elipsoidalne.

Najmniejszą powierzchnię naczyń uzyskamy zawsze stosując proporcje odpowiadające minimum krzywej żądanej $V = \text{const}$.

Jeżeli jednak chcemy zaprojektować naczynie w sposób najbardziej ekonomiczny, to musimy zadać sobie trud zestawienia ciężarów naczyń o różnych średnicach i grubościach ścianki odpowiadających danym wymaganiom wytrzymałościowym i wybrać alternatywę najlżejszą.

Zadanie to może nam bardzo ułatwić rys. 2.



Rys. 2. Zależność pojemności i powierzchni naczyń od jego średnicy i długości dla naczyń cylindrycznych z dnami wyoblonymi o dużej wypukłości (elipsoidalnymi).

3. Dla przykładu zestawiono w tablicy 2 dane potrzebne do określenia ciężaru naczyń o pojemności $V = 4 \text{ m}^3$ pracującego w temperaturze niższej od 200°C pod ciśnieniem 10 atm przy założeniu, że naczynie będzie wykonane z blachy stalowej, dla której dopuszczalne naprężenie na rozciąganie $k_r = 12 \text{ kG/mm}^2$, dopuszczalne naprężenie na zginanie $k_g = 16 \text{ kG/mm}^2$ oraz współczynnik względnej wytrzymałości szwów $z = 0,7$.

Tablica 2.

D_z	mm	1600	1400	1200	1000
L	m	2,25	2,79	3,67	5,20
F_{den}	m^2	5,7	4,4	3,3	2,3
g_{den}	mm	9	8	7	7
G_{den}	kG	403	277	181	126
F_{cyl}	m^2	7,4	9,3	11,8	15,0
g_{cyl}	mm	11	10	9	8
G_{cyl}	kG	639	730	834	941
ΣG	kG	1042	1007	1015	1067

Jak z powyższego zestawienia wynika, najoszczędniejsze rozwiązanie w danym przypadku otrzymamy stosując $D_z = 1400 \text{ mm}$ i $L = 2790 \text{ mm}$.

Omówienie sposobu oszczędnego projektowania naczyń odpornych na ciśnienie zewnętrzne znajdzie czytelnik w artykule tegoż autora w „Przemyśle Chemicznym“ Nr 4, 1952, str. 175.

Dalsze poważne możliwości zmniejszenia zużycia materiałów hutniczych w konstrukcji aparatów chemicznych leżą w unormowaniu sposobu obliczania wytrzymałościowego, a mianowicie w ustaleniu sposobu określania dopuszczalnych naprężeń materiału zastosowanego do budowy.

Dla materiałów kruchych jak żeliwo, brąz, aluminium czyste, nie można inaczej określić dopuszczalnego naprężenia na rozciąganie k_r , jak dzieląc wartość granicy wytrzymałości danego materiału na rozciąganie R_r , kG/mm^2 przez odpowiedni stopień bezpieczeństwa x_r .

Dla materiałów ciągliwych jak stal i staliwo istnieje w zasadzie możliwość obliczenia dopuszczalnego naprężenia na rozciąganie wg wzoru $k_r = R_r : x_r$ (podob. jak dla żeliwa) (3) albo wg wzoru $k_r = Q_r : x_r$ (4) gdzie: Q_r — granica płynności materiału w kG/mm^2 .

x_q — stopień bezpieczeństwa w odniesieniu do Q_r .

Dla naczyń ze stali węglowej bez szwu lub spawanych szwem doczołowym $x_q = 1,5$ $x_r = 4$ przy szwach pachwinowych $x_q = 1,8$ $x_r = 4,75$. Dla stali węglowych normalnej i wyższej jakości zwykle stosunek $Q_r : R_r = 0,5$ do $0,6$, podczas gdy $x_q : x_r = \text{ok. } 0,38$. Jeżeli więc dla stali węglowych $x_q : x_r < Q_r : R_r$,

$$\text{w takim razie} \quad \frac{Q_r}{x_q} > \frac{R_r}{x_r},$$

z czego wnioskujemy, że k_r wynikające ze stosunku Q_r/x_q będzie zawsze większe od k_r obliczonego ze stosunku R_r/x_r .

Dla stali B36, jednej z najczęściej stosowanych do budowy naczyń ciśnieniowych spawanych,

$$k_r = \frac{Q_r}{x_q} = \frac{18}{1,5} = 12 \text{ kG/mm}^2$$

$$k_r = \frac{R_r}{x_r} = \frac{36}{4} = 9 \text{ kG/mm}^2;$$

określając więc dopuszczalne naprężenie przy pomocy wzoru (4) zamiast wzoru (3) otrzymamy oszczędność zużycia materiału wyrażającą się liczbą 25%, podczas gdy dla innych stali liczba ta może być jeszcze wyższa.

Sposób obliczania k_r wg wzoru (4), podyktowany dla stali węglowych względami oszczędnościowymi, jest w przypadku stali chromoniklowych jedynym sposobem racjonalnym. Posługiwanie się wzorem (3) może bowiem doprowadzić do oparcia obliczenia wytrzymałościowego na wartości nie dość bezpiecznej.

Niech za przykład służy stal kwasoodporna typu KP3, której $Q_r = 20 \text{ kG/mm}^2$, $R_{r \text{ min}} = 55 \text{ kG/mm}^2$. Dla tej stali

$$k_r = \frac{Q_r}{x_q} = \frac{20}{1,5} = 13,33 \text{ kG/mm}^2,$$

podczas gdy $k_r = \frac{R_r}{x_r} = \frac{55}{4} = 13,75 \text{ kG/mm}^2$, to znaczy, że dopuszczając naprężenie równe $13,75 \text{ kG/mm}^2$ powodujemy spadek stopnia bezpieczeństwa x_q do wartości 1,45, a więc poniżej wielkości minimalnej $x_q = 1,5$.

Powyższe niebezpieczeństwo obniżenia wartości x_q poniżej dopuszczalnego minimum występuje jeszcze wyraźniej w przypadku obliczania wg wzoru (3) naczyń pracujących w podwyższonych temperaturach.

Naczynie ze stali chromoniklowej, zaprojektowane w oparciu o naprężenie dopuszczalne k_r obliczone wg wzoru 3 może ulec deformacji pod wpływem ciśnienia próbnego 1,5-krotnie wyższego od ciśnienia obliczeniowego, ponieważ naprężenia, jakie wystąpią w jego ściankach, mogą przekroczyć wartość granicy płynności materiału.

Np. w przypadku stali KP3 naprężenie w czasie próby $\sigma_{\text{prób}} = 1,5 \times 13,75 = 20,62 \text{ kG/mm}^2 > Q_r = 20 \text{ kG/mm}^2$.

Przyjęcie jako zasadę obliczanie dopuszczalnych naprężeń dla materiałów ciągliwych na podstawie ich granicy płynności przy równoczesnym stosowaniu $x_q = 1,5$ pociąga za sobą w konsekwencji konieczność obniżenia ciśnienia próbnego do wartości 1,3 ciśnienia roboczego oraz konieczność domagania się od hut opracowania danych informujących konstruktora o zmienności wartości granicy płynności danego materiału w zależności od temperatury.

Tendencja do obliczania k_r z wartości R_r jest tak przyjęta i zakorzeniona, że obecną sytuację mogą zmienić tylko jednoznaczne przepisy, jaśniejsze niż odnośne instrukcje tymczasowe.

Mówiąc o obliczeniach wytrzymałościowych nie można pominąć milczeniem możliwości zaoszczędzenia materiału, jakie kryją się we współczynniku względnej wytrzymałości szwu „z”.

Olbrzymia większość aparatów chemicznych jest dzisiaj wykonywana przy pomocy spawania. Konstruktor musi liczyć się ze zmniejszoną wytrzymałością szwu w stosunku do wytrzymałości samej blachy. Obowiązujące przepisy polecają przyjmować $z \leq 0,7$ (do niedawna 0,5), a dopiero dla naczyń, które po wykonaniu będą poddane badaniom radiograficznym, dopuszczalne jest przyjęcie do obliczeń wartości $z = 0,9$.

Pewność, że szwy aparatu zostaną zbadane i prześwietlone pozwala zatem na projektowanie ścian cieńszych w stosunku 0,7 : 0,9 czyli 0,778 : 1, co daje oszczędność zużycia materiału wynoszącą 22%.

Możliwość tak poważnych oszczędności jest z niezrozumiałych powodów pomijana w dyskusjach, jakby sprawa ta była „niezależna od naszej woli”, a przecież tu właśnie leży jedna z największych przyczyn marnotrawstwa materiałów hutniczych.

Doprowadzenie naszego przemysłu wytwórczego do takiego stanu, aby konstruktor mógł z reguły stosować w obliczeniach $z = 0,9$, nie jest sprawą prostą i łatwą, ale musimy dążyć do tego, aby każda wytwórnia wykonująca aparaturę chemiczną była wyposażona w odpowiedni zespół wysoko-kwalifikowanych i egzaminowanych spawaczy oraz urządzenia do badania szwów przy pomocy promieni Roentgena lub innej równoważnej metody. Oszczędności, jakie stąd wynikną, szybko zamortyzują wydatki związane z tym niezbędnym udoskonaleniem naszej produkcji.

Drogi unowocześnienia kontroli produkcji i automatyzacji procesów przemysłowych

H. Zarębski

Niniejszy artykuł jest streszczeniem referatu wygłoszonego i poddanego dyskusji w dniu 20 lutego br. na posiedzeniu Podkomisji Aparatury Pomiarowej Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

66.012.1:658.561

Rozbudowa przemysłu związana ze stałą dążnością do stosowania nowych technologii, intensyfikacji procesów, podniesienia jakości produktów i obniżenia kosztów wytwarzania musi opierać się na nowoczesnych metodach kierowania i kontroli produkcji.

Do wykonania tych zadań służą przyrządy kontrolno-pomiarowe, regulujące, sygnalizujące i różnego rodzaju urządzenia mające na celu automatyzację procesów. (1)

Według danych zaczerpniętych ze źródeł radzieckich wartość wyprodukowanych przez przemysł amerykański w 1935 roku przyrządów pomiarowych wskazujących wynosiła 21,6%, rejestrujących 45,1% i regulujących 33,3% ogólnego nakładu. W 1937 ilość wyprodukowanych przyrządów wskazujących stanowiła 38,1% ogólnej ilości, ilość rejestratorów 23,8% a regulatorów 38,1%.

Obecny stan automatyzacji procesów w przemyśle radzieckim charakteryzuje Astachow (2) w następujący sposób. Według Astachowa w przemyśle naftowym średnio na jeden aparat produkcyjny wypada co najmniej dwa do trzech regu-

łów automatycznych. Jeżeli pominąć przyrządy umieszczane na aparaturze (jak termometry, manometry, U-rurki, rotametry wskazujące, gazomierze, wodomierze), wówczas regulatory będą stanowić 60 do 75% ogólnej ilości przyrządów używanych w przemyśle naftowym do kontroli i automatyzacji procesów produkcyjnych.

Aparaturę ruchową kontrolno-pomiarową i sterującą można podzielić z punktu widzenia jej przeznaczenia na następujące główne grupy:

- 1) Przyrządy pomiarowe wskazujące, które służą do ręcznego kierowania procesami.
- 2) Przyrządy kontrolno-pomiarowe rejestrujące, które służą do automatycznej kontroli przebiegu procesów, zużycia surowców, materiałów, energii, oraz kontroli gotowych produktów.
- 3) Przyrządy służące do automatyzacji procesów produkcyjnych.

Wymieniony podział aparatury kontrolno-pomiarowej i automatycznej odpowiada głównym etapom na drodze do auto-

matyzacji polskiego przemysłu chemicznego i przemysłów pokrewnych.

Nasze stare najbardziej zacofane fabryki posiadają jedynie przyrządy wskazujące a niejednokrotnie ograniczają się do używania najprymitywniejszych przyrządów umieszczanych na aparaturze jak termometry szklane, manometry itp. Mniej liczna jest grupa zakładów o wyższej kulturze technicznej wyposażonych w aparaturę kontrolno-pomiarową oraz niewielką ilość najniezbędniejszych regulatorów i sygnalizatorów automatycznych. Zakłady te można zaliczyć do drugiej grupy.

Do trzeciej grupy należą nowoczesne fabryki dobrze wyposażone w aparaturę kontrolno-pomiarową i automatyczną pochodzenia radzieckiego lub sprowadzoną przeważnie z NRD.

Wymienione poprzednio przyrządy kontrolno-pomiarowe i urządzenia automatyczne składają się ze znacznej ilości różnych aparatów mechanicznych, hydraulicznych, pneumatycznych, elektrycznych, elektronowych, optycznych, chemicznych itp. Poprawne działanie tych urządzeń i przyrządów zależy nie tylko od ich jakości, lecz w równym stopniu od właściwego wyboru i zastosowania, montażu, konserwacji, napraw, sprawdzania ich dokładności i regulowania.

Zorganizowanie gospodarki pomiarowej w przemyśle jest zależne od rozwiązania tego zagadnienia pod względem organizacyjnym i technicznym w skali państwowej. Dotychczasowe wysiłki indywidualne instytucji i osób mające na celu budowę prototypów aparatury kontrolno-pomiarowej i automatyki, próby uruchomienia produkcji nie wykonanych dotychczas w kraju przyrządów, popularyzację zagadnień automatyzacji procesów i kontroli produkcji oraz organizacji gospodarki pomiarowej, opracowywanie metod pomiarów, szkolenie specjalistów i opracowywanie metod projektowania miały charakter raczej pionierski.

Prace indywidualne niewielkiej ilości osób nie koordynowane centralnie nie mogły rozwiązać tak poważnego problemu, jakim jest zagadnienie pomiarów i automatyzacji przemysłu polskiego.

Zagadnieniami związanymi z nadzorem nad produkcją i użytkowaniem aparatury kontrolno-pomiarowej zajmują się w ZSRR instytucje podległe Komitetowi miar i przyrządów pomiarowych, centralne biura aparatury pomiarowej poszczególnych ministerstw, odpowiednie komórki w centralnych zarządach, bazy montażowo-naprawcze oraz oddziały i laboratoria pomiarowe w zakładach. (3, 4).

Zagadnieniami automatyzacji zajmują się instytuty naukowe oraz biura studiów i projektów.

Projektowanie aparatury kontrolno-pomiarowej i automatyzacji procesów przemysłowych

Modernizację kontroli produkcji i automatyzację procesów w istniejących zakładach powinny przeprowadzić oddziały pomiarowe.

Dla zakładów nowopowstających lub rozbudowywanych biura projektowe opracowują dokumentację techniczną aparatury kontrolno-pomiarowej i sterującej. Dokumentacja powinna dawać rozwiązanie wszystkich zagadnień związanych z kontrolą i kierowaniem procesów poszczególnych agregatów, oddziałów i całości zakładu. O ile przy projektowaniu i montażu aparatury technologicznej i rurociągów nie będą we właściwym czasie uwzględnione i przewidziane przyrządy pomiarowe, regulujące i inne urządzenia automatyczne, wówczas należy się liczyć z poważniejszymi trudnościami technicznymi na jakie natrafi inwestor przy uruchamianiu i prowadzeniu produkcji. Wyposażenie zakładu w aparaturę kon-

trolno-pomiarową i automatyczną dopiero po uruchomieniu produkcji jest połączone zawsze z trudnościami technicznymi, wymaga kosztownych przeróbek, unieruchomienia aparatury, a niejednokrotnie jest niewykonalne.

Brak oddziałów pomiarowych w fabrykach, brak przedsiębiorstw wyspecjalizowanych w montażu przyrządów kontrolno-pomiarowych oraz brak w niektórych biurach projektów działów aparatury pomiarowej i automatyzacji procesów produkcyjnych hamuje modernizację kontroli i kierowania produkcją.

Zarówno w instrukcjach PKPG, jak w czasopismach technicznych poświęcono dotychczas mało miejsca zagadnieniom związanym z projektowaniem aparatury kontrolno-pomiarowej i automatyki. Jednoznaczne określenie i ustalenie zakresu, treści i formy opracowania poszczególnych stadiów dokumentacji urządzeń kontrolno-pomiarowych jest ważne zarówno dla inwestora, biura projektów, jak i przedsiębiorstwa montażowego. W celu wypełnienia tej luki konieczne jest opracowanie następujących instrukcji:

- 1) Podział na stadia projektowania i treść poszczególnych stadiów dokumentacji aparatury kontrolno-pomiarowej i automatyzacji procesów.
- 2) Wykonanie podstawowych schematów kontroli, regulacji i kierowania procesami technologicznymi.
- 3) Umowne oznaczenia aparatury kontrolno-pomiarowej i urządzeń automatycznych.

Zaopatrzenie przemysłu w aparaturę kontrolno-pomiarową i sterującą

Podstawowym warunkiem, od którego zależy powodzenie omawianej akcji, jest zapewnienie inwestorom terminowej dostawy potrzebnych przyrządów kontrolno-pomiarowych, regulujących, sterujących, sygnalizujących i innych urządzeń automatycznych przewidzianych w dokumentacji technicznej. W tym celu konieczne jest dostosowanie produkcji krajowej i planów importu do potrzeb przemysłu chemicznego. Niejednokrotnie poza handlowymi typami przyrządów potrzebne są urządzenia specjalne wymagające opracowania i wykonania pojedynczo lub w ilości zaledwie kilku sztuk. W chwili obecnej brak instytucji, której można by zlecać opracowywanie specjalnych metod pomiarów i zagadnień z dziedziny automatyki, projektowanie specjalnych urządzeń oraz jednostkowe wykonanie takich urządzeń dla inwestorów. Wydaje się konieczne zorganizowanie przy którymś z istniejących instytutów lub jednej z politechnik zakładu, który zajmowałby się tego rodzaju pracami do czasu powołania do życia Instytutu Automatyki.

Montaż

Na wybór metod kontroli i kierowania przebiegiem produkcji wywierają decydujący wpływ: rodzaj zastosowanej technologii, konstrukcja urządzeń produkcyjnych i lokalne warunki. Poza typowymi ogólnie używanymi metodami pomiarów, regulacji, sygnalizacji, sterowania i zabezpieczeń, każdy z przemysłów stosuje swoje własne wypróbowane praktycznie metody i środki. Tym się tłumaczy wydawanie przez poszczególne przemysły w ZSRR (jak przemysł hutniczy, koksochemiczny, szklarski, naftowy, górniczy, energetyczny, chemiczny i inne) specjalnej literatury o aparaturze kontrolno-pomiarowej, regulacji i automatyce. Każdy z przemysłów posiada swoją własną organizację gospodarki pomiarowej KIP, własne bazy montażowo-naprawcze, własne biura projektowe i konstrukcyjne, a nieraz nawet wytwórnie przyrządów, regulatorów i urządzeń automatycznych.

Również i u nas niektóre przemysły, jak energetyka i przemysł węglowy posiadają już od kilku lat swoje bazy montażowo-naprawcze, które montują, naprawiają aparaturę pomiarową i produkują niektóre przyrządy, jak np. przepływomierze rejestrujące.

Przemysły, które nie zorganizowały dotychczas szkolenia potrzebnych kadr, nie utworzyły we właściwym czasie baz montażowo-naprawczych ani nie zorganizowały oddziałów pomiarowych w zakładach, mają poważne trudności ze znalezieniem przedsiębiorstwa, które podjęłoby się montażu i napraw posiadanych przez nie przyrządów oraz ze znalezieniem fachowców do obsługi i konserwacji tych urządzeń.

W chwili obecnej sprawa zorganizowania dostatecznej ilości baz montażowo-naprawczych aparatury kontrolno-pomiarowej i urządzeń automatycznych oraz utworzenia w zakładach przemysłowych oddziałów pomiarowych stała się bardzo pilna i wymaga jak najszybszego rozwiązania. Należy podkreślić, że montaż aparatów pomiarowych i regulatorów można powierzać tylko fachowcom, a tych specjalistów posiadamy w stosunku do zapotrzebowania niewspółmiernie mało. Próby montażu przyrządów mierniczych przez nieprzeszkolonych ślusarzy i instalatorów są skazane z góry na niepowodzenie. Wskazania niefachowo i wadliwie zainstalowanych przyrządów mogą być obciążone dużymi błędami, a niejednokrotnie wskutek niewłaściwej obsługi aparaty pomiarowe mogą ulec uszkodzeniu.

W zakładach posiadających oddziały pomiarowe odbiór nowych przyrządów jest dokonywany przez te oddziały. Również oddziały pomiarowe odbierają i sprawdzają przed uruchomieniem instalacje wykonane przez obce przedsiębiorstwa. A kto ma to robić w nowobudujących się zakładach nie posiadających żadnego pomiarowca? Na jakich przepisach i warunkach technicznych obowiązujących należy się opierać przy odbiorach? Pytania te nie powinny pozostać zbyt długo bez odpowiedzi.

Naprawy, przeglądy i sprawdzanie dokładności przyrządów

Na działanie przyrządu, jego dokładność, czułość i żywotność ma decydujący wpływ organizacja gospodarki pomiarowej. Polega ona głównie na okresowych zapobiegawczych naprawach, przeglądach i sprawdzaniu dokładności przyrządów (4, 5) i stałej ich konserwacji. Zagadnienia gospodarki pomiarowej zakładów wymagają opracowania zarówno pod względem technicznym jak i organizacyjnym. Zakładom potrzebne są szczegółowe instrukcje montażu, obsługi, napraw, konserwacji i sprawdzania dokładności oraz strojenia przyrządów i regulatorów. Trzeba również ustalić zakres pracy i wyposażenie oddziałów pomiarowych kilku stopni w zależności od ilości i rodzajów posiadanej przez zakłady aparatury pomiarowej i automatyki, kwalifikacji pracowników oraz czasokresy napraw, przeglądów i sprawdzania dokładności.

Kadry

Akcja modernizacji kontroli i automatyzacji przemysłu wymaga wyszkolenia potrzebnej ilości specjalistów inżynierów, techników i rzemieślników. Inżynierowie i technicy pomiarowcy są potrzebni zarówno w fabrykach, przedsiębiorstwach montażowo-naprawczych, centralach zaopatrzenia, biurach projektów i instytucjach nadrzędnych. Zapotrzebowanie na inżynierów i techników pomiarowców jest znaczne. Brak tego rodzaju specjalistów odczuwa nie tylko przemysł chemiczny, lecz w równym stopniu przemysł hutniczy, energetyczny, węglowy, rolno-spożywczy i inne. Ilości potrzebnych zakładom specjalistów można będzie ustalić znając obecne wyposażenie poszczególnych zakładów, ilości przy-

rządów, które mają być instalowane oraz mając opracowaną organizację oddziałów pomiarowych (kilku klas) i baz montażowo-naprawczych. Ze względu na wielką różnorodność przyrządów pomiarowych i urządzeń automatycznych używanych przez przemysł, będą potrzebni pomiarowcy inżynierowie i technicy różnych specjalności, a więc: mechanicy, elektrycy i elektronicy. Na wyszkolenie przez politechniki młodych inżynierów specjalizujących się w technice pomiarów i automatyzacji procesów potrzeba 4 do 5 lat, a na wyszkolenie techników 2 lata. Przemysł nie może czekać kilka lat na specjalistów, którzy są potrzebni obecnie w biurach projektów, instytutach naukowych, przedsiębiorstwach montażowo-naprawczych i oddziałach pomiarowych zakładów. Niezależnie od normalnej drogi szkolenia w uczelniach można prowadzić przyspieszone przeszkolenie i doszkalanie pracowników zatrudnionych w przemyśle. W tym celu można by zorganizować centralne ośrodki szkolenia, w których byłyby prowadzone kursy dla inżynierów, techników, mechaników precyzyjnych, instalatorów i elektryków. Ośrodki szkoleniowe powinny dawać słuchaczom niezbędne wiadomości teoretyczne kładąc jednak największy nacisk na stronę praktyczną. By umożliwić słuchaczom pogłębianie nabytych wiadomości i ułatwić pracę po powrocie do zakładów, należałoby wydawać podręczniki i skrypta z dziedziny techniki pomiarów i regulacji oraz czasopismo poświęcone specjalnie tym zagadnieniom.

Dużym utrudnieniem w pracy i szkoleniu pomiarowców jest trudność zdobycia odpowiedniej fachowej literatury i czasopism. Książki z dziedziny techniki pomiarów i automatyki są rozchwytywane i można je zdobyć jedynie przypadkowo. O czasopisma również jest trudno. ATM, Measures, Instruments prenumeruje niewiele instytucji, a takie czasopismo jak *Tocznaja Industrija*, *Tocznyje izmierienija* i *Awto-matika* i *Telemetrya* są znane raczej z tytułu. Jest konieczne udostępnienie szerszemu ogółowi czasopism i literatury z dziedziny automatyki i techniki pomiarów ruchowych przez odpowiednią akcję wydawniczą i prenumeratę czasopism zagranicznych, sprowadzanie w większej niż dotychczas ilości książek wydawanych zagranicą.

Wnioski

Zorganizowanie gospodarki pomiarowej, unowocześnienie kontroli produkcji i wprowadzenie automatyzacji procesów produkcyjnych wymaga skoordynowania prac prowadzonych przez różne instytucje niezależne od siebie, opracowania i rozwiązania szeregu zagadnień technicznych i organizacyjnych związanych z:

- 1) projektowaniem aparatury kontrolno - pomiarowej i automatyki,
- 2) opracowaniem metod pomiarów,
- 3) konstruowaniem aparatów, przyrządów i urządzeń,
- 4) wykonaniem i próbami prototypów,
- 5) produkcją przyrządów i armatury do urządzeń kontrolno-pomiarowych i automatyki,
- 6) montażami,
- 7) odbiorami przyrządów, urządzeń i instalacji,
- 8) konserwacją,
- 9) sprawdzaniem dokładności,
- 10) naprawami,
- 11) szkoleniem specjalistów,
- 12) typizacją przyrządów ruchowych dla przemysłu oraz normalizacją armatury pomiarowej, tablic pomiarowych itp.,
- 13) opracowaniem instrukcji obsługi, montażu i napraw,
- 14) działalnością wydawniczą z dziedziny techniki pomiarów i automatyki.

W tym celu należałoby:

- 1) Opracować i rozpisać ankietę dla ustalenia ilości posiadanych obecnie przez przemysł oraz potrzebnych w najbliższych latach aparatów kontrolno-pomiarowych i automatycznych.
- 2) Wytypować aparaturę kontrolno-pomiarową, regulującą i inne przyrządy automatyczne potrzebne przemysłowi.
- 3) Opracować plany produkcji i importu aparatury kontrolno-pomiarowej w oparciu o wyniki ankiety.
- 4) Opracować i uruchomić organizację gospodarki pomiarowej wzorując się na organizacji KIP istniejącej w ZSRR.
- 5) Powołać do życia instytucję, która by zajmowała się opracowywaniem specjalnych metod pomiarów, konstruowaniem oraz budową prototypów przyrządów kontrolno-pomiarowych, regulujących, sygnalizujących i innych urządzeń automatycznych ruchowych.
- 6) Opracować katalogi przyrządów produkowanych w kraju przez przemysły branżowe, instytuty, uczelnie, spółdzielnie i rzemiosło.
- 7) Ustalić jakie przyrządy i od jakich dostawców mogą być importowane.
- 8) Zapewnić dopływ do przemysłu z wyższych uczelni i szkolnictwa zawodowego dostatecznej ilości fachowców po-

trzebnych do pracy przy projektowaniu, produkcji, montażu, naprawach i nadzorze aparatury kontrolno-pomiarowej i sterującej.

9) Zorganizować ośrodki szkolenia, w których byłyby prowadzone kursy pomiarowe dla pracowników zatrudnionych w przemyśle.

10) Zorganizować poradnie fachowe techniki pomiarów i automatyzacji procesów.

11) Zorganizować planową akcję wydawniczą podręczników, poradników, broszur i artykułów z dziedziny techniki pomiarów i automatyki.

L i t e r a t u r a

1. H. Zarębski, *Przem. Chem.* (31) 8, 573 (1952).
2. W. A. Astachow, *Projektowanie i montaż установок контроля и автоматики в нефтестроении*, Moskwa—Leningrad, 1952.
3. B. M. Leonow i K. N. Kacman, *Gosudarstwiennaja služba mier i wiesow w SSSR*, Moskwa, 1951.
4. H. Zarębski, *Przem. Chem.* (29) 6, 139(1950); (31) 8, 192 (1952).
5. A. Smirnow, *Riemont tieplotiechniczieskich kontrolno-izmieritelnych priborow*, Leningrad—Moskwa, 1952.

Fotokolorymetryczne oznaczanie żelaza za pomocą α, α' -dwupirydyłu

M. Struszyński, Z. Marczenko, T. Nowicka

Zakład Analityczny I. Ch. O.

546.72.04:545.813

Opracowano fotokolorymetryczną metodę oznaczania małych zawartości żelaza za pomocą α, α' -dwupirydyłu. Zbadano właściwości optyczno-analityczne kompleksu żelazowo-dwupirydylowego i porównano z odpowiednimi właściwościami kompleksu żelazowo-rodankowego. Określono wpływ pH, czasu, obcych jonów i temperatury na metodę. Podano zastosowania metody.

Разработан фотоколориметрический метод определения небольшого количества железа α, α' дипиридолом. Исследованы оптически-аналитические свойства железисто-дипиридинового комплексного соединения и сопоставлены с соответственными свойствами комплексного железистого роданата. Определено влияние на ход метода таких факторов как pH, время, посторонние ионы и температура и также описано применение метода.

A photocolorimetric method of determining small quantities of iron using α, α' -dipyridyl has been worked out. The aptic analytical properties of the ferrous dipyridyl complex have been investigated and compared with corresponding properties of the ferrous thiocyanate complex. The influence of pH, time, of the presence of foreign ions and of the temperature on the method, as well as its application have been discussed.

W większości materiałów będących przedmiotem badania w analizie technicznej występują małe ilości żelaza rzędu paru procent do 0,001% i niżej. Przy oznaczaniu takich małych zawartości żelaza stosuje się metody kolorymetryczne, które w tym przypadku są najdokładniejsze, a jednocześnie szybkie. Istnieje wiele odczynników dających z jonami żelazowymi lub żelazowymi związki barwne, które wykorzystuje się przy kolorymetrycznych metodach oznaczania żelaza. Najdawniej stosowany i będący dotąd w najszerszym użyciu jest rodanek, który daje z jonami żelazowymi krwisto-czerwony związek kompleksowy (Ossian—1837)⁵. Stosunkowo od niedawna zastosowano kilka odczynników organicznych, których związki z jonami Fe^{3+} lub Fe^{2+} odznaczają się intensywną barwą. Najważniejsze to: α, α' -dwupirydył, o-fenantrolina, kwas sulfosalicylowy, kwas tioglikolowy, kwas 7-jodo-8-hydroksychinolono-5-sulfonowy czyli ferron^{3, 4, 5}). Dwupirydył w przeciwieństwie do rodanku daje czerwony kompleks z jonami żelaza 2-wartościowego.

Praca niniejsza obejmuje wyniki badań właściwości optyczno-analitycznych związku żelazowo-dwupirydylowego oraz podaje fotokolorymetryczną metodę oznaczania że-

laza z użyciem dwupirydyłu. Porównano pewne właściwości związku żelaza z dwupirydyłem z odpowiednimi właściwościami związku żelaza z rodankiem dla lepszego scharakteryzowania i oceny metody dwupirydylowej w zestawieniu jej z rodankową.

W części doświadczalnej pracy korzystano z elektrycznego fotokolorymetru KWT z fotokomórkami GCsGE stosując 2 cm kiuwety. Badanie pewnych właściwości optycznych przeprowadzono na spektrofotometrze Coleman 14. Pomiary pH roztworów wykonywano przy użyciu pH-metru Radiometer.

Oznaczenia i definicje stosowane w pracy

$T = \frac{I}{I_0}$ — przepuszczalność światła, transmisja, wyraża się w procentach lub ułamkiem,

$A = \frac{I_a}{I_0}$ — absorpcja, pochłanianie,

$T + A = 100\%$ lub $T + A = 1$,

I_0 — natężenie światła wchodzącego do roztworu,

I — natężenie światła wychodzącego z roztworu,

I_a — światło pochłonięte przez roztwór,

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c \text{ — wzór na połączone prawo Lamberta-Beera,}$$

D — gęstość optyczna, inaczej ekstynkja (E),

l — grubość warstwy roztworu absorbującego światło, w cm,

c — stężenie substancji w roztworze, w g/l lub w molach/l,

E — stała proporcjonalności, tzw. współczynnik ekstynkcji,

krzywa absorpcji — graficzny obraz zależności gęstości optycznej od długości fali światła,

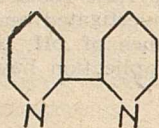
krzywa wzorcowa — graficzny obraz zależności gęstości optycznej od stężenia substancji absorbującej światło, otrzymywany przy użyciu roztworów wzorcowych. W przypadku zupełnej zgodności z prawem Lamberta-Beera otrzymuje się linię prostą.

odnośnik — inaczej roztwór porównawczy, zawiera wszystkie substancje i w takich stężeniach, jak roztwór badany, oprócz oznaczanego składnika. Różnica gęstości optycznej roztworu badanego i odnośnika daje gęstość optyczną odpowiadającą oznaczanemu składnikowi. Niekiedy jako odnośnik stosuje się czysty rozpuszczalnik.

Przebieg metody fotokolorymetrycznej

1. Przygotowanie barwnego roztworu w wyniku reakcji między oznaczanym składnikiem a odpowiednim odczynnikiem.
2. Pomiar gęstości optycznej roztworu barwnego, umieszczonego w kiuwecie fotokolorymetru.
3. Określenie na podstawie krzywej wzorcowej i zmierzonej gęstości optycznej stężenia składnika w roztworze i wyliczenie jego zawartości procentowej w próbce.

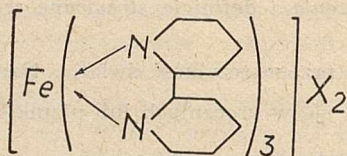
Odczynnik: α, α' -dwupirydył



$C_{10}H_8N_2$
cięż. cząst. 156,18

α, α' -Dwupirydył jest substancją białą, krystaliczną, o t. topn. 70°C i t. wrz. 272°C .³⁾ 1 cz. odczynnika rozpuszcza się w 200 cz. wody. Lepsza jest rozpuszczalność w rozt. kw. solnym, dobra — w alkoholu, eterze, benzenie i chloroformie. Najczęściej stosowana metoda otrzymywania wg Heina i Rettera⁴⁾ polega na odwodornieniu pirydyny za pomocą bezwodnego chlorku żelazowego w wyższej temperaturze i pod ciśnieniem.

Jony żelazawe reagując z dwupirydylem dają rozpuszczalny w wodzie czerwony związek kompleksowy o strukturze⁵⁾:



X oznacza jednowartościową resztę kwasową. Powstający jon zespolony zawiera 3 cząsteczki dwupirydyłu na 1 jon

żelazawy. W ten sposób 6 pozycji koordynacyjnych żelaza zostaje zajęte przez atomy azotu.

Zastosowanie analityczne dwupirydyłu datuje się od roku ok. 1930 i obejmuje jedynie wykrywanie i oznaczanie żelaza, co świadczy o dużej specyficzności odczynnika.

Odtlenianie żelaza do Fe^{2+}

Przystępując do oznaczania całkowitej zawartości żelaza należy je przede wszystkim przeprowadzić w jon Fe^{2+} . Wg literatury stosowano następujące środki redukujące: podsiarczyn sodowy, siarczyn sodowy, hydrochinon, chlorek tytanawy, hydrazynę, kw. askorbinowy,^{2, 5, 7, 6)} Przeprowadzono próby wstępne z 3 pierwszymi. Stwierdzono, że posiadane preparaty były zanieczyszczone w stosunkowo znacznym stopniu żelazem, zwłaszcza podsiarczyn.

Redukcja podsiarczynem przebiega najszybciej, jednak należy ją prowadzić w roztworze bardzo słabo kwaśnym, zbuforowanym, gdyż w środowisku o pH poniżej 3,5 zaraz po dodaniu podsiarczynu następuje zmętnienie roztworu wskutek wydzielania się siarki.

Zdecydowano stosować jako odtleniacz siarczyn sodowy, stosunkowo mało zanieczyszczony żelazem. Redukcja żelaza trójwartościowego siarczynem przebiega całkowicie, jednak wymaga pewnego czasu (5–10 min) i zachodzi szybciej przy niższym pH.

Wpływ pH i temperatury

Dwupirydył dodany do kwaśnego roztworu żelaza dwuwartościowego np. w 0,1 n kw. solnym nie wywołuje wcale zabarwienia. Roztwór kwaśny przed dodaniem odczynnika wymaga zbuforowania.

Przygotowano w kolbkach miarowych o pojem. 100 ml szereg roztworów o różnej kwasowości i jednakowym stężeniu żelaza ($3,5 \mu\text{g/ml}$). Żelazo redukowano siarczynem sodowym (0,5 g), dodawano 50 ml 25% octanu amonowego, 2 ml roztworu dwupirydyłu w 0,2 n HCl, uzupełniano kolbki wodą destylowaną. Po wymieszaniu mierzono pH i gęstość optyczną roztworów.

Tablica 1

ml 4n HCl	pH	D
2,5	5,15	0,645
5	5,10	0,645
7,5	5,00	0,645
10	4,90	0,645
12,5	4,80	0,645
15	4,75	0,63
20	4,7	0,61
25	3,5	0,57
30	ca 1	—

Jak wynika z tablicy 1 roztwór powinien być silnie zbuforowany ok. pH 5. Nieznaczne obniżenie pH wpływa wyraźnie na zmianę wartości D. Użycie stężonego roztworu buforowego zapewnia utrzymanie właściwego pH przy możliwych znacznych stężeniach kwasu w roztworze wyjściowym.

Odpowiednie próby dla kompleksu żelazowo-rodankowego wykazały, że optymalne warunki istnienia barwy są w roztworze o pH ok. 1. Zejście poniżej tej wartości powoduje stopniowe, powolne obniżanie się natężenia barwy. Nie istnieje potrzeba buforowania roztworu.

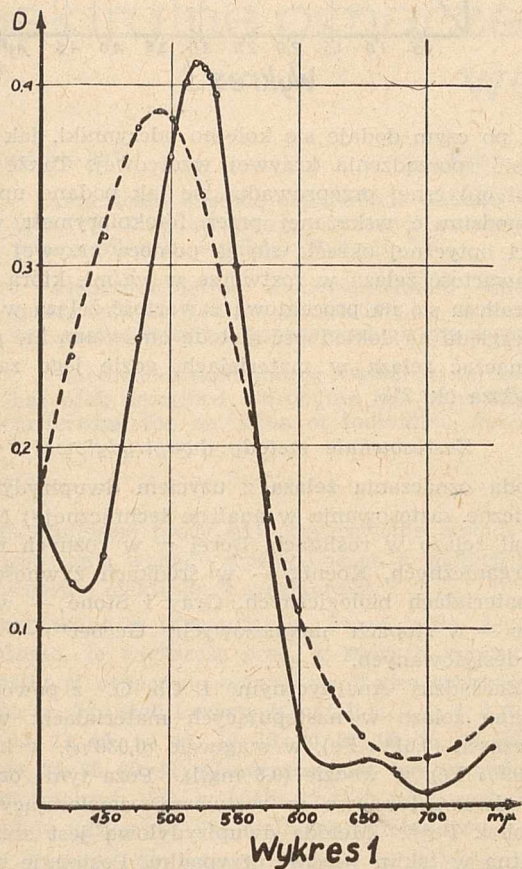
Mierzono gęstość optyczną jednakowych roztworów związku żelazawodwupirydyłowego o temp. 15 i 25°C . Nie stwierdzono różnicy w gęstości optycznej, co świadczy, że

zmiana temperatury roztworu o 10° nie ma wpływu na natężenie barwy.

Taki sam rezultat otrzymano w przypadku rodanku.

Krzywa absorpcji

Na wykresie 1 linia ciągła przedstawia krzywą absorpcji związku żelaza z dwupirydylem, zaś linia przerywana związku żelaza z rodankiem. Wartości liczbowe do sporządzenia krzywych otrzymano za pomocą spektrofotometru robiąc pomiary ekstynkcji w odstępach długości fali światła co $25\text{ m}\mu$. W przypadku dwupirydyli jak i rodanku pracowano z roztworem o stężeniu żelaza równym $2\text{ }\mu\text{g Fe/ml}$. Z położenia maksimów absorpcji widać, że współczynnik ekstynkcji dla związku żelaza z dwupirydylem jest nieco większy niż dla kompleksu żelazowo-rodankowego. Wg danych zaczerpniętych z literatury^{3, 9)} molowy współczynnik ekstynkcji dla związku żelaza z dwupirydylem przy długości fali $\lambda = 522\text{ m}\mu$, odpowiadającej maksymalnej absorpcji, wynosi $\varepsilon = 8650$. Odpowiednie wartości dla związku z rodankiem wynoszą: $\lambda = 492\text{ m}\mu$, $\varepsilon = 7880$.



Wykres 1

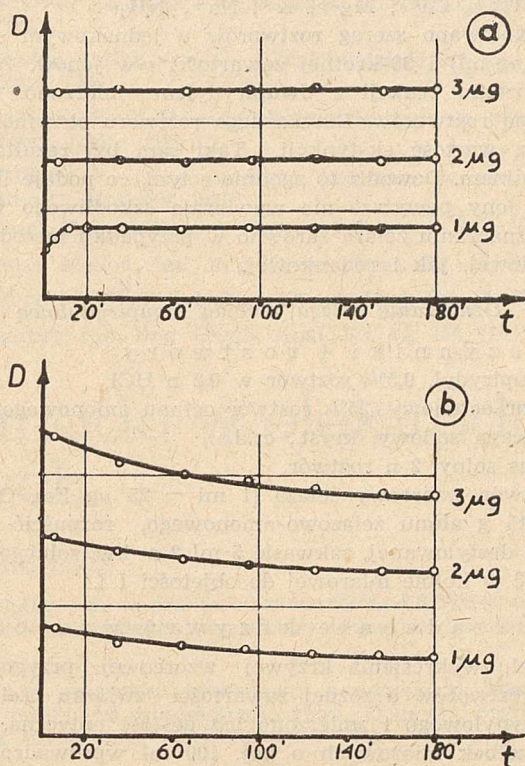
W doborze filtru do fotokolorymetru ważne jest, aby maksimum przepuszczalności światła przez dany filtr odpowiadało maksimum absorpcji barwnego roztworu, którego gęstość optyczną trzeba zmierzyć. W praktyce jest się uzależnionym od posiadanego kompletu filtrów, z którego dobiera się filtr najbardziej odpowiadający powyższemu warunkowi.

Do pomiarów ekstynkcji używano dla związku żelaza z dwupirydylem filtru zielonego z maksymalną długością przepuszczanej fali światła $\lambda = 540\text{ m}\mu$, zaś dla związku żelaza z rodankiem — filtru niebieskiego, z $\lambda_{\text{maks.}} = 430\text{ m}\mu$.

Wpływ czasu na natężenie barwy

Ciekawe jest porównanie zachowania się w czasie barwnych kompleksów żelaza z dwupirydylem i z rodankiem.

Związek dwupirydyli z żelazem praktycznie nie zmienia natężenia barwy z upływem czasu, zaś kompleks rodankowy wykazuje stałe obniżanie natężenia barwy. Wykres 2a przedstawia 3 krzywe ilustrujące zachowanie się w czasie związku żelazowo-dwupirydylowego dla stężeń żelaza równych 1, 2 i $3\text{ }\mu\text{g/ml}$.



Wykres 2

Wykres 2b pokazuje odpowiednie 3 krzywe dla kompleksu rodankowego, dla stężeń Fe jak wyżej. Natężenie barwy kompleksu dwupirydylowego jest zupełnie stałe. Dla stężeń żelaza 2 lub $3\text{ }\mu\text{g/ml}$ rozwija się ono od razu, zaś dla stężenia $1\text{ }\mu\text{g Fe/ml}$ zabarwienie uzyskuje pełne natężenie po upływie ok. 10 minut. Pomiary gęstości optycznej powyższych 3 roztworów po 10 dniach wykazały identyczne wartości. Moss i Mellon⁸⁾ stwierdzili stałość natężenia barwy także po upływie 6 miesięcy.

Jak widać z przebiegu krzywych wykresu 2b natężenie barwy kompleksu żelazowo-rodankowego maleje w sposób ciągły, przy czym dla większych stężeń żelaza zmiany te są szybsze.

O ile różny nadmiar dwupirydyli nie ma wpływu na natężenie otrzymywanej barwy z żelazem, to w przypadku rodanku ilość odczynnika wpływa na intensywność zabarwienia kompleksu. Większy nadmiar rodanku pogłębia natężenie barwy.

Wpływ obcych jonów

Przeszkadzający wpływ obcych jonów silniej zaznacza się w przypadku metody rodankowej niż dwupirydylowej. Dwupirydyli jest odczynnikiem bardziej selektywnym oraz odporniejszym na działanie substancji kompleksujących lub utleniająco-redukujących aniżeli rodanek. I tak przy metodzie rodankowej przeszkadzają: aniony kompleksujące żelazo (III), jak F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , kationy dające barwne związki z odczynnikiem, jak Cu^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} , wreszcie szkodliwe są jony redukujące Fe^{3+} lub utleniające SCN^- . Dwupirydyli strąca osady z jonami pewnych metali ciężkich, jak Sb^{3+} , Sn^{4+} , Bi^{3+} , z innymi, jak np Co^{2+} , Ni^{2+} ,

Be^{2+} , tworzy związki zespolone ujemnie wpływające na zabarwienie. Jednak niekorzystny ich wpływ na oznaczanie żelaza daje się usunąć przez stosowanie dostatecznego nadmiaru odczynnika.

Zbadano wpływ na obydwie metody jonów, w obecności których najczęściej przystępuje się do oznaczania żelaza: Al^{3+} , Ti^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ .

Przygotowano szereg roztworów o jednakowym stężeniu Fe ($3 \mu\text{g/ml}$) i 30-krotnej zawartości ww jonów. Po przeprowadzeniu reakcji z dwupirydylem mierzono* gęstość optyczną roztworów. Dla każdego roztworu otrzymano jednakową wartość ekstynkcji. Taki sam był rezultat prób z rodankiem. Dowodzi to zgodnie z tym, co podaje literatura, że jony powyższe nie wywierają szkodliwego wpływu przy oznaczaniu żelaza zarówno w przypadku metody dwupirydylowej, jak i rodankowej.

Oznaczanie żelaza metodą dwupirydylową

Odczynniki i roztwory

1. Dwupirydył, 0,5% roztwór w 0,2 n HCl ,
2. bufor octanowy, 25% roztwór octanu amonowego cz.d.a.,
3. siarczyn sodowy, kryst., cz.d.a.,
4. kwas solny, 2 n roztwór,
5. roztwór wzorcowy żelaza ($1 \text{ ml} - 25 \mu\text{g Fe}$). Odważyć $0,2115 \text{ g}$ alunu żelazowo-amonowego, rozpuścić w wodzie destylowanej, zakwasić 5 ml 2 n kw. solnego i uzupełnić w kolbie miarowej do objętości 1 l .

Sporządzenie krzywej wzorcowej

W celu wykreślenia krzywej wzorcowej przygotowano kilka roztworów o różnej zawartości związku żelazawodupirydylowego i zmierzono ich gęstość optyczną.

Do kolbek miarowych o poj. 100 ml wprowadzono kolejno:

- X ml wzorcowego roztworu żelaza,
 - 10 ml kwasu solnego,
 - 0,5 g siarczynu sodowego.
- Po upływie 10 minut dodawano:
- 50 ml roztworu buforowego,
 - 2 ml roztworu dwupirydyłu.

Uzupełniano wodą destylowaną do kreski, i dobrze mieszano. Po 15 minutach napełniano jedną kiuwetę roztworem badanym, drugą odnośnikiem, który zawierał wszystkie odczynniki oprócz roztworu wzorcowego żelaza.

Kiuwety umieszczano w fotokolorymetrze i dokonywano pomiarów ekstynkcji. Tablica 2 obejmuje wyniki pomiarów gęstości optycznej dla 2 różnych serii roztworów.

Tablica 2

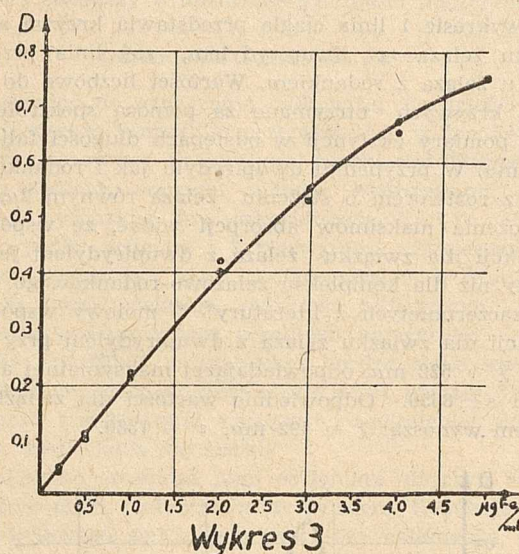
X	$\mu\text{g Fe/ml}$	D_1	D_2
0,8	0,2	0,04	0,05
2,0	0,5	0,10	0,11
4,0	1,0	0,22	0,23
8,0	2,0	0,42	0,40
12,0	3,0	0,55	0,53
16,0	4,0	0,67	0,65
20,0	5,0	0,75	0,75

Wykres 3 przedstawia krzywą wzorcową wykreśloną na podstawie danych liczbowych tablicy 2. Jak widać w górnej swej części odbiega ona nieco od prawa Lamberta-Beera.

Sposób postępowania z próbką badaną

Odpowiednią do zawartości żelaza próbkę badanej substancji należy poddać czynnościom chemicznym, w wyni-

ku których żelazo zawarte w niej znajduje się w roztworze. Z kolei rozcieńcza się roztwór w kolbie miarowej tak, aby stężenie żelaza wynosiło $100-20 \mu\text{g/ml}$. Do kolbki miarowej o poj. 100 ml pobiera się $5-25 \text{ ml}$ powyższego roz-



tworu, po czym dodaje się kolejno odczynniki, jak podano w opisie sporządzenia krzywej wzorcowej. Także pomiar gęstości optycznej przeprowadza się jak podano uprzednio.

Na podstawie wskazanej przez fotokolorymetr wartości gęstości optycznej określa się za pomocą krzywej wzorcowej zawartość żelaza w roztworze w $\mu\text{g/ml}$, którą następnie przelicza się na procentową zawartość żelaza w próbce.

Ze względu na dokładność metodą omawianą nie powinno się oznaczać żelaza w materiałach, gdzie jego zawartość przewyższa ok. 2%.

Zastosowanie metody dwupirydylowej

Metoda oznaczania żelaza z użyciem dwupirydyłu znalazła liczne zastosowania w analizie technicznej.²⁾ Np.: Hill oznaczał żelazo w roślinach, Borei — w różnych materiałach organicznych, Koenig — w środkach żywnościowych i w materiałach biologicznych, Gray i Stone — w piwie, Stenger — w stopach magnezowych, Gerber¹⁰⁾ — w cieczach destylowanych.

W Zakładzie Analitycznym I. Ch. O. z powodzeniem oznaczano żelazo w następujących materiałach: w glinie metalicznej (0,61% Fe), w magnezie (0,038% Fe), w krzemianie (0,99% Fe), w wodzie (0,8 mg/l). Poza tym oznaczano żelazo dwuwartościowe w roztworze zawierającym jony Fe^{2+} obok Fe^{3+} . Metoda dwupirydylowa jest szczególnie przydatna w takim właśnie przypadku. Postępuje się wtedy w sposób normalny, jak podano poprzednio, nie dodając tylko środka redukującego. Gdy zawartość Fe^{2+} jest mała w stosunku do Fe^{3+} , metoda dwupirydylowa zapewnia dużą dokładność. Oznaczanie w takiej sytuacji żelaza dwuwartościowego z różnicy między całkowitą zawartością żelaza a zawartością żelaza trójwartościowego może być obciążone dużym błędem, ponieważ otrzymuje się wielkość małą z różnicy dwu dużych.

Uwagi końcowe

Porównanie pewnych właściwości analitycznych kompleksów żelaza z dwupirydylem i z rodankiem pozwala na wysunięcie paru wniosków odnośnie obu metod oznaczania żelaza.

Zabarwienie związku żelazawodupirydylowego jest praktycznie niezmiennie w czasie, poza tym różny nadmiar

odczynnika nie wywiera wpływu na natężenie barwy. Z tego względu metodę dwupirydylową należy uznać za pewniejszą, gdyż barwa kompleksu żelazowo-rodankowego zmienia się w czasie i zależy od nadmiaru rodanku. Zaletę metody rodankowej stanowi mniejszy wpływ pH na związek z rodankiem niż na związek z dwupirydylem. Stosując dwupirydyl zużywa się dużo octanu amonowego do buforowania roztworu. Szkodliwy wpływ obcych jonów silnie zaznacza się przy metodzie rodankowej. Pod względem czułości obie metody są prawie równorzędne.

Z braku fotokolorymetru można oznaczać żelazo za pomocą dwupirydylu innym sposobem kolorymetrycznym. Może być zastosowany subiektywny kolorimetr wizualny lub po prostu cylindry kolorymetryczne. Oczywiście w tym ostatnim przypadku dokładność oznaczania będzie znacznie mniejsza, aniżeli przy pracy z elektrycznym fotokolorymetrem.

Otrzymano 12.III.53.

Literatura

1. Kulberg — „Sintiezy organiczeskich reaktivow“, Moskwa, 1947.
2. Welcher — „Organic analytical reagents“, t. III Nowy Jork, 1947.
3. Charlot, Gauguin — „Dosages colorimétriques“, Paryż, 1952.
4. Babko, Pilipienko — „Kolorimetriczeskij analiz“, Moskwa, 1951.
5. Snell F., Snell C. — „Colorimetric methods of analysis“, Nowy Jork, 1945.
6. Kulberg — „Organiczeskije reaktivy w analiticeskoj chimii“, Moskwa, 1950.
7. Thiel, Hengel, Ber. **70**, 2491, (1937).
8. Moss, Mellon, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **14**, 862, (1942).
9. Woods, Mellon, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **13**, 551, (1941).
10. Gerber, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **14**, 364, (1942).

Spektralne oznaczenie wanadu w elektrodach węglowych

S. Skalska

Kier. Zakł. J. Świątosławska

546.881.04 : 545.822

Opracowano metodę oznaczania wanadu w elektrodach węglowych w granicach zawartości od 0,0625% do 0,0009%. Jako wewnętrzny standart stosowano chrom. Średni błąd względny charakteryzujący rozbieżność poszczególnych wyników wynosił $\pm 3\%$.

Разработан метод количественного определения ванадия в угольных электродах в интервале концентраций от 0,0625% до 0,0009%. В качестве внутреннего стандарта применялся хром. Средняя относительная ошибка определяющая отклонения полученных единичных результатов $\pm 3\%$.

A method of determining vanadium in carbon electrodes in the range of concentrations 0,0625 — 0,009% has been described. Chromium has been used as an internal standard. The average relative error characterizing the deviation of individual results was $\pm 3\%$.

I. Wstęp.

Celem niniejszej pracy było opracowanie metody ilościowego oznaczania wanadu występującego w małych ilościach w surowcach i elektrodach węglowych.

Nie napotkano w literaturze na prace ściśle tego typu. Stwierdzono, że większość prac, w których między innymi pierwiastkami oznaczano wanad na drodze spektralnej, dotyczącej analizy stali i czystych metali (1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 39, 41). Oznaczano poza tym wanad w piaskach miedzianych (37), w żużlu, rudach i minerałach (6, 32, 38), w oleju naftowym (25), roślinach i glebie (26).

A. M. Szawrin (37) oznaczał wanad w piaskach miedzianych w stężeniu kilku dziesiątych procenta. Jako źródło wzbudzenia stosowano łuk przerywany prądu zmiennego wg schematu Świenickiego o natężeniu 5 amp. Elektrody pomocnicze były z miedzi, przerwa między elektrodami wynosiła 2 mm, czas eksp. 20 sek, analityczne linie: V-3110,7 Å Mo — 3112,12 Å, przy tym kalibrowano każdą kliszę. Błąd względny pojedynczego oznaczenia wynosił od $\pm 4,6$ do

N. W. Bujanow (6) poza innymi pierwiastkami oznaczał spektralnie wanad w żużlu (2,0—15%) i w rudzie (0,7—0,9%) przy użyciu elektrod niklowych, których linie były stosowane jako porównawczy wewnętrzny standart. Jako źródła wzbudzenia używano łuku wg schematu Świenickiego pracując przy natężeniu prądu równym 11 amp. przerwa łukowa wynosiła 2 mm. Przy oznaczaniu wanadu w stężeniach 0,7—0,9% stosowano jako analityczne następujące linie: $\lambda_v = 3110,70 \text{ Å}$ i $\lambda_{Ni} = 3107,71 \text{ Å}$, przy stężeniach 2,0—15%

wanadu: V — 3110,70 Å i Ni — 3114,12 Å. Błąd względny metody przy oznaczaniu V_2O_5 w żużlu wynosił 4%, w rudzie 7%.

M. T. Carlson i E. L. Gunn (25) oznaczali wanad metodą spektralną obok nieorganicznych zanieczyszczeń w oleju naftowym i pozostałościach.

N. H. Machtrieb i współautorzy (27) oznaczali zanieczyszczenia w tlenku tytanu metodą spektralną. Wanad oznaczano w stężeniu 0,4—0,01% jako linie analityczne używano: V — 3183,4 Å i Ti — 3179,3 Å. Stosowano poprawkę na tło kliszy, co znacznie wyprostowywało krzywą pracy. Wyniki oznaczeń spektralnych sprawdzano kolorymetrycznie.

R. L. Mitchell i R. O. Scott (26) stosują metodę spektralną do oznaczania śladowych pierwiastków w roślinach i glebie.

II. Wzorce.

Próbki dostarczone do analizy nie różniły się między sobą pod względem składu jakościowego oraz zawierały następujące pierwiastki: C, Si, Fe, Ca, Al, Mg, Cu, Ni, B, Na, K, V, Mn, Cr.

Jako podłoża do sporządzania wzorców użyto próbki Nr 19, w której przy analizie jakościowej nie wykryto wanadu. Pod względem składu jakościowego próbka ta była zbliżona do reszty próbek.

Pierwiastkiem odpowiednim na zewnętrzny standart okazał się chrom. Wewnętrznego standartu w tym przypadku nie można było wybrać, ponieważ wszystkie pierwiastki w próbkach badanych występowały w zmiennej stężeniu przy przejściu od próbki do próbki. Minimalna zawartość chromu w próbkach badanych kompensowała się dużą ilością chromu (40) dodawanego w stałej ilości (20%) w postaci dwuchromianu potasu.

Do sporządzenia wzorców użyto chemicznie czystego V_2O_5 , w którym na drodze spektralnej stwierdzono jedynie śladowe domieszki Ni, Mn, Fe, Cr, Si.

W celu sporządzenia wzorca wyjściowego do 35,6 mg V_2O_5 dodawano podłoże doważając do 4 g. Mieszaninę ucierano przez parę godzin w moździerzu agatowym na drobny proszek (200 mesh). Wzorce o mniejszej zawartości wanadu sporządzano przez odpowiednie rozcieńczenie wzorca wyjściowego podłożem.

T a b l i c a 1

Wpływ dodatku KCl i NaCl na wyniki oznaczeń zawartości wanadu we wzorcach

L.p.	Zawartość wanadu we wzorcach C' w %	Zawartość procentowa dodanej soli	Wyznaczona zawartość wanadu C' w %	$ C'-C $
1.	0,0312		0,0312	
2.	0,0312	10 % KCL	0,0339	0,0027
3.	0,0312	5 % KCL	0,0320	0,0008
4.	0,0156		0,0156	
5.	0,0156	10 % NaCL	0,0192	0,0036
6.	0,0156	5 % NaCL	0,0173	0,0017

Wprowadzono $K_2Cr_2O_7$ w ilości 50 mg na 1 gram wzorca. Dodawanie zewnętrznego standartu w ilości 50 mg zostało ustalone szeregiem prób, które miały na celu uchwycenie takiej zawartości chromu, przy której zbliżone są natężenia linii w widmie zewnętrznego standartu (Cr) i pierwiastka oznaczanego (V).

Czas ucierania standartów wahał się od 3 do 5 godz., przy czym czas ucierania zwiększano ze zmniejszeniem się za-

wartości wanadu we wzorcach. W powyższy sposób sporządzono jedenaście wzorców o stężeniu 0,50%, 0,25%, 0,125%, 0,0625%, 0,0312%, 0,0156%, 0,0078%, 0,0039%, 0,0019%, 0,0009%, 0,0004% wanadu.

Ponieważ obecność sodu i potasu często wpływa na stan pobudzenia innych pierwiastków występujących w próbce, sprawdzono doświadczalnie, czy w przypadku analizowania próbek należy brać pod uwagę zmienną zawartość sodu i potasu w tych próbkach. Wyniki oznaczeń podane są w tabelicy 1. Ze względu na nieduże zawartości sodu i potasu w próbkach analizowanych nie wprowadzano poprawek na sól i potas.

III. Warunki wzbudzenia i fotografowania.

Zdjęcia wzorców i próbek wykonywane były przy zastosowaniu łuku prądu zmiennego typu Świencickiego (SP-39). Pracowano przy natężeniu prądu 5 amp. i użyciu elektrod pomocniczych z miedzi o wymiarach:

długość — 10 mm

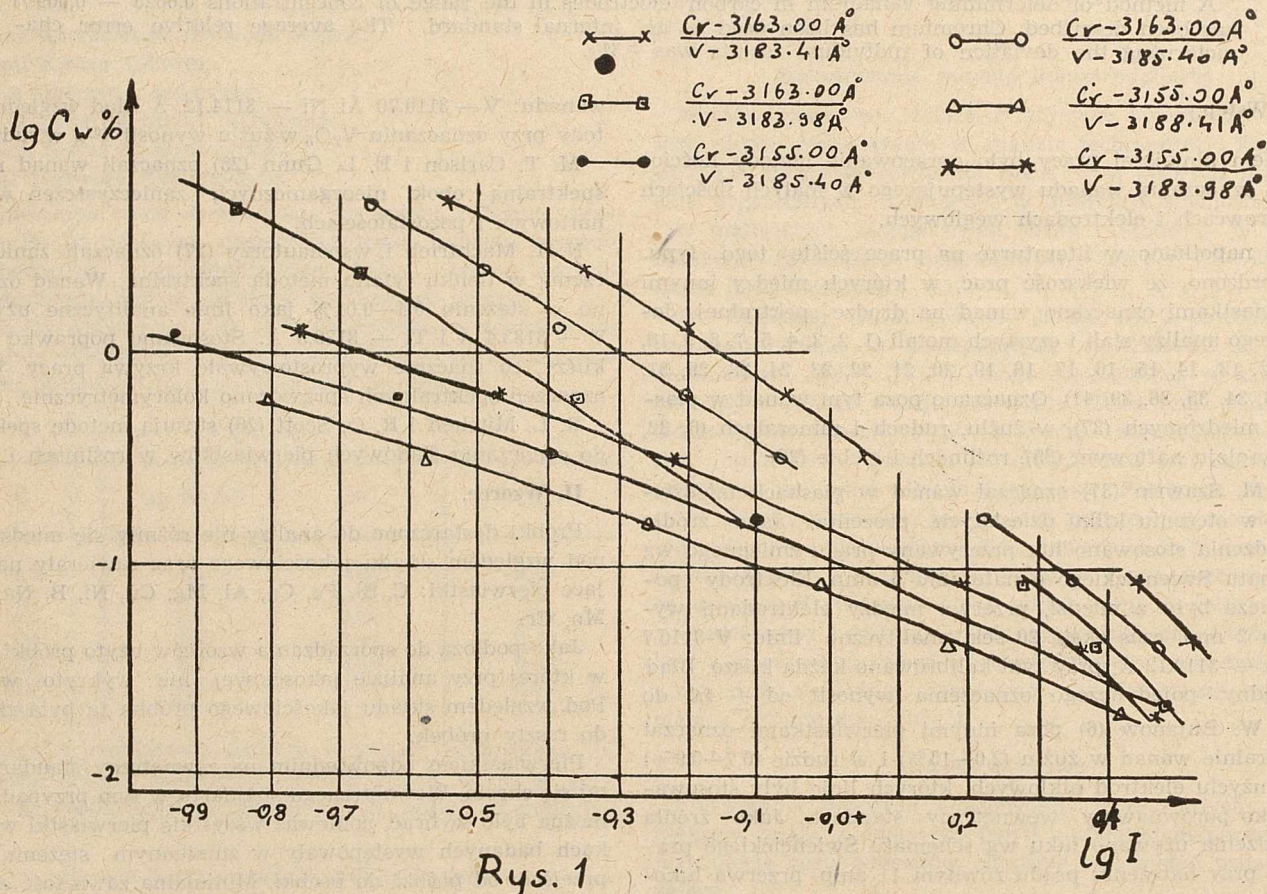
ϕ — 8 mm

ϕ otworków w elektrodach — 6 mm

głębokość otworków — 5 mm

Zdjęcia były wykonane na spektrografie dużym, kwarcowym Hilgera z soczewką nr 1025, umieszczoną 2 cm. przed szczeliną spektrografu, przy szerokości szczeliny 0,02 mm. Zdjęcia wykonano na kliszach Ilforda Process Plates. Klisze wywoływano w wywołyvaczu Repro f — my „Agfa” w temperaturze 18°C przez 5 minut.

Do cechowania klisz użyto ośmiostopniowego osłabiacza fotometrycznego stanowiącego wyposażenie aparatu radiologicznego I.S.P.-22. Pomiaru mikrofotometryczne robiono



Wstępne krzywe pracy do wyboru linii analitycznych

na mikrofotometrze Hilgera dobierając pole szczeliny tak, żeby dla marginesu kliszy wychylenie wynosiło 29 cm.

IV. Krzywa pracy.

Russanow (30) podaje, że oznaczanie wanadu można przeprowadzać na podstawie charakterystycznej grupy trzech linii o długościach fal:

3183,41 Å
3183,98 Å
3185,40 Å

Linie te mogą się pokrywać z liniami
Fe — 3184,90 Å
Zr — 3185,07 Å
Mo — 3185,10 Å
Mo — 3185,71 Å

Ponieważ próbki badane nie zawierały molibdenu i cyrkonu, a dla żelaza występującego w stosunkowo małych ilościach linii o długości fali 3184,90 Å nie wykryto, sprawdzono

Tablica 2
Dane do krzywej pracy V — Cr

L.p.	$\lg \frac{I \text{ Cr}}{I \text{ V}}$	$\text{średni} \lg \frac{I \text{ Cr}}{I \text{ V}}$	$\lg C \%$	C %	Nr kliszy
1	— 0,227	— 0,224	— 1,2041	0,0625	8
2.	— 0,223				8
3.	— 0,225				2
4.	— 0,230				2
5.	— 0,217				2
6.	0,110	0,098	— 1,5058	0,0312	8
7.	0,106				8
8.	0,063				8
9.	0,020				1
10.	0,130				1
11.	0,154				1
12.	0,330	0,322	— 1,8069	0,0156	8
13.	0,323				8
14.	0,323				8
15.	0,300				3
16.	0,394				3
17.	0,274				3
18.	0,603	0,536	— 2,1079	0,0078	8
19.	0,556				8
20.	0,450				8
21.	0,567				3
22.	0,450				3
23.	0,600				3
24.	0,650	0,692	— 2,4089	0,0039	8
25.	0,706				8
26.	0,700				8
27.	0,670				2
28.	0,705				2
29.	0,730				2
30.	0,863	0,833	— 2,8212	0,0019	8
31.	0,823				8
32.	0,823				8
33.	0,933	0,908	— 3,0458	0,0009	8
34.	0,823				3
35.	0,944				3
36.	0,933				3

I — natężenie linii
C — stężenie w %

na drodze doświadczalnej, którą z linii wanadu należy wybrać jako analityczną. Jako parę homologiczną linii do wykreślenia ostatecznej krzywej pracy wybrano linię wanadu — 3185,40 Å oraz linię chromu 3155,00 Å.

Rys. 1 podaje sześć krzywych pracy, na podstawie których dokonany został wybór pary linii homologicznych.

W celu sporządzenia krzywej pracy wykonano trzy klisze umieszczając na każdej kliszy następujące zdjęcia powtarzane trzykrotnie:

1. serię z siedmiu wzorców zawartych w granicach stężeń od 0,0625% do 0,0009%.
2. 0,03112% wzorec poprzez ośmiostopniowy osłabiacz schodkowy.

Krzywe pracy wykreślone z danych dla trzech klisz w oparciu o kalibrację każdej kliszy pokryły się całkowicie (tab. 2).

W celu sprawdzenia dokładności metody sporządzono zdjęcia tej samej próbki (nr 8), powtarzane kilkakrotnie, na

Tablica 3
Wyniki oznaczania wanadu w próbce Nr 8.

L.p.	Nr kliszy	$\lg \frac{I \text{ Cr}}{I \text{ V}}$	$\text{średni} \lg \frac{I \text{ Cr}}{I \text{ V}}$	$\lg C \%$	C %
1.	1	0,883	0,885	— 2,9450	0,00113
2.	"	0,880			
3.	"	0,884			
4.	"	0,886			
5.	2	0,876	0,883	— 2,9450	0,00113
6.	"	0,893			
7.	"	0,903			
8.	"	0,859			
9.	"	0,890	0,881	— 2,9350	0,00116
10.	3	0,897			
11.	"	0,864			
12.	"	0,890			
13.	"	0,883	0,866	— 2,8800	0,00132
14.	B	0,857			
15.	"	0,877			
16.	"	0,874			
17.	"	0,857	0,881	— 2,9350	0,00116
18.	C	0,947			
19.	"	0,800			
20.	"	0,947			
21.	"	0,883			
22.	"	0,863			
23.	"	0,850			

I — natężenie linii
C — stężenie w %

pięciu kliszach. Każdą kliszę oddzielnie kalibrowano. Wyniki zebrane są w tabeli 3.

Dokładność metody charakteryzuje tablica 4.

Odczyty pozostałych próbek były robione z jednej kliszy dla trzech kolejnych zdjęć. Na tej samej kliszy fotografovano również dwa wzorce. W celu kontroli stałości wzbudzenia stwierdzano, czy punkt odpowiadający danemu wzorcowi leży na krzywej pracy. Każda klisza była oddzielnie kalibrowana.

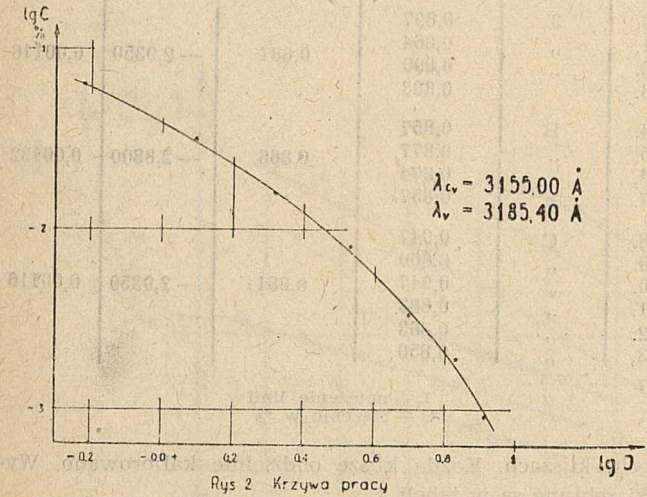
Omówienie wyników.

1. Opracowano metodę oznaczania wanadu w elektrodach węglowych w granicach zawartości 0,00625% — 0,0009%.
2. Stosowano metodę wewnętrznych standartów używając linii chromu $\lambda = 3155,00 \text{ Å}$, jako zewnętrznego standartu za linię analityczną wanadu przyjęto $\lambda = 3185,40 \text{ Å}$.

Tablica 4
Błędy oznaczeń.

L.p.	Poszczególne wyniki C w %	Średni wynik C w %	Średni wynik z średnich C w %	Błąd bezwzględny poszcz. wyników średnich	Maksym. błąd bezwzględny z wyników średnich	Maksym. błąd względny z wyników średnich	Średni błąd bezwzględny z wyników średnich	Średni błąd wzgl. z wynik. średn.	U w a g i :
1.	0,00112	0,00112		— 0,00008					Zdjęcia 1,2,3,4, zrobione na kliszy Nr 1
2.	0,00112								
3.	0,00112								
4.	0,00112								
5.	0,00113	0,00105		0,00001					Zdjęcia 5,6,7,8,9 zrobione na kliszy Nr 2
6.	0,00106								
7.	0,00096								
8.	0,00103								
9.	0,00108	0,00104	0,00104	0	0,00008	7,5 %	0,00003	3 %	Zdjęcia 10,11,12,13 zrobione na kliszy Nr 3
10.	0,00102								
11.	0,00104								
12.	0,00108								
13.	0,00103	0,00103		0,00001					Zdjęcia 14,15,16,17, zrobione na kliszy B
14.	0,00104								
15.	0,00102								
16.	0,00102								
17.	0,00104	0,00097		— 0,00007					Zdjęcia 18,19,20,21,22,23 zrobione na kliszy C
18.	0,00083								
19.	0,00108								
20.	0,00083								
21.	0,00101	0,00104							
22.	0,00103								
23.	0,00104								

3. Standarty sporządzano przez wprowadzanie do jednej z próbek nie zawierającej wanadu odpowiedniej ilości V_2O_5 i $K_2Cr_2O_7$. W celu otrzymania jednorodnej mieszaniny wzorce ucierano od 2 do 5 godzin.



Rys 2 Krzywa pracy

4. Próbkę wzbudzano w postaci proszków wprowadzanych do standaryzowanych wgłębień elektrod miedzianych. Wzbudzenia dokonywano w łuku przerywanym prądu zmiennego przy natężeniu prądu 5 amp.
5. Kalibrację kliszy przeprowadzano przy pomocy ośmiostopniowego osłabiacza schodkowego. Każdą kliszę kalibrowano.
6. Średni błąd względny charakteryzujący rozbieżność wyników $\pm 3\%$.
- Otrzymano, 21.IV.53.

Literatura

1. Abramson J. P. — Zawodskaja Lab. 3, 140, (1934).
2. Barker F. G. — J. Iron Steel Inst. 139, 211, (1939).

3. Barker F. G., Convey I., and Oldfield J. H. — J. Iron Steel Inst., 144, 143 P, (1941).
4. Baryszanskaja F. A., Izv. Akad. Nauk SSSR (Fiz) 51, 15, (1943).
5. Brucelle G. Congr. groupe Advance method anal. Spectrograph produits met. 9, 55, (1948).
6. Bujanow N. W. Izv. Akad. Nauk SSSR (Fiz) 12, 439, (1948).
7. Burus K. — J. Sci. Instrum. 10, 129, (1937).
8. Burkhadt C. — Congr. Groupe Advance method. anal. Spectrogr. produits met. 9, 115, (1948).
9. Cameron J., J. West. Scotland Iron Steel Inst. 51, 15, (1943).
10. Charlot G. Ann. Chim. Anal. 26, 84, (1944).
11. Carlsson G. G. Jernkont. Ann. 126, 161, (1942).
12. Fiszman I. S. i Gasul Ja. Zaw. lab. 11, 164, (1945).
13. Garton F.W.J. Spectrochim. Acta 3, 68, (1947).
14. Gegekhori N. M., Edneral T. B. i Mandelsztam S. L. — Zaw. Lab. 12, 559, (1946).
15. Georg Carlsson C. Jernkonstorets Ann. 129, 193, (1945).
16. Gillis J., and Eeckhout J. Anal. Chim. Acta 1, 377, (1947).
17. Guettel C. L., J. opt. Soc. Amer. 34, 41, (1944).
18. Irish P. R. Steel, 113, 100, and 127, (1943).
19. Iwancow L. W. i Mandelsztam S. L. — Zaw. Lab. 6, 66, (1937).
20. Kincaid H. F. J. Opt. Soc. Amer. 34, 141, (1944).
21. Korickij W. G. Izwestia Akad. Nauk SSSR (fiz) 11, 260, (1947).
22. Kozlenko D. Sz. Zaw. Lab. 11, 487, (1945).
23. Landsberg G. S., Mandelsztam S. L., Tuljankin S. W. i Zeiden Zaw. Lab. 4, 1220, (1935).
24. Limmer G. Zeit. Photogr. 37, 41, (1938).
25. Mary T. Carlson and E. L. Gunn Anal. Cem. 22, Nr 9, (1950).
26. Mitchell R. L. and Scott R. O. J. Soc. Chem. Ind: London 66, 330, (1947).
27. Nachtrieb N. H., Jonhson D. H. and Dress K. S. Ind. Eng: Chem. (Anal) 15, 734, (1943).
28. Pochlman W. J. Amer. Weld. J. 24, 564, (1945).
29. Prokofiew W. K. — Fotograficzeskije metody koliczestwiennowo Spekt. anal. metallow spławow. Moskwa — Leningrad 1951.
30. Russanow A. K. — Spiektralnyj analiz rud i minerałow. Moskwa — Leningrad 1948.
31. Schliesmann O. Arch. Eisenhüttenw, 8, 159, (1934).
32. Siemeister W.Z. Anal. Ch. 105, 1, (1936).

PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII

OPRACOWANY PRZEZ

OŚRODEK DOKUMENTACJI PLACÓWEK NAUKOWO—BADAWCZYCH MPCHEM

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK IV

WARSZAWA, CZERWIEC 1953

NR 4

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

W 122 539.133:541.6 25 — 4,53

Szigorin D. N.: **O pewnych zagadnieniach teorii chemicznej budowy cząsteczek.** „O niektórych wprostach teorii chemicznej budowy cząsteczek”. *Ż. fiz. Chim.*, t. 25, Nr 6, czerw. 51, s. 737; B5, 15 str., 3 poz. bibl. W oparciu o fizykę kwantową, przypisując korpustularno-falowy charakter mikrocząsteczkom, dokonano przeglądu teorii chemicznej budowy związków organicznych wprowadzając pojęcie δ i π elektronów z uwzględnieniem ruchu elektronów w cząsteczkach, jonach, rodnikach oraz w polu dwóch, trzech i więcej jąder.

G 123 542.973:546.3:548.7 25 — 4,53

Mathieu M. (Laborat. Central des Services Chim. de l'Etat, Paris): **Struktura faz metalicznych, katalitycznie czynnych.** „Structure et texture des phases metalliques catalytiquement actives”. *J. Chim. Phys.*, Paris, dwumies., t. 47, Nr 3—4, marz.-kw. 50, s. 223; A4, 5,5 str., 4 rys. — Podsumowanie wyników prac, które wykazały, że o własnościach katalitycznych metali decyduje oprócz siatki krystalograficznej, „tekstura” kryształów tj. układ mikrokryształów. Budowa „mozaikowa”, przy której kryształ składa się z cienkich płytkowych mikrokryształów powstaje przy osadzaniu par metalu w atmosferze azotu. Azot działa podobnie jak w katalizatorach strącanych z roztworów. Ślady chlorków, azotanów i in. powodują również powstawanie struktur gąbczastych czyli „mozaikowych”. Wyjaśnia to wpływ metody otrzymywania katalizatora na zdolność katalityczną.

W 124 620.197.2:541.138.2 25 — 4,53

Cavallaro L. (Universite de Ferrare, Italia): **Korozyja w ośrodku ciekłym, ostatnie dane i badania doświadczalne.** „Données récentes et recherches expérimentales sur la corrosion en milieu liquide”. *Chimie et Ind.*, t. 68, Nr 4, paźdz. 52, s. 511; A4, 11 str., 7 wyk., 99 poz. bibl. — Znaczenie pomiarów elektrochemicznych w porównaniu z metodami klasycznymi oraz ich interpretacja na podstawie nowych teorii. Mechanizm działania inhibitorów i stymulatorów w środowisku kwaśnym (trawienie, fosfatacja) lub obojętnym (chromiowanie, azotowanie, molibdenowanie). Pasywność i wpływ powierzchni. Zastosowanie do zagadnień przemysłowych.

G 125 541.123.5:679.574.126.132 25 — 4,53

Westermarck T.: (Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden): **Warstwowe wymienniki jonowe. I. Ogólne własności syntetycznych wymienników jonowych w formie warstw.** „Sheet ion exchangers. I. General aspects of synthetic ion exchangers in sheet form”. *Acta Chem. Scand.*, Copenhagen, mies., t. 6, Nr 6, sier. 52, s. 1194; B5, 5,5 str., 9 poz. bibl. — Przez zanurzenie płytek polistyrenu w kwasie chlorosulfonowym otrzymano na ich powierzchni warstwę zdolną do wymiany jonowej. Omówiono własności tych wymienników warstwowych, zbudowanych z poziomych równoległych płytek, jak: jednorodność składu, równomierne chłonięcie jonów na całej powierzchni, dużą zdolność wymiany jonowej na jednostkę masy, odporność na temperaturę i działanie chemiczne, bezbarwność i przezroczystość. Opisano różne sposoby otrzymywania wymienników warstwowych oraz ich zastosowanie. Z powodu jednolitej sorpcji jonów na powierzchni służą one między innymi do sporządzania źródeł promieni radioaktywnych.

W 126 541.123.5:66.097:661.183.38 25 — 4,53

Schmidle C. J., Mansfield R. C.: **Kataliza przy pomocy żywic jako wymienników jonowych.** „Catalysis by anion exchange resins”. *Industr. Engng. Chem.*, t. 44, Nr 6, czerw. 52, s. 1388; A4, 2,5 str., 4 tabl., 23 poz. bibl. — Żywice, jako wymiennicze

jonowe, mają szerokie zastosowanie przy organicznych reakcjach katalitycznych. Jako katalizatory posiadają one duże zalety: łatwość oddzielania i regenerowania pozwala na otrzymanie produktu końcowego bez zanieczyszczeń i zapobiega niepożądanym stronom reakcji takim, jak polimeryzacja. Opisano zastosowanie ich otrzymywania cyjanohydryny, kondensacji benzoinowych, tworzenia związków cyanoetylenowych i nitrowania alkoholi. Metody postępowania, stosowane przy omawianych przykładach, można stosować również przy procesach ciągłych, używając odpowiednio prostych sposobów postępowania i urządzeń.

W 127 542.973:546.11.02:547.212/213 25 — 4,53

Thompson S. O., Turkevich J., Irsa A. P. (The Brookhaven National Laboratory, Upton, L. I., N. Y.): **Reakcja deuteru z węglowodarami nad kobaltowo-torowym kontaktem Fischer-Tropscha.** „Reaktion of deuterium with hydrocarbons over a cobalt-thoria Fischer-Tropsch catalyst”. *J. amer. chem. Soc.*, t. 73, Nr 11, list. 51, s. 5213; A4, 2 str., 1 rys. 2 tabl., 12 poz. bibl. — W mieszaninie deuteru z etanem, propanem n-i izobutanem zachodzi w obecności kobaltowo-torowego kontaktu do syntezy Fischer-Tropscha w warunkach, w jakich synteza ta jest prowadzona, wymiana deuteru z wodorem. Dwa pierwsze węglowodory przereagowują w ilości do 10%, dwa ostatnie w ilości odpowiednio do 45 i 51%. Metan w tych warunkach nie reaguje, natomiast wymiana zachodzi przy dłuższym czasie kontaktu (np. kilkanaście godzin).

W 128 541.183.26:66.097.3 25 — 4,53

Ghosh J. C., Sastri M.V.C., Kini K.A. (Indian Inst. of Science, India): **Adsorpcja wodoru i tlenku węgla i ich mieszanin przez katalizatory kobaltowe Fischer-Tropscha.** „Adsorption of hydrogen and carbon monoxide and their mixtures by cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Industr. Engng. Chem.*, t. 44, Nr 10, paźdz. 52, s. 2463; A4, 7 str., 1 rys., 14 wyk., 3 tab., 16 poz. bibl. — Wyznaczono szybkość adsorpcji i ilość zaadsorbowanych gazów (H_2 , CO, względnie $CO + H_2$) w różnych temperaturach, przez dwa rodzaje kontaktów kobaltowych do syntezy F.—T., z których jeden zawierał tlenek chromu jako aktywator. Obydwa gazy ulegają aktywowanej adsorpcji w dość niskich temperaturach. Tlenek chromu zwiększa ilość zaadsorbowanych gazów i szybkość adsorpcji, obniżając energię aktywacji. Wyniki mogą być pożyteczne dla prac nad syntezą paliw metodą F.—T.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

W 129 535.323:543.8:547.538.141 04:678.771.24/28. 25 — 4,53

Arnold A., Madorsky I., Wood L. A. (National Bureau of Standards, Washington, D. G.): **Pomiar współczynnika refrakcji elastomerów.** „Measurement of refractive index of elastomers”. *Anal. Chem.*, Easton, Na., mies., t. 23, Nr 1, list. 51, s. 1656; A4, 3 str., 2 wyk., 1 tab., 11 poz. bibl. — Podano szczegółowo sposób wykonywania oznaczenia przy użyciu refraktometru Abbego. Metoda zezwala na oznaczenie związanego styrenu w kopolimerach butadienu i styrenu i na oznaczenie zawartości węglowodoru kauczuku naturalnego w gumach naturalnych.

W 130 545.83:546.56 25 — 4,53

Martens R. I., Githens R. E. Sr. (E. I. du Pont Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del.): **Małe ilości miedzi w barwnikach i chemikaliach przemysłu gumowego.** „Small amounts of copper in dyes and rubber chemicals”. *Anal. Chem.*, t. 24, Nr 6, czerw. 52, s. 991; A4, 2,5 str., 4 tabl., 4 poz. bibl. — Metoda specyficzna przeznaczona do oznaczania małych ilości miedzi w chemikaliach przemysłu gumowego, barwnikach, tkalinach barwionych, mogąca znaleźć również zastosowanie

Chemia Analityczna

w oznaczaniu małych ilości miedzi w metalach i ich solach. Odczynnik typu dwutiokarbaminianu — 0,01% roztwór dwubenzylodwutiokarbaminianu cynku w czterochlorku węgla ekstrahuje miedź wybiórczo z kwaśnych roztworów, zawierających duże ilości innych metali z dokładnością 0,5 mikrograma w zakresie od 0,5 do 40 mikrogramów miedzi. Zaletą metody jest uniknięcie wszelkich steżeń i sączenia. Ostateczny pomiar przeprowadza się kolorymetrycznie. Roztwór kwaśny, pozostający po ekstrakcji używa się do oznaczania innych metali.

W 131 543.878 25 — 4,53

Kirsten W., Alperowicz I. (University of Uppsala, Sweden) **Półmikro- i mikrooznaczanie chlorowców.** „Micro and semi-micro-determination of halogens“. Mikrochemia, t. 39, Nr 3, czerw. 52, s. 234; B5, 10 str., 1 rys., 5 tabl., 6 poz. bibl. — Opisano szybkie metody półmikro i mikrooznaczania chlorowców przez spalanie na sucho. Odważki półmikro spala się w rurce kwarcowej. Chlorowiec wyrzuca się z popiołu za pomocą pięciotlenku wanału i absorbuje w gorącym roztworze alkaliów. Chlor i brom miareczkuje się alkoholowym roztworem AgNO_3 wobec soli chlorowcowej rtęci i dwufenylokarbazydu, jako wskaźnika. Jod po utlenieniu do jodanu miareczkuje się tiosiarczanem.

W 132 545.82.547.562.1.04:679.562 25 — 4,53

Smith J. J., Rugg F. M., Bowman H. M. (Eakelite Co., Division of Union Carbide and Carbon Corp., Bloomfield, N. Y.): **Oznaczanie w podczerwieni wolnego fenolu w żywicach fenoloformaldehydowych.** „Infrared determination of free phenol in phenol — formaldehyde resins“. Anal. Chem., t. 24, Nr 3, marz. 52, s. 497; A4, 2 str., 4 wykry., 7 poz. bibl. — Szybka metoda oznaczania w podczerwieni, oparta na charakterystycznej 14,4 μ absorpcji fenolu w widmie acetonowego roztworu próbki żywicy, pozwala oznaczać nieprzereagowany fenol z dokładnością $\pm 0,3\%$. Metoda może znaleźć zastosowanie w kontrolowaniu procesu kondensacji fenolu i formaldehydu oraz w badaniu wpływu wolnego fenolu na własności żywicy fenolowych.

W 133 543.854.1:547.562.1.04:628.31 25 — 4,53

Gorbach G., Rohner K. (Institut der Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Graz): **Metoda mikrooznaczania lotnych fenoli w wodach ściekowych.** „Eine mikromethode zur Bestimmung von flüchtigen Phenolen in Abwässern“. Mikrochemie, t. 39, Nr 3, czerw. 52, s. 299, B5, 10 str., 2 tabl., 1 rys., 15 poz. bibl. — Lotne fenole pod działaniem bromu przechodzą w trójbromofenole. Nadmiar bromu ruguje z dodanego M J odpowiednią ilość jodu, który miareczkuje się tiosiarczanem. Substancje przeszkadzające miareczkowaniu usuwa się przez dodanie amoniakalnego roztworu CuSO_4 . Zbadano wpływ steżenia roztworów fenoli i nadmiaru bromu na czas przebiegu reakcji.

W 134 545.7:66.012.1 25 — 4,53

Guérin H. (Faculté des Sciences de Nancy): **Analiza gazów, podstawowy czynnik kontroli w przemyśle chemicznym.** „L'analyse des gaz, facteur essentiel de contrôle dans l'industrie chimique“. Chimie et Ind., t. 68, Nr 5, list. 52, s. 700; A4, 10 str., 7 rys., 5 wykry., 5 poz. bibl. — Nowoczesny przemysł chemiczny dysponuje przyrządami pomiarowymi, umożliwiającymi również regulację procesów. Omówiono: kontrolę okresową za pomocą przyrządów nie automatycznych, kontrolę pół-ciągłą i ciągłą automatycznymi przyrządami chemicznymi (o odnawianych odczynnikach), kontrolę ciągłą przyrządami fizycznymi automatycznymi (nie stosującymi odczynników chemicznych Ranarex, analizatory elektryczne, absorpcja w podczerwieni i in.). Scharakteryzowano pracę i własności przyrządów automatycznych.

W 135 545.84 25 — 4,53

Lacourt A., Sommereyns Gh., Wantier G. (Département de Microchimie de l'Université Libre de Bruxelles.): **Chromatografia nieorganiczna na bibule. Zdolność rozdzielcza rozpuszczalników organicznych przy nasycaniu i wywoływaniu.** „Chromatographie inorganique sur papier. Pouvoir separa-

teur des solvants organiques saturant et développant“. Mikrochemie, t. 39, Nr 4, sierp. 52, s. 396; B5, 8 str., 5 tabl., 6 poz. bibl. — Podano nową metodę chromatograficzną oddzielania anionów i kationów na bibule; polega ona na zastosowaniu różnych rozpuszczalników organicznych do nasycania i wywoływania. Metoda, sprawdzona na 15 pierwiastkach, nadaje się do oznaczeń ilościowych w skali mikro, np. bor po oddzieleniu od Mo i Si oznaczano z błędem średnim 2,5% na 17 próbek po 10 γ ; Oznaczenia U, oddzielonego od Fe i Al dały średni błąd względny 4% (12 próbek po 50 γ).

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

VI. A Kwasy, zasady, sole.

W 136 661.53.012.7 25 — 4,53

Skinner L. C., Barchelder H. R., Katell S. Porównawcze badania kosztów w zakładach produkujących amoniak. Zastowanie gazu naturalnego lub węglowego jako źródło syntezy gazu. „Comparative cost study of ammonia plants. Using either natural gas or coal gasification as a source of synthesis gas. Industr. Engng. Chem. t. 44, Nr 10, paźdz. 52, s. 2381, A4, 5 str., 2 wykry., 8 tabl. — Zapotrzebowanie na amoniak jako ważny składnik nawozów sztucznych wzrasta niewspółmiernie szybko. Najszerzej stosowanym surowcem dla otrzymywania amoniaku jest gaz naturalny. Przeprowadzono badania nad otrzymywaniem amoniaku z węgla. Po obliczeniu kosztów inwestycyjnych i produkcyjnych stwierdzono, że w okolicach nie posiadających dogodnie rozmieszczonych źródeł gazu naturalnego produkcja amoniaku z węgla jest bardziej ekonomiczna.

VI. B Nawozy sztuczne

W 137 661.632.2.047.57:631.85 25 — 4,35

Bridger G. L., Kapusta E. C. (Iowa State College Ames, Iowa): **Szybkościowe dojrzewanie superfosfatu.** „Quick-curing of superphosphate“. Industr. Engng. Chem., t. 44, Nr 7, lip. 52, s. 1540; A4, 6,5 str., 1 rys., 4 wykry., 8 tabl., 19 poz. bibl. — Badano możliwości przyspieszenia procesu dojrzewania superfosfatu w specjalnej suszarni obrotowej z nadmuchem powietrznym lub parowym. Stwierdzono, że okres dojrzewania może być znacznie skrócony przez dodatkową obróbkę w suszarni, jeżeli do produkcji superfosfatu zastosuje się kwas siarkowy 40–60% (tzn. bardziej rozcieńczony od stosowanego zwykle kwasu). Produkt otrzymany za pomocą kwasu rozcieńczonego granuluje się lepiej od superfosfatu uzyskanego typową metodą.

W 138 631.85:661.63 25 — 4,53

Hill W. L. (Bureau of Plant Industry): **Fosfor pierwiastkowy i kwas fosforowy w przemyśle nawozowym.** „Elemental phosphorus and phosphoric acid in fertilizer industry“. Industr. Engng. Chem., t. 44, Nr 7, lip. 52, s. 1526; A4, 6 str., 5 fot., 10 tabl., 40 poz. bibl. — Zestawienie metod produkcji fosforu, kwasu fosforowego i nawozów fosforowych (zestawienie mocy pieców elektrotermicznych i ich przerobowości). Istnieje ścisła zależność przem. fosforowego od przemysłu kwasu siarkowego: w r. 1950 ponad 90% fosforanów wszelkiego rodzaju otrzymano metodami zużywającymi kwas siarkowy. Obecny deficyt siarki hamuje produkcję nawozów fosforowych. Omówiono szereg propozycji, zmierzających do częściowego wyeliminowania kwasu siarkowego z produkcji związków fosforowych.

W 139 661.632.2:631.85 25 — 4,53

Voiret E. G. (Laboratoire municipal de la Ville de Lyon): **Produkcja fosforanów alkalicznych i nawozów potasowo-fosforanowych pod kątem widzenia oszczędności lub odzyskiwania siarki.** „Fabrication des phosphates alcalins et d'engrais phosphates potassiques avec économie ou récupération de soufre“. Chimie et Ind., t. 68, Nr 2, sierp. 52, s. 191; A4, 5 str. — Brak siarki na rynku światowym jest powodem badań nad produkcją fosforanów bez stosowania kwasu siarkowego. Próby nad stapianiem fosforanów naturalnych z alkaliami (NaOH , Na_2CO_3) wykazały małą wydajność procesu. Omówiono metodę prażenia fosforanów naturalnych, siarczanu sodu i węgla (ident. do metody Leblanca produkcji wę-

Technologia Nieorganiczna

glanu sodu), a w szczególności: surowce, zastosowanie do nawozów potasowych i mieszanych. Sugestia wykorzystania ługów sulfitowych. Porównanie z metodami klasycznymi.

VI. C Woda

W 140 628.16:663.632 25 — 4,53

Pirie H.: **Ostatnie osiągnięcia w dziedzinie chlorowania wody.** „Recent chevelopments in the chlorination of water. Chem. a. Industry, Nr 21, maj 52, s. 459, A4, 3,5 str., 1 wykr., 1 tabl. W związku z dużym zużyciem przez przemysł, jak i rozszerzającym się zapotrzebowaniem w życiu codziennym obserwuje się stały postęp w dziedzinie oczyszczania wody. Opisanie urządzenia do chlorowania wody, metody analityczne stosowane dla ustalenia stopnia zanieczyszczenia, oczyszczanie wody w basenach kąpielowych, wody do picia i wody dla celów przemysłowych.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII. A Paliwa naturalne i syntetyczne

W 141 547.262.09:621.43.057.5 25 — 4,53

Porter J. C., Wiebe R. (Northern Reg. Research. Lab. Peoria, III.): **Alkohol jako środek przeciwstukowy w silnikach samochodowych.** „Alcohol as an antiknock agent in automotive engines“. Industr. Engng. Chem., t. 44, Nr 5, maj 52, s. 1098; A4, 6 str., 12 wykr., 7 tabl., 18 poz. bibl. — Badania czterech paliw (benzyny normalnej, krakowanej katalitycznie i termicznie oraz polimer- gazoliny) z dodatkiem roztworów alkoholu do różnego stężeniach (w wodzie). Wpływ na zmianę liczby oktanowej, działanie zawartości siarki i czterotylku ołowiu na dodatek alkoholu. Najszersze zastosowanie znalazł 50% roztwór alkoholu. Jego działanie tłumaczy się wysoką liczbą oktanową alkoholu oraz wysokim ciepłem parowania. (obecność wody).

VII. C. Masy plastyczne, guma.

W 142 679.574.126.132.02 25 — 4,53

Eagleton S. D., Kingsley H. E. (Monsanto Chemicals Limited): **Barwienie tłoczywa polistyrenowego.** „The colouring of polystyrene moulding material“. Brit. Plastics, t. 25, Nr 275, kw. 52, s. 120; A4, 6 str., 3 fot., 5 wykr. — Omówiono zasady barwienia tłoczywa polistyrenowych. Najbardziej rozpowszechniona metoda polega na wstępnym wymieszaniu granulki tłoczywa z barwnikiem i następnym dokładnym zabarwieniu przez wymieszanie na gorąco na walcach lub w wytłaczarce — z kolei tłoczywo ponownie granulkuje się. Ostatnio stosuje się również tzw. suche barwienie, w którym proces nadawania barwy zachodzi łącznie w procesie formowania gotowych wyrobów na wytłaczarkach czy wytryskarkach. Opisano rodzaje stosowanych barwników oraz metody badania wybarwień, włącznie z metodami spektrofotometrycznymi.

W 143 679.562.33:547.724.1.09 25 — 4,53

Reineck E. A. (The Quaker Oats Co.): **Zastosowanie furfuralu do wyrobu żywic.** „Furfural as a resin former“. Mod. Plastics, t. 29, Nr 10, czerw. 52, s. 122; A4, 3,5 str. 1 tabl., 3 poz. bibl. — Furfural znalazł w USA szerokie zastosowanie do modyfikowania różnych żywic fenolowo-formaldehadowych. Tłoczywa fenolowe, modyfikowane furfurałem, w normalnych temperaturach prasowania płyną w formach powoli, co umożliwia otrzymywanie bardzo dużych przedmiotów. W temperaturach wyższych (350–400°F) hartowanie zachodzi szybciej, niż u normalnych tłoczyw fenolowych. Omówiono dwa sposoby modyfikowania — przez mieszanie żywic i przez wspólną kondensację i podano przepisy otrzymywania tych żywic. Wymieniono również inne, mniej ważne zastosowania żywic furfuralowych (laminaty z wyłokami z trzciny cukrowej, płyty gramofonowe, plastyfikacja szelaku i poliwinylów itp.).

W 144 547.723.09:679.562 25 — 4,53

Reineck E. A.: **Alkohol furfurylowy, jako surowiec do żywic.** „Furfuryl alcohol as a resin former“. Mod. Plastics, t. 30, Nr 2, paźdz. 52, s. 127; A4, 6 str., 6 fot., 2 tabl., 11 poz. bibl. — Opisano zastosowanie żywic z alkoholu furfurylowego pod-

kreślając ich odporność na korozję, szczególnie na działanie stężonych gorących ługów. Przeprowadzono porównanie spoiw opartych na żywicach z alkoholu furfurylowego z żywicami fenolo-aldehydowymi, wykazując większą ich przydatność w urządzeniach wystawionych na działanie środków korodujących. Omówiono też zastosowanie wyrobów otrzymanych przez formowanie niskociśnieniowe tworzyw z alkoholu furfurylowego, katalizowanych kwasem i wypełnionych azbestem kwasoodpornym. Porównano z odpowiednim tworzywem fenoloformaldehadowym (Haweg 41). Dalej omówiono zalety alkoholu furfurylowego, jako surowca do roztworów impregnacyjnych, jako środka wiążącego w formie emulsji dla otulin rur pod ziemią, do otrzymywania powłok zabezpieczających i materiałów adhezyjnych.

W 145 679.574.125.1 25 — 4,53

Ali M. D., Mark H. F., Mesrobian R. B. (Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn N. Y.): **Własności pełzania polichloroku winylu plastifikowanego ciekłymi polimerami.** „Creep behavior of plasticized polyvinylchloride. Liquid polymer plasticizers“. Industr. Engng. Chem., t. 42, Nr 3, marz. 50, s. 484; A4, 4 str., 3 wykr., 4 tabl., 9 poz. bibl. — Podano sposoby otrzymywania ciekłych polimerów winylowych o dużej lepkości mających zastosowanie jako plastyfikatory do żywic winylowych. Własności tych plastyfikatorów badano za pomocą pomiarów pełzania uplastycznionych żywic pod wpływem naprężeń rozciągających. Stwierdzono na podstawie tych pomiarów wyższość otrzymanych plastyfikatorów w porównaniu z plastifikatorami handlowymi.

G 146 541.12.034:542.952.6:547.538.141 25 — 4,53

Gillham R. C.: **Wpływ ciśnienia na polimeryzację styrenu.** „The influence of pressure on the polymerization of styrene“. Trans. Faraday Soc., London, mies., t. 46, Nr 330, czerw. 50, s. 497; A5, 7 str., 2 rys., 2 wykr., 2 tab., 8 poz. bibl. — Wpływ ten badano dla przypadków polimeryzacji blokowej i perełkowej w temperaturze 100°C. Zwiększenie ciśnienia do 4000 at. w pierwszym przypadku i do 3000 at. w drugim, zwiększa szybkość polimeryzacji 14,7 razy względnie 16 razy w stosunku do szybkości polimeryzacji pod ciśnieniem normalnym. Jednocześnie wzrasta ciężar cząsteczkowy produktów.

G 147 541.183.2:546.212-13:547.458.81 25 — 4,53

Grinberg B.: **Przyczynek do badań nad sorpcją pary wodnej przez celulozę.** „Contribution à l'étude de la sorption de la vapeur d'eau par la cellulose“. Ann. Chim., Paris, dwumies., t. 6, Nr 7–8, lip.-sierp. 51, s. 489; A5, 45 str., 3 rys., 12 wykr., 18 tabl., 70 poz. bibl. — Opis oryginalnej techniki eksperymentalnej. Badania nad sorpcją celuloz hydrolizowanych. Badania nad sorpcją celuloz poddanych działaniu ultradźwięków. Wpływ niektórych warunków przygotowania celulozy (dojrzwiania, starzenia się).

VII.D Półprodukty i barwniki

W 148 1'221'199:192'479 25 — 4,53

Hader R. N., Wallace R. D., Mc Kinney R. W. (Spencer Chemical Co.): **Formaldehyd z metanolu.** „Formaldehyde from methanol“. Industr. Engng. Chem., t. 44, Nr 7, lip. 52, s. 1508; A4, 11 str., 9 fot., 2 rys., 3 wykr., 2 tab., 23 poz. bibl. — Dość szczegółowy opis (schemat, fotografie aparatury, warunki robocze) fabryki formaldehydu o produkcji 50 ton/dzień. Proces polega na katalitycznym utlenianiu par metanolu za pomocą powietrza w 600°C na kontakcie srebrnym. Jednorazowe przejście par nad kontaktem powoduje 60% przemianę metanolu. Gazowe produkty absorbują się rozcieńczonym wodnym roztworem metanolu i formaldehydu, a uzyskaną mieszaninę rozdziela przez destylację. Produkcja jest w dużej mierze zautomatyzowana, dzięki czemu załoga zmiany dziennej liczy 5 osób, nocnej — 4 osoby. Zużycie pary 2,25 kg na 1 kg formaldehydu. Omówiono kontrolę analityczną produkcji.

W 149 66.094.1:661.72.41 25 — 4,53

Anderson R. B., Feldman J., Storch H. H.: **Synteza alkoholi przez uwodornianie tlenku węgla.** „Synthesis of alcohols by hydrogenation of carbon monoxide“. Industr. Engng. Chem., t. 44, Nr 10, paźdz. 52, s. 2418, A4, 6 str., 4 rys., 1 wykr.,

Technologia Organiczna

7 tabl., 28 poz. bibl. — Procesy uwodorniania tlenku węgla do alkoholu podzielono na dwie grupy: 1) syntezy, w których alkohol jest głównym produktem, 2) odmiany procesu Fischer-Tropsch'a z zastosowaniem katalizatorów żelaznych, z którego otrzymuje się produkty zawierające węglowodory olefinowe i parafinowe, alkohole, kwasy, estry, aldehydy i ketony. W tablicach i wykresach przedstawiono graficznie wyniki doświadczeń i opisano szczegółowo przebieg omawianych procesów.

VII. F Farby i lakiery

W 150 667.622:679.574.125.1 25 — 4,53

Wormald G., Spengeman W. F. (E. I. du Pont de Nemours Co., Newark, N. J.): **Pigmenty barwne do mas plastycznych opartych na chlorku powiniły.** „Pigment colors for plasticized vinyl chloride polymers”. Industr. Engng. Chem., t. 44, Nr 5, maj 52, s. 1104; A4, 3 str., 1 rys., 2 tabl., 7 poz. bibl. — Omówiono pigmenty nieorganiczne i organiczne. Nieorganiczne wykazują wady: ciemnienie w obecności siarczaków (pigmenty ołowiowe), wpływ na degradację polimeru (żelazowe i cynkowe), zmniejszenie wartości produktu wskutek obecności katalizatorów utleniania (np. manganowych). Pigmenty siarczkowe wymagają stabilizatorów (zapach). Barwniki azowe są czułe na alkalia wymywające z nich metale. Błękit ftalocyjaninowy może być stosowany tylko w postaci krystalicznej trwałej, gdyż postać nietrwała zmienia barwę w podwyższonych temperaturach. Omówiono szereg innych barwników.

VII. H Środki lecznicze

W 151 547.831.7:576.097 25 — 4,53

Szczukina M. N., Sawickaja N. W. (Wsiesojuznyj Naucznoissledowatelskij chimiko-farmaciewticeskij institut): **O pochodnych 8-oksychinoliny i ich działaniu antybakteryjnym. I. 8-arylooksy- i 8-alkoksychinoliny.** „O proizwodnykh 8-oksinoliny i ich antibakterialnom dejstwiu. I. 8-arilooksi- i 8-alkoksichinoliny”. Z. Obszcz. Chim., Moskwa—Leningrad, mies., t. 22, lip. 52, s. 1218; B5, 6 str., 1 tab., 8 poz. bibl. — Przedłożone przez Alberta i Rubbo wyjaśnienie aktywności antybakteryjnej 8-oksychinoliny nie jest wystarczające, ponieważ jak stwierdzono, szereg związków pochodnych chinoliny, nie posiadających wolnej grupy hydroksylowej w położeniu 8 i dzięki temu niezdolnych do tworzenia kompleksów z metalami, posiada określoną aktywność antybakteryjną.

VIII. INŻYNIERIA

W 152 658.567.1:62.004.8 25 — 4,53

Soutagat B. A. **Gospodarka odpadkami w Wielkiej Brytanii.** „Waste disposal in Britain” Industr. Engng. Chem., t. 44, Nr 3, marz. 52, s. 524, A4, 6,5 str., 3 wykry., 5 tabl., 23 poz. bibl. — Prawdawstwo angielskie reguluje ze względu na bezpieczeństwo publiczne sprawę oczyszczania wód ściekowych z fabryk przed spuszczeniem do rzek. Opisano procesy oczyszczania wód z różnych zakładów: garbarni, papierni, mleczar-

ni, wytwórni konserw, hut i in. Podano syntezy urządzeń filtracyjnych i metody oczyszczania chemicznego i biologicznego.

W 153 536.24:662.987.7 25 — 4,53

Lyon R. N. (Oak Ridge Nation. Labor., Oak Ridge, Tennessee): **Współczynniki przekazywania ciepła ciekłych metali.** „Liquid metal heat-transfer coefficients”. Chem. Engng. Progr., Philadelphia, mies., t. 47, Nr 2, luty 51, s. 75; A4, 5 str., 2 fot., 4 wykry., 4 tab., 15 poz. bibl. — Ciekłe metale stanowią szczególnie cenne medium przy przenoszeniu ciepła ze względu na wysoką temp. wrzenia, dużą odporność na rozkład termiczny i wyjątkowo dużą sprawność przy przekazywaniu ciepła. Przedstawiono sposób obliczania współczynników przekazywania ciepła w przypadku ciekłych metali, połączony z koniecznością prowadzenia dodatkowych oznaczeń doświadczalnych. Wyniki prób w skali laboratoryjnej mogą być przeniesione na skalę przemysłową.

G 154 620.193.29:66.026 25 — 4,53

Bartieniew G. M. (Instytut rezinowej promyszlennosti): **Pomiar szybkości przenikania gazu przez uszczelkę z miękkiego materiału.** „Izmerenje skorosti natiekaniya gaza cherez prokladku iz miagkogo materiala”. Zawod. Lab., Moskwa, mies., t. 16, Nr 9, sierp. 50, s. 1088; B5, 3 str., 1 rys., 1 wykry., 1 tab., 5 poz. bibl. — Opracowano prostą metodę i skonstruowano urządzenie, składające się z części służącej do wypompowywania i prasy mikrometrycznej, dające możliwość pomiaru ilości gazu, przenikającego przez uszczelkę na jednostkę czasu. Ustalono pojęcie współczynnika przenikania (przenikanie kontaktowe + przenikanie objętościowe) oraz wzór, służący do jego obliczenia. Praktyczne korzyści wypływające z zastosowania opracowanej metody przy ustalaniu właściwego materiału uszczelki do uszczelnienia instalacji laboratoryjnej i technologicznej oraz obliczaniu straty gazów, względnie zanieczyszczeń gazami atmosferycznymi.

W 155 621.131.1 25 — 4,53

Beurlen O.: **Maksymalne obciążenia instalacji parowych przy najmniejszym zużyciu pary, przez właściwe wbudowanie i wyposażenie garnka kondensacyjnego.** „Produktions hochleistungen der Dampfapparaturen bei geringstem Dampfverbrauch durch richtiges Einbauen und Ausrusten der Kondensstopfe”. Seifen-Öle-Fette-Wachse, (Augsburg), dwutyg. t. 77, Nr 14, lip. 51, s. 343; A 4, 2 str., 4 rys., 1 tab., (dod. Die chem.-tech. Ind. t. 47.) Szkice garnków kondensacyjnych, zasada ich pracy i wzory na obliczenie ilości kondensatu zależnie od ciśnienia.

W 156 662.922.2 25 — 4,53

Breuil J. **Obliczanie kominów fabrycznych.** „Calcul des cheminées d'usines”. Chimie et Ind., t. 66, Nr 1, lip. 51, s. 45; A 4, 4 str., 1 rys., 5 wykry. — Podano równania i na ich podstawie sporządzone nomogramy, służące do obliczania: objętości gazów spalinowych, średnic i wysokości kominu oraz ciągu

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. 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.

33. Smirnow V. F. Izv. Akad. Nauk SSSR (fiz) 9, 661, (1945).
 34. Suchenko K. A. Izv. Akad. Nauk SSSR (fiz) 14, 590, (1950).
 35. Suchenko K. A. Zaw. Lab. 5, 757, (1936).
 36. Suchenko K. A. i Bogdanowa W. W. Zaw. Lab. 12, 253, (1946).

37. Szawrin A. M. Zaw. Lab. 15, 66, (1949).
 38. Tilley C. E., Mitchell R. L., Nockolds S. R., Wager L. R. Obserwatory 67, 98, (1947).
 39. Vance E. R. Steel 121 No 12, 92, (1947).
 40. Velmer A., Fassel, Anal. Chem. 38, 518, (1948).
 41. Wilken J. Arch. Eisenhüttenw. 12, 133, (1938—1939).

Graficzna metoda oznaczania przybliżonej zawartości toluenu we frakcji benzenowej

S. Kostorz

547. 533. 04 : 545. 8

Centralne Laboratorium Koksochemiczne

Frakcja benzenowa otrzymana w procesie przerobu benzolu surowego zawiera pewne ilości toluenu. Dla kontroli procesu i ze względu na dalsze zastosowanie produkcyjne tej frakcji pożądane jest stałe obserwowanie ile zawiera ona toluenu przynajmniej w przybliżeniu. Destylacja frakcjonowana przy użyciu odpowiednich laboratoryjnych kolumn destylacyjnych (np. system B. V.) daje wyniki dokładne, jest jednak skomplikowana, wymaga od obsługi znacznej wprawy oraz długiego czasu na wykonanie oznaczenia i dlatego jest stosunkowo mało przydatna dla bieżących potrzeb zakładu przetwórczego.

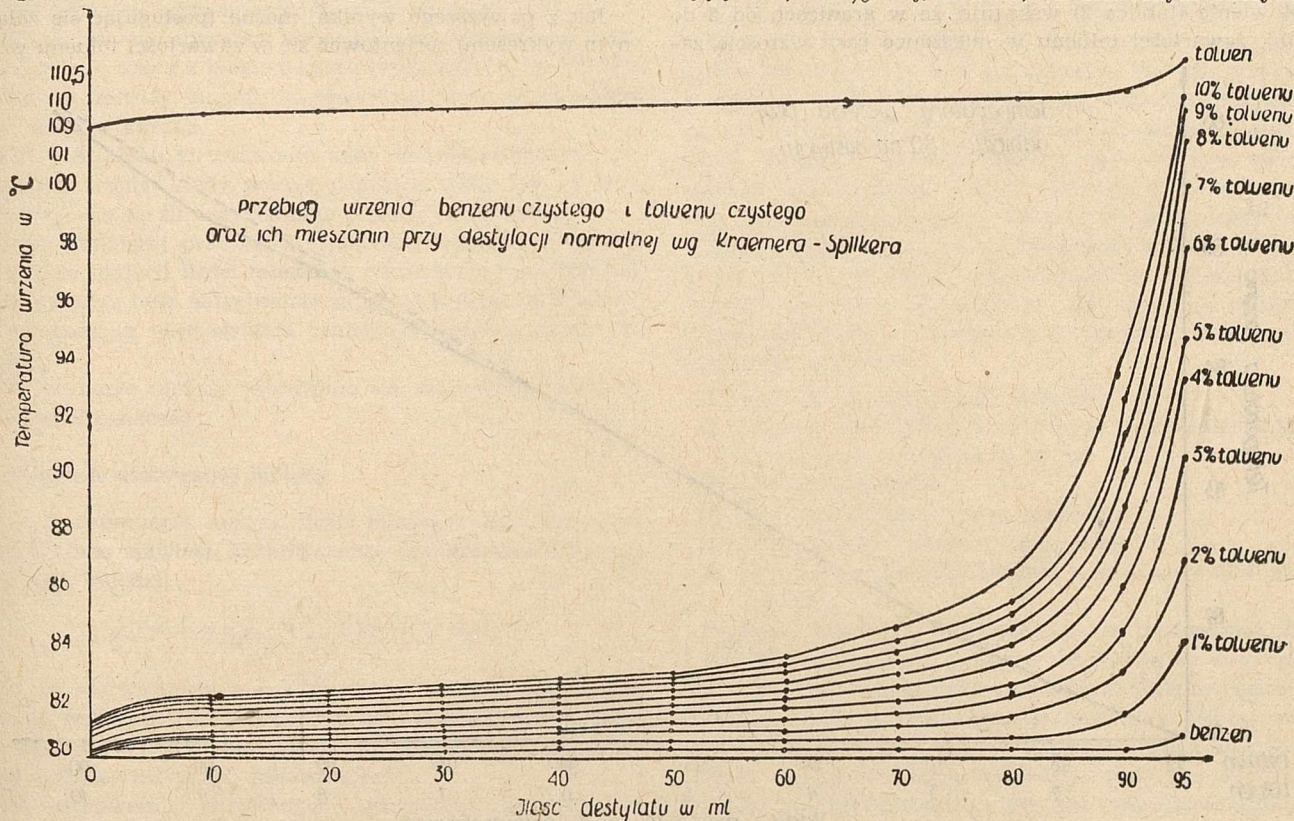
W związku z tym Centralne Laboratorium Koksochemiczne postawiło sobie zadanie znalezienia innej metody, możliwie łatwej i szybkiej, pozwalającej na sporządzanie bilansów toluenu i kontrolę jakości frakcji benzenowej z dokładnością orientacyjną wystarczającą w skali ruchowej. W tym celu, stosownie do propozycji Działu Produkcji Przetwórczej C.Z.P.Koks., sprawdzono zależność przebiegu tzw. „destylacji normalnej” frakcji benzenowej od zawartości toluenu.

W aparacie destylacyjnym według Kraemera — Spilkera wykonano destylację normalną benzenu czystego i toluenu czystego oraz sztucznie sporządzonych mieszanek obu tych

składników poczynając od próbki o zawartości 99% benzenu czystego + 1% toluenu czystego aż do próbki zawierającej 90% benzenu czystego + 10% toluenu czystego. Składy mieszanek, które mają być odpowiednikami frakcji benzenowych o rozmaitej zawartości toluenu, sporządzono w stosunku objętościowym, a do każdorazowego badania używano 100 ml próbki.

Przebieg wrzenia badanych mieszanek przedstawiono na rys. 1. Wynika z niego, że początki wrzenia poszczególnych mieszanek leżą blisko siebie, następnie jednak (w miarę postępu destylacji) występują coraz większe różnice temperatur, przy czym zależność ich od składu mieszanki (tj. od zawartości toluenu) jest niezaprzeczona. Przyrosty temperatur są wprawdzie największe pod koniec destylacji, a mianowicie przy odbieraniu 90—95% destylatu, są jednak nieregularne w tym zakresie. Z wykresu widać, że różnice temperatur dostatecznie duże, aby można je łatwo odczytać, a zarazem najbardziej równomierne i proporcjonalne do zawartości toluenu w mieszance, występują w zakresie 75—85% destylatu. Na zakres ten zwrócono przeto szczególną uwagę.

Powtórzono destylację normalną 3 mieszanek (zawierających 2,5 i 8% obj. toluenu) z dokładnym odczytaniem



Rys. 1.

Tablica 1

Skład próbeki		Tcmp. wrzenia przy odbiorze		
benzen	toluen	75 ml	80 ml	85 ml
98	2	81,2	81,4	82,1
95	5	82,6	83,1	83,9
92	8	84,2	84,9	86,1

temperatur wrzenia dla 75, 80 i 85 ml destylatu. Wyniki tych prób, podane są na rys. 2 oraz w tablicy 1.

Dane powyższe wskazują na to, że najkorzystniejszy jest pomiar temperatury wrzenia przy odbiorze 80 ml destylatu.

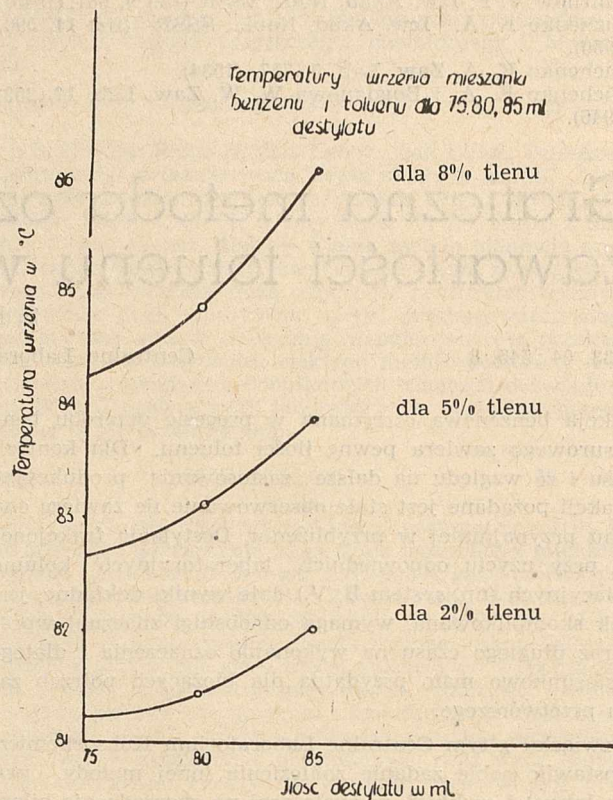
Poprzednio przekonano się w praktyce (co zresztą potwierdza wykres), że wygodniej jest odczytać temperaturę wrzenia odpowiadającą wyznaczonej ilości destylatu, niż odwrotnie określać ilość destylatu przechodzącą do pewnej ustalonej temperatury.

Tablica 2

Skład mieszanki		Temp. wrzenia przy odbiorze 80 ml destyl.	Różnica temperatur przypadająca na każdy % obj. toluenu
benzen	toluen		
99	1	81,0°C	—
98	2	81,4	0,4°C
97	3	81,9	0,5
96	4	82,5	0,6
95	5	83,1	0,6
94	6	83,7	0,6
93	7	84,2	0,5
92	8	84,8	0,6
91	9	85,3	0,5
90	10	86,0	0,7

Z tych względów wykonano nową serię prób, w której wyznaczono temperaturę wrzenia dla 10 mieszanek (zawierających od 1 do 10% obj. toluenu) przy odbiorze 80 ml destylatu. Wyniki podano graficznie na (rys. 3) oraz zestawiono w tablicy 2.

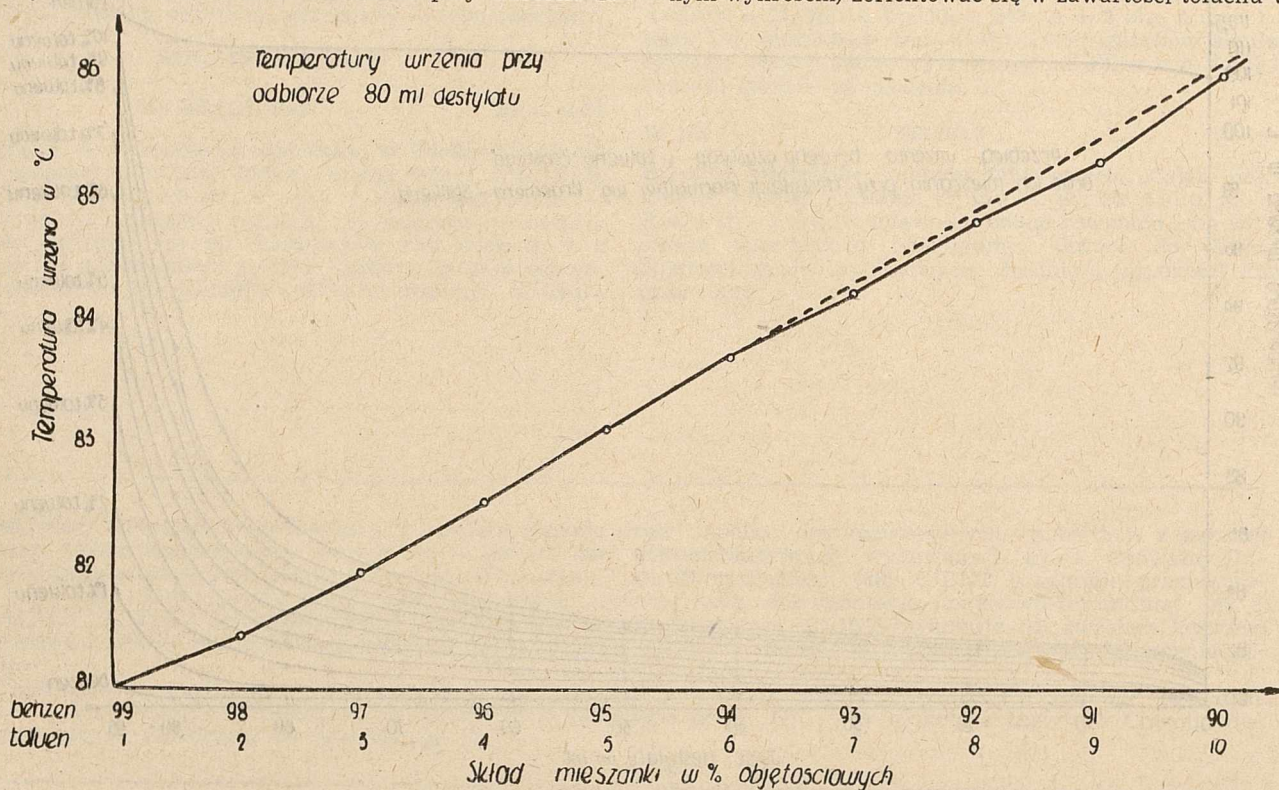
Zestawienie (tablica 2) wskazuje, że w granicach od 2 do 9% obj. zawartości toluenu w mieszance przy wzroście za-



Rys. 2.

wartości toluenu o 1% objętości temperatura wrzenia dla 80 ml destylatu wzrasta o 0,5–0,6°C. Nieco odmienne przyrosty dla wartości krańcowych nie zmieniają zasadniczo charakteru wykresu, który w dużym przybliżeniu można przyrównać do linii prostej.

Jak z powyższego wynika, można (posługując się załączonym wykresem) zorientować się w zawartości toluenu w mie-



Rys. 3.

szance przez odczytanie temperatury wrzenia odpowiadającej przejściu 80 ml destylatu podczas wykonywania destylacji normalnej. Ponieważ zaś destylacja normalna stanowi oznaczenie stałe i powszechnie wykonywane w przemyśle dla kontroli frakcji benzenowej, orientacyjne ustalenie zawartości toluenu nie będzie wymagało dodatkowych czynności ani specjalnej aparatury.

Na kilku frakcjach benzenowych otrzymanych z produkcji stwierdzono, że rozbieżności wyników otrzymanych w powyższy sposób z wynikami uzyskanymi metodą B. V. są rozmaite i dochodzą do 1,3% obj. toluenu. Jest to różnica dość znaczna, toteż w bieżącym stanie rzeczy proponowany powyżej sposób

można stosować jedynie dla orientacyjnych celów ruchomych.

Być może, że wspomniane rozbieżności wynikają z pewnych różnic składu rzeczywistych frakcji benzenowych w porównaniu ze sztucznie sporządzonymi mieszkankami benzenowo-toluenowymi. Byłoby więc pożądane, aby zakłady przetwórcze, wprowadzając u siebie stałą obserwację zawartości toluenu we frakcji benzenowej metodą graficzną, przeprowadziły szereg porównań z wynikami wg metody B. V., co pozwoli zapewne na wprowadzenie poprawek właściwych dla warunków produkcji danego zakładu i zwiększy dokładność proponowanej metody graficznej.

Otrzymano 4.I.53 r.

Oznaczanie małych ilości miedzi w roztworach wodorotlenku sodowego

H. Koneczny i E. Unisławski

Zakład Chemii Technicznej Uniw. M. Kopernika w Toruniu

546.56.04:545.83:620.19:661.322.1.048.54

Opracowano metodę oznaczania śladów Cu pozwalającą na śledzenie zjawiska korozji w wyparce wielodziałowej oraz procesu oczyszczania stopionego kaustyku w baterii mis topnych. Metoda znajduje zastosowanie w fabrykacji sody kaustycznej.

Разработан метод определения Cu, применение которого делает возможным контроль коррозионного процесса в многокорпусной выпарной установке и очистительного процесса расплавленного едкого натра в батарее огневых горшков. Метод этот применяется в производстве каустической соды.

A method of determining trace quantities of Cu, which permits the examination of corrosion phenomena in multicompartiment evaporator and of the process of purification of caustic soda in the set of melting vessels, has been worked out. The method is suitable for determinations in caustic soda manufacture.

W wyniku procesu kaustyfikacji roztworu sody za pomocą mleka wapiennego otrzymujemy tzw. słaby ług — rozcieńczony roztwór wodorotlenku sodowego, który po oczyszczeniu poddajemy zagęszczeniu w wyparce wielodziałowej, a następnie całkowitemu odwodnieniu na oddziale stacji mch.

Komory parowe aparatów wyparnych są wyposażone w rury miedziane, które z biegiem czasu (w zależności od różnych czynników, między innymi od zawartości tlenu w roztworze ługu) ulegają korozji.

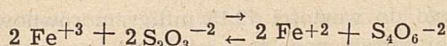
Zawartość tlenu w roztworze ługu wzrasta szczególnie intensywnie wtedy, kiedy pompy podające słaby ług na aparaty wyparne są źle uszczelnione i zasysają powietrze.

Celem niniejszej pracy było opracowanie szybkiej metody oznaczania małych ilości miedzi w roztworach ługu sodowego, aby można było natychmiast zapobiec procesowi wzrastającej korozji, a więc stratom cennego tworzywa jakim jest miedź.

Przy wyborze metody kierowano się względami prostoty i szybkości oznaczeń.

Omówienie stosowanej metody

W celu oznaczenia małych ilości miedzi w ługu sodowym wykorzystano zjawisko katalitycznego przyspieszania reakcji przez jony miedzi:



Dla zaobserwowania końca przebiegu reakcji wprowadza się jako wskaźnik rodanek amonu. W obecności jonów miedzi czerwone zabarwienie wywołane rodankiem żelazowym znika szybciej niż w ich nieobecności.

Przy zachowaniu określonych warunków wykreśla się krzywą zależności czasu przebiegu reakcji (w roztworach ługu o jednakowym stężeniu) od wzrastającej ilości miedzi.

Krzywa taka pozwala odczytać zawartość miedzi w roztworach pobranych z poszczególnych aparatów wyparnych przy uwzględnieniu czasu przebiegu reakcji.

Część doświadczalna

a. Wykreślenie krzywej wzorcowej

Mając na uwadze praktyczne zastosowanie opracowywanej metody dla ruchowej kontroli zjawiska korozji, przygotowano roztwór wodorotlenku o stężeniu zbliżonym do stężenia ługu jaki otrzymujemy na fabryce po pierwszym stopniu wyparki. Dlatego wybrano to stężenie, że w dalszych aparatach, gdzie również zachodzi zjawisko korozji, stężenie ługu sodowego jest wielokrotnością stężenia po pierwszym stopniu wyparki. Przez odpowiednie rozcieńczenie może więc każde z tych stężeń być łatwo doprowadzone do stężenia przygotowanego roztworu. Chodzi o to, aby zjawisko odbarwiania przebiegało zawsze w roztworze o jednakowym stężeniu wodorotlenku sodowego.

Przygotowano następujące roztwory:

1. roztwór wodorotlenku sodowego o stężeniu 72,15 miliagramorównoważników w 20 ml,
2. 7,761 n kwas solny,
3. 5% roztwór tiosiarczanu sodowego,
4. 2,5% roztwór rodanku żelazowego,
5. siarczan miedziowy (roztwór zawierający 10,4 γ miedzi w 1 ml).

Roztwór wzorcowy sporządzano w następujący sposób: 1 litr przygotowanego roztworu wodorotlenku sodowego zobojętniano kwasem solnym wobec fenoloftaleiny i zakwaszono dwoma ml 7,761 n kwasu solnego, dodawano 500 ml roztworu rodanku żelazowego i dopełniano do 2 l wodą destylowaną.

Dalej przygotowywano roztwory wzorcowe o różnej zawartości miedzi wlewając 200 ml zobojętnionego a następnie zakwaszonego roztworu wodorotlenku wraz z rodankiem do kolby o pojemności 250 ml i dodając: 0, 5, 10, ...

50 ml roztworu miedzi (5). Zawartość kolby uzupełniono wodą do 250 ml.

Do pomiarów pobierano po 50 ml roztworu wzorcowego. Roztwór ten wlewano do słoika o pojemności 200 ml, a drugi taki słoik napełniano czystą wodą w celu łatwiejszego uchwycenia momentu odbarwienia roztworów. Oba słoiki umieszczano na białym tle.

Pomiar przeprowadzano w ten sposób, że 10 ml 5% roztworu tiosiarczanu sodowego wlewano z pipety trzymanej w odległości 1 cm od powierzchni cieczy i skłócano ciecz jeden raz. W chwili wypływu tiosiarczanu z pipety uruchamiano stoper i mierzono czas odbarwienia się roztworu.

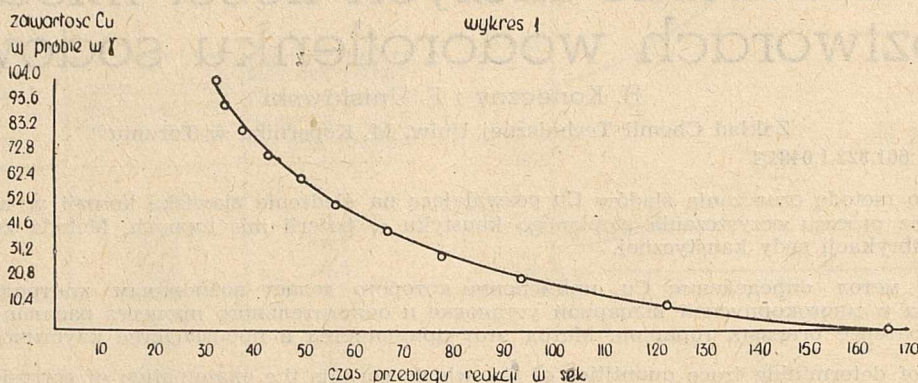
Oznaczenia prowadzono w temperaturze 20°C.

Wyniki podano w tabeli 1 i przedstawiono graficznie na wykresie 1.

Tabela 1

Ilość Cu w próbce wy- rażona w γ	Czas odbarwienia się w sek.					Średni czas odbarwienia się w sek.
	1	2	3	4	5	
0	139,0	168,3	158,0	174,6	175,8	166,9
10,4	—	—	123,6	123,0	121,2	122,9
20,8	—	—	93,6	92,4	94,5	93,5
31,2	79,5	76,7	79,1	79,5	78,2	78,6
41,6	66,5	68,2	66,0	63,3	69,4	66,8
52,0	55,4	57,8	57,1	55,3	56,1	56,4
62,4	—	50,0	49,6	48,5	49,4	49,4
72,8	41,6	42,1	42,0	44,3	43,5	42,7
83,2	37,6	38,1	39,2	35,3	38,7	37,6
93,6	32,7	34,2	33,3	34,6	37,6	34,5

Wszystko przemawia więc za tym, że przy tego rodzaju oznaczeniach porównawczych należy zachować ściśle określone

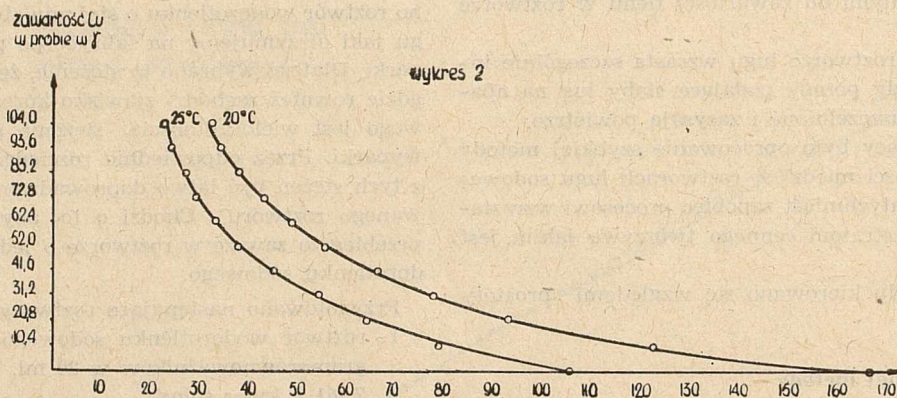


Następnie przeprowadzono taką samą serię pomiarów w temperaturze 25°C, aby się przekonać o wpływie temperatury na czas przebiegu reakcji. Gdyby różnice w czasie przebiegu reakcji w temperaturze 20° i 25° okazały się nieznaczne, można by pomiary wykonywać w temperaturze pokojowej, która zasadniczo waha się w granicach mniejszych od ±5°. Niestety jednak różnice okazały się zbyt znaczne, jak to podano na wykresie 2.

Warunki pomiarów. Warunki te w omawianym przypadku to: temperatura, stężenie jonów wodorowych, sposób mieszania i stężenie odczynników.

b. Zastosowanie praktyczne

Oznaczanie miedzi przeprowadzano przed wejściem ługu do aparatów wyparnych, po jego wyjściu z każdego aparatu



Jako krzywą wzorcową przyjęto krzywą wykreśloną na podstawie wyników otrzymanych w temperaturze 20°C (przedstawioną na wykresie 1).

Oprócz temperatury na czas reakcji wpływa również sposób skłócania roztworu, czym należy tłumaczyć różnice czasów odbarwienia się prób o tym samym stężeniu miedzi podanych w tabeli 1.

Próby przeprowadzone z roztworami o większym stężeniu jonów wodorowych wykazały, że pH ma także znaczny wpływ na czas przebiegu reakcji. Stosując czterokrotnie większe stężenie jonów wodorowych (w przypadku próby bez miedzi) zamiast średniego czasu odbarwienia 166,9 sek., uzyskano średni czas 88,6 sek.

wyparnego i każdej misy na oddziale produkcji sody kaustycznej.

W każdym przypadku doprowadzano stężenie wodorotlenku sodowego do wartości 72,15 miligramorównoważników w 20 ml. Dalej postępowano tak, jak w przypadku przygotowywania roztworów wzorcowych z tą różnicą, że nie dodawano roztworu miedzi i zobojętniano nie wobec fenoloftaleiny, lecz dodawano (określoną w próbie równoległej) ilość kwasu potrzebną do zobojętnienia wobec oranżu metylowego.

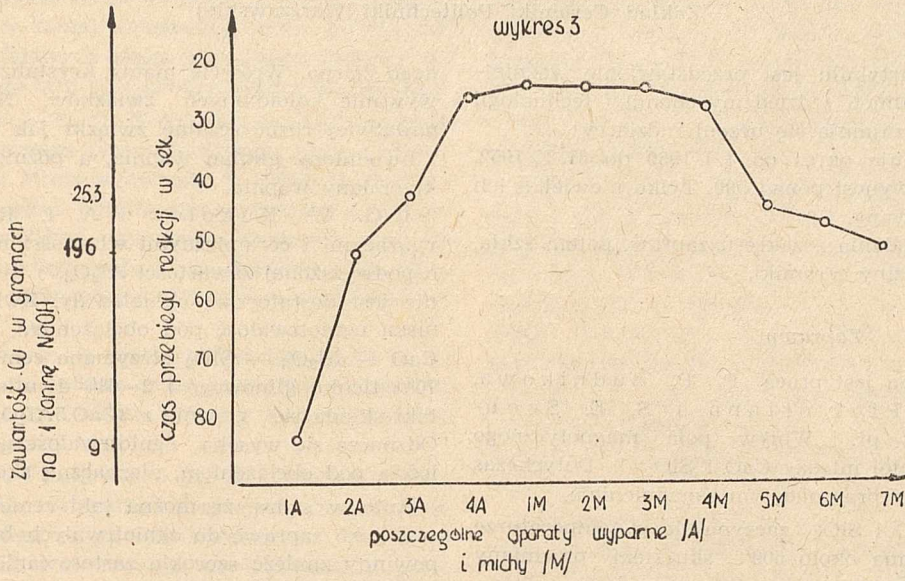
Było to konieczne ze względu na zawartość w próbach roztworów pobieranych z aparatów wyparnych i miedzi pewnych ilości sody, które pochodzą stąd, że proces kaustyfikacji nie przebiega do końca.

Ponieważ wobec fenoloftaleiny nie można zubożnić ługu zawierającego sodę, należało zastosować wyżej omówiony sposób.

Wyniki oznaczeń zestawiono w tabeli 2 i przedstawiono graficznie na wykresie 3.

Dlatego też na wykresie 3 nie odczytujemy zawartości miedzi w próbach 4A — 3M przyjmując, że ilość miedzi przekracza tu pewne maksimum.

Szybkość reakcji w próbach 1M i 3M przekracza nieznacznie szybkość reakcji w próbie 4A, chociaż tu zjawisko koro-



Dyskusja wyników

Wykres 3 ilustruje zmianę zawartości miedzi w poszczególnych aparatach wyparnych i michach. Zmiana ta odpowiada w części wznoszącej się krzywej narastaniu zjawiska korozji, w części opadającej — procesowi oczyszczania bezwodnego kaustyku, który zachodzi w michach.

Tabela 2

Nr próby	Miejsce pobranej próby	Średni czas odbarwiania w sek.	Zawartość miedzi w 1 tonie 100% ługu sodowego
1	Przed pierwszym aparatem wyparnym	166,7	0 g
2	Po pierwszym aparacie wyparnym	83,1	9 g
3	Po drugim aparacie wyparnym	51,1	19,6 g
4	Po trzecim aparacie wyparnym	41,92	25,3 g
5	Po czwartym aparacie wyparnym	25,5	Nie daje się odczytać
6	Po pierwszej misie	222,8	
7	Po drugiej misie	roztwór zabarwiony, pomiaru nie można przeprowadzić	
8	Po trzeciej misie	23,5	Nie daje się odczytać
9	Po czwartej misie	27,0	
10	Po piątej misie	44,5	22,0 g
11	Po szóstej misie	46,9	21,8 g
12	Po siódmej misie	50,9	19,6 g

Jak wynika z przebiegu krzywej wzorcowej, nie możemy już praktycznie odczytać zawartości miedzi, które odpowiadają próbom o czasie odbarwiania krótszym niż 32 sekundy.

zji nie powinno zachodzić, gdyż proces odwodnienia zachodzi w michach żeliwnych a nie miedzianych.

Zapewne zachodzą tu jeszcze na razie bliżej nie zbadane zjawiska w wyniku podgrzewania ługu sodowego do 500°C, które w ten nieznaczny sposób zaciemniają badane zagadnienie.

Począwszy od próby 4M obserwujemy zmniejszenie zawartości miedzi w badanych próbach, co jest całkowicie zgodne z procesem oczyszczania i dekantacji ługu, który zachodzi w michach od trzeciej do dziewiątej.

Opisany sposób nie jest niewątpliwie dokładną metodą analityczną, która by pozwoliła na ilościowe określenie przebiegu zjawiska korozji w aparatach wyparnych i procesowi oczyszczania w michach żeliwnych. Metoda ta może natomiast stanowić szybką ruchową kontrolę narastania zjawiska korozji, co pozwoli kierownictwu na skuteczną z nim walkę i na otrzymanie produktu o dobrej jakości, dzięki kontroli procesu oczyszczania.

Otrzymano 5.2.53 r.

Literatura

1. J. M. Korenman, Koliczestwiennyj mikrochimizeskij analiz. Moskwa 1950.
2. A. P. Jegorow, A. I. Szereszewski, I. W. Szmanienkow, Kurs technologii mineralnych wieszczestw. Moskwa 1950.
3. Te-Pan-Go, Proizvodstwo sody. Moskwa 1948.

Postępy chemii i technologii krzemianów w ZSRR

J. F. Gręski

546.284

Zakład Ceramiki Politechniki Warszawskiej

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie ważniejszych tematów i zagadnień z dziedziny chemii i technologii krzemianów, którymi zajmują się uczeni radzieccy.

Przegląd ten obejmuje okres od 1.I.1950 do 31.X.1952, przy czym ilość prac wynosi ponad 500. Tylko niewielka ich część będzie tu referowana.

Najpierw omówię badania z zakresu zapraw, potem szkła, a na koniec — z dziedziny ceramiki.

Zaprawy

1) Niezwykle ciekawa jest praca P. P. Budnikowa, O. P. Mcziedło-Pietrosiana i S. E. Szou-Szachbadagiana pt. „Wpływ pola magnetycznego na reakcje w fazie stałej między CaO i SiO₂“⁴⁾. Dotychczas nie ma prawie zupełnie prac nad tym zagadnieniem.

Reakcja między CaO i SiO₂ zaczyna się w temperaturze 500° i jest przyspieszana około 600° skutkiem przemiany beta-kwarcu w alfa-kwarc.

Przebieg reakcji badano w obszarze temperatur 300° — 1000° w obecności pola magnetycznego o natężeniu 10 000 gaussów. Próbkę stanowiła mieszanina stechiometryczna tlenku wapnia i dwutlenku krzemu w stosunku 1:1 w ilości 1 g, odsiana przez sito niemieckie Nr 100. Próbkę umieszczono w naczyniu porcelanowym o cienkich ścianach, piec — była rurka oporowa ze stopu niklu i chromu. Odległość między biegunami elektromagnesów wynosiła 16 mm. Dokładność pomiaru temperatury była ± 10°. Próbkę nagrzewano do pożądanej temperatury w ciągu 15 min., trzymano w danej temperaturze przez 2 godziny a następnie studzono w eseksykatorze.

Wyraźny wpływ pola magnetycznego na przebieg powyższej reakcji zaznacza się w temperaturze ponad 850°, np. w temperaturze 900° procent przereagowanego tlenku wapniowego wynosi: bez udziału pola magnetycznego — około 20%, z udziałem pola magnetycznego — około 60%. Według autorów przyczyną tego jest kierujące działanie pola magnetycznego, które sprzyja wytworzeniu się zarodków nowej fazy.

Praktycznym wykorzystaniem tego zjawiska będzie obniżenie temperatury reakcji między składnikami.

2) Praca W. W. Kinda „O nowej hipotezie twardnienia cementu“¹⁾ opiera się między innymi na badaniach Żurawlewa i Bajkowa, którzy zastosowali mikroskop elektronowy.

Po zarobieniu cementu wodą zachodzi przede wszystkim wnikanie wody w szczeliny wielkości mikroskopowej w minerałach cementowych oraz w ich sieć krystaliczną. Powoduje to rozpad kryształów. Tworzą się w ten sposób względnie grube odłamki kryształów nieuwodnionych.

Dalej następuje uwadnianie się tych odłamków.

Jony uwadniają się i opuszczają powierzchnię kryształu. Gdy roztwór stanie się nasycony, pozostają na kryształach. Te uwodnione cząstki tworzą większe zespoły kształtu kulek.

Proces uwadniania tych krystalicznych odłamków postępuje w głąb ziarna i zmniejsza się stopniowo skutkiem powiększenia się warstwy substancji koloidalnych wokół każ-

dego ziarna. Wreszcie mamy krystalizację i przekrystalizowanie koloidalnych związków. Najpierw krystalizują najłatwiej rozpuszczalne związki jak wodorotlenek wapnia i uwodniony glinian wapnia, a później dopiero uwodnione krzemiany wapnia.

3) G. W. Kukolew i A. I. Rojzen zajmują się związającymi i ceramicznymi własnościami cementu glinowego o podwyższonej zawartości Al₂O₃.²⁾ Zwykły cement glinowy nie jest dostatecznie ogniotrwały. Zwiększa wykazuje on niską ogniotrwałość pod obciążeniem. Przy badaniu układu CaO — Al₂O₃ — SiO₂ otrzymano cement o zawartości 60—70% tlenku glinowego i 2—6% dwutlenku krzemu. Cement taki składa się głównie z 3CaO.5Al₂O₃ oraz z CaO.Al₂O₃. Odnacza się wysoką ogniotrwałością, wyższą ogniotrwałością pod obciążeniem, nieznaczną skurczliwość itp.

Autorzy sądzą, że można taki cement z korzyścią stosować jako zaprawę do ogniotrwałych betonów. Takie betony powinny znaleźć szerokie zastosowanie zamiast zwykłych wyrobów ogniotrwałych.

4) P. P. Budnikow i O. M. Sołogubowa badali zagadnienie otrzymywania białego cementu z kaolinu i węgla wapnia.¹⁰⁾ Badania wykazały, że z kaolinu i kredy (względnie wapienia) przy 10% dodatku gipsu można otrzymać biały cement o współczynniku białości 85—87. Wzorcem białości był tu siarczan barowy, który miał współczynnik rozproszenia 96,5. Dozowanie kaolinu i kredy było takie, aby w gotowym klinkrze otrzymać związki: CaO.Al₂O₃ i 2CaO.SiO₂.

Surowce ogrzewano do temperatury 1200° i wytrzymały w tej temperaturze w ciągu pół godziny. Wypalony produkt składał się głównie z powyższych dwu związków, niewielkiej ilości anhydrytu oraz mas szklistych.

Aby otrzymać większą wytrzymałość mechaniczną takiego cementu, należy wypalony klinker zemleć z 5% dodatkiem anhydrytu.

Biały cement portlandzki ma ważne zastosowania architektoniczne.

5) W Związku Radzieckim powstają obecnie wielkie budowle komunizmu. L. S. Kogan i G. M. Ruszcziuk zajmują się technicznymi warunkami, jakimi winien odznaczać się cement stosowany do budowy wewnętrznych stref najgrubszych części tam rzecznych.⁷⁾ Autorzy wysuwają następujące główne warunki: dostateczna wytrzymałość mechaniczna, możliwie mała ilość ciepła wydzielanego podczas wiązania i twardnienia, dobra nieprzepuszczalność dla wody oraz odporność na chemiczne działanie wody. Najlepiej odpowiada tym warunkom pucolanowy cement portlandzki. Ważną rolę odgrywa tu ilość dodatku pucolanu oraz rodzaj stosowanego klinkru cementowego.

Skład klinkru cementowego:

2CaO.SiO ₂ + 3CaO.SiO ₂	— nie mniej niż 75%
3CaO.SiO ₂	— nie więcej niż 45%
3CaO.Al ₂ O ₃	— poniżej 6%

Jako pucolanę stosuje się łupki wolskie w ilości od 25 do 35%.

Podobnymi tematami zajmują się także B. A. Kubykin⁸⁾ i W. N. Jung⁹⁾.

6) Z pracą wymienioną w p. 3 wiąże się praca J. e. O. Lefa pt. „Próba zbudowania pieca do prażenia pirytu z wyłożeniem z ogniotrwałego żelazobetonu“.³⁾

Piec miał wysokość 6,1 m, a średnicę 6 m. Zamiast zwykłego wyłożenia ceramicznego i płaszcza żelaznego piec był zbudowany jako monolit żelazobetonowy z cementu ogniotrwałego. Jako zalety takiej konstrukcji autor podaje: nie zachodzi korozja metalowych części pieca, koszt budowy jest znacznie niższy a poza tym piec pracuje dłużej bez remontu.

7) I. K. Moroz i B. D. Kosienko ogłosili pracę pt. „Uszczelnianie korpusu pieca obrotowego przy stosowaniu chłodzenia wodą strefy spiekania“.⁵⁾ Sztuczne chłodzenie strefy spiekania pieca obrotowego za pomocą wody powoduje powstanie warstwy ochronnej z materiału wypalnego na ogniotrwałym wyłożeniu pieca. Skutkiem tego przedłuża się czas pracy pieca oraz można podwyższyć jego wydajność.

Chłodzenie to odbywa się przez polewanie pieca z zewnątrz wodą. Woda ta jednak może przenikać do wnętrza przez otwory na nity. Jedyną więc na to radą jest, aby płaszczyzna pieca był spawany.

8) I. M. Sidoczienko i A. M. Pietrienko podają „Nowy sposób usuwania przyczyny, powodującej tworzenie się pierścieni w piecach obrotowych“.⁶⁾ Najlepszym sposobem walki z tworzeniem się pierścieni w piecu obrotowym jest podwyższenie temperatury w tych częściach pieca, gdzie obserwuje się ich intensywne powstawanie. Z badań autorów wynika, że przyczyną tworzenia się pierścieni nie może być jedynie skład surowca (łatwa jego topliwość), względnie obecność popiołu z paliwa. Manipulacja palnikiem pieca, względnie zmiana składu surowców nie daje poważniejszych wyników.

Za najlepszy sposób uważają autorzy dodatek węgla do surowców w ilości 4%. Węgiel ten wypala się w strefie gdzie mogą powstawać pierścienie i nie tylko zapobiega ich tworzeniu lecz niszczy już wytworzone pierścienie. W ten sposób usunięto w ciągu 8 miesięcy 23 pierścienie, przy czym niektóre z nich osiągały 6 m długości i 1 m grubości.

Szkło

1) K. T. Bondariew omawia w swej pracy sposoby podwyższenia przezroczystości szkła¹³⁾. Przede wszystkim należy starać się o surowce o możliwie małej zawartości Fe_2O_3 . Autor ustalił, że przy wytapianiu szkła w warunkach utleniających 93% całkowitej zawartości związków żelaza w szkłe występuje jako Fe_2O_3 , a tylko 7% stanowią związki żelaza dwuwartościowego. O ile zaś atmosfera w piecu ma charakter redukujący, to odpowiednie wartości wynoszą 13% i 87%. Natomiast tlenek żelazawy barwi szkło znacznie silniej niż żelazowy.

Należy więc szkło wytapiać w atmosferze utleniającej. Autor stwierdził, że dla szkła o zawartości 0,10% Fe_2O_3 można osiągnąć taką samą przezroczystość, jak dla szkła o zawartości 0,06% Fe_2O_3 przez wytapianie w warunkach utleniających. Wprowadza się wtedy do zestawu dodatek np. 0,2% As_2O_3 .

2) I. I. Kitajgorodski i T. N. Kieszyszan ogłosili pracę pt. „Szkło piankowe o bardzo drobnych porach“.¹⁴⁾

Dla otrzymania szkła piankowego o jednorodnej mikrostrukturze autorzy opracowali metodę wprowadzania substancji wydzielających gazy do zestawu w postaci roztworu względnie wodnej zawiesiny otrzymanej przez mielenie na mokro szkła i substancji spieniającej.

Stosowano roztwór sody, przy czym zawartość sody, liczona na wysuszony proszek, wynosiła 5–6%. Poza tym używana była wodna zawiesina koksu i kredy. Mielenie na mokro proszku szklanego powoduje powstanie na jego powierzchni warstewki żelu krzemionkowego, który jest dobrym adsorbentem dla substancji spieniającej. W przypadku zestawów z zawiesinami koksu i kredy otrzymuje się stabilizację tych zawiesin z powodu częściowego wyługowania szkła w procesie mielenia na mokro.

Temperatura procesu dla produkcji tego szkła piankowego wynosiła 700–775°.

Szkło piankowe otrzymane drogą mielenia na mokro wykazuje następujące charakterystyczne cechy: najmniejsza średnica por wynosi 3,5–7,5 mikrona; ciężar objętościowy od 0,33 do 0,70 g/cm³; rodzaj por: przy użyciu sody — pory zamknięte, przy stosowaniu koksu — część por otwartych, część zamkniętych, przy dodatku kredy — wszystkie otwarte; wytrzymałość na ściskanie od 100 do 130 Kg/cm².

3) S. Ja. Raf zajął się zagadnieniem otrzymywania szkła przy zastąpieniu deficytowej sody¹⁵⁾ przez chlorek sodowy. Autor podaje tu 2 sposoby pracy z chlorkiem sodowym:

a) Niewielki dodatek w ilości 1–1,5% do zestawu zawierającego sodę. W atmosferze utleniającej pieca powstaje chlor i tworzy się lotny FeCl_3 , co poprawia optyczne własności szkła.

b) Jeżeli zastąpimy częściowo lub całkowicie sodę przez chlorek sodowy itp., jak stwierdził autor, ułatwienie się NaCl z pieca jest niewielkie. Autor zastrzega się jednak, że metoda ta nie jest jeszcze dobrze opracowana na skalę przemysłową.

4) S. M. Kluszyński opublikował bardzo ciekawą pracę pt. „Wanna szklarska bez regeneratora“.¹⁶⁾ Stosuje się palniki wysokiego ciśnienia (1,5 atm.), przy czym spalanie jest beztleniowe wewnątrz odpowiedniej masy ogniotrwałej. Używany gaz jest wysokokaloryczny. Aby doprowadzić dostateczną ilość powietrza, stosowano dodatkowe otwory w piecu za wentylatorami. Masa przyspieszająca spalanie znajduje się w wylocie palnika.

Tego rodzaju wanna posiada cały szereg zalet: całkowite spalanie gazów, brak zmian temperatury, mniejsze niszczenie ścian wanny, stały ciąg w piecu, możliwość obserwacji wnętrza pieca w okresie nagrzewania itp. Wady tego urządzenia są następujące: szybkie niszczenie masy porowatej w palniku, ogromny hałas palników podczas pracy.

Dla wykorzystania ciepła gazów odlotowych autor proponuje zastosowanie kotła parowego odpowiedniej konstrukcji.

5) Nowe prace o włóknie szklanym zostały także ogłoszone. A. F. Zak i Ju. P. Mańko piszą „O wytrzymałości szklanych nici“.¹⁷⁾ Wytrzymałość włókna szklanego o średnicy 5–7 mikronów wynosi 200–240 Kg/mm². Włókno to jest mocniejsze od włókien organicznych. W formie nici jednakże wytrzymałość ta spada do 55–60% wytrzymałości elementarnego włókna. Stosując specjalny smar można tę wytrzymałość podnieść do 70–75%. Wytrzymałość nici przy przeróbce tekstylnej mało się zmienia.

6) W. Je. Szejko omawia tekstylną przeróbkę nici szklanych¹⁸⁾. Z elementarnych włókien szklanych skręca się nici, które przerabia się następnie na maszynach tkackich. Zwykle stosuje się maszyny używane do produkcji tkanin jedwabnych. Nici takie posiadają niską zdolność wydłużania się przy rozciąganiu. Nie ma prawie różnicy w tkaniu w porównaniu z innymi włóknami.

Tkaniny szklane mają dotychczas zastosowanie wyłącznie jako tkaniny techniczne.

Tkaniny grubości 0,3 mm i 0,06 mm można produkować na zwykłych warsztatach tkackich. Bardzo cienkie tkaniny (grubość poniżej 0,04 mm) trudno tkąć nawet na warsztatach przystosowanych do tkanin jedwabnych. Trzeba budować w tym celu specjalne maszyny tkackie.

7) I. D. Tykaczynski i A. N. Afanasjew ogłosili pracę pt. „Szybka metoda oznaczania wilgoci w surowcach i zestawie szklarskim za pomocą termicznej analizy różnicowej“.¹¹⁾ Oznaczenie wilgoci tą metodą odbywa się 4–5 razy prędzej niż w zwykły sposób. Dokładność oznaczeń jest taka sama jak przy zwykłej metodzie. Praca zawiera opis uproszczonej metody, która może być stosowana w laboratorium fabrycznym.

8) Je. P. Danilczienko i A. G. Riepa opisali nową, ciekawą metodę ilościowego oznaczania szybkości rozpuszczania się piasku w procesie tworzenia się szkła.¹²⁾ Pod mikroskopem obserwuje się cienką błonkę szkła, zaczerpniętą z pieca za pomocą uszka platynowego. Zniknięcie ziarn piasku z pola widzenia może służyć, przy zachowaniu zawsze tych samych warunków, jako miara końca procesu. Stwierdzono następujące fakty:

a) Rozpuszczanie ziarn piasku zachodzi szybko na początku procesu topienia. Ostatnie małe resztki piasku rozpuszczają się bardzo powoli.

b) Nierozpuszczone małe ziarenka piasku są bardzo drobne i trudno je dostrzec pod mikroskopem.

c) Piasek dodany do pieca po ukończeniu procesu tworzenia się szkła już praktycznie nie może się rozpuścić.

Ceramika

1) N. A. Toropow i F. Ja. Gałachow „Nowe dane o układzie $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ “.^{19, 20)} Praca ta dotyczy podstawowego dla ceramiki układu. Pierwsze badania nad nim przeprowadzili Shepherd i G. A. Rankin w latach 1909–1915 i stwierdzili, że w układzie tym istnieje związek zwany mulitem $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ topiący się bez rozkładu.

N. L. Bowen i J. W. Greig w r. 1935 ustalili dotychczasową postać układu, przy czym stwierdzili, że mulit posiada niewłaściwy punkt topnienia, tzn. topi się z jednoczesnym rozkładem.

Toropow i Gałachow twierdzą, że Bowen i Greig nie uwzględnili w swych pracach stosunkowo wysokiej prężności pary SiO_2 w temperaturze 1800° . Aby zapobiec ulatnianiu się SiO_2 , autorzy pokrywali badane próbki cienką ochronną warstwą metalicznego wolframu. Bez powłoczki strata SiO_2 w temperaturze 1890° w ciągu 13 minut była tak duża, że zawartość SiO_2 w próbce spadała z 28,53% na 24,30%.

Mulit jest więc związkiem o punkcie topnienia 1870° .

2) Uczeń radziecki stosując coraz częściej mikroskop elektronowy do badań ceramicznych. W. S. Fadijewa i M. Je. Jakowlewa badały matowe szkliva cyrkonowe za pomocą tego przyrządu.²¹⁾ Autorki stwierdziły istnienie w tym szkliwie związku $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$. Są one zdania, że badanie za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego, promieni rentgenowskich i mikroskopu elektronowego może rzucić światło na usunięcie wad szkliva oraz ustalić odpowiedni sposób jego wypalania.

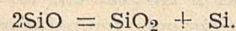
P. P. Budnikow i W. S. Fadijewa zastosowali mikroskop elektronowy do badań czerepu mulitowego.²²⁾

3) N. E. Filonienko i L. A. Borowkowa podają ważną metodę badania materiałów ceramicznych

w pracy pt. „Badanie elektrokorundu w świetle odbitym“.²³⁾ Wykonanie przezroczystych szlifów z kruchych wyrobów ceramicznych jest bardzo trudne. Łatwiej natomiast można wykonać szlif do badania w świetle odbitym. Autorki zbadaly w ten sposób (przy powiększeniu 150 razy) elektrokorund. Ustaliły jego skład jakościowy i ilościowy, oraz zidentyfikowały nieprzezroczyste minerały i stopy wchodzące w skład masy elektrokorundu.

Podobną pracę o badaniu zasadowych materiałów ogniotrwałych i surowców węglanowych ogłosił A. T. Klejnberg.²⁴⁾

4) Szereg prac P. W. Gelda ze współpracownikami traktuje o występowaniu i własnościach tlenku krzemu SiO .^{25–28)} Przeprowadzone badania chemiczne, krystalograficzne i rentgenowskie żużli z pieców do wytapiania żelaza wykazały, że żużle, otrzymane w warunkach silnie redukujących, można traktować jako układy, zawierające oprócz SiO_2 także dość znaczne ilości SiO . Przez szybkie ochłodzenie pary SiO została się i nabiera struktury podobnej do szkła. Stwierdzono także istnienie ciekłej fazy zawierającej 85% SiO . Przypuszcza się, że redukcja SiO_2 do wolnego krzemu zachodzi przez pośrednie stadium SiO , jak również że utlenianie krzemu i jego stopów tlenem zachodzi z pośrednim powstawaniem SiO . Istnieje również pogląd, że przy ochładzaniu SiO następuje jego rozkład według równania:



5) W. Mirolubow zajmuje się w swej pracy termicznym odwadnianiem i suszeniem glin wzbogaconych za pomocą szlamowania.³³⁾ Szlam gliny wprowadza się do komory i rozpryskuje w niej za pomocą wirującej tarczy. Otrzymany pył zbiera się w komorze oraz filtrze workowym.

6) I. I. Palejew zajmuje się zagadnieniem suszenia wyrobów ceramicznych za pomocą promieni podczerwonych.³⁴⁾ Jest to artykuł dyskusyjny na temat tej metody suszenia. Autor przeprowadza rozważania na temat współczynników absorpcji rozmaitych wyrobów ceramicznych.

7) M. M. Naumow ogłosił pracę pt. „Wypalanie cegły za pomocą paliwa dodawanego do surowca podczas formowania“.³⁵⁾ Można wypalać cegłę dodając węgiel brunatny wprost do masy w ilości 350 kg/1000 szt. cegieł. Zmniejsza się w ten sposób także skurczliwość cegieł podczas wysychania. Proces wypalania zachodzi prędzej, ponieważ węgiel w cegle ulega silnemu podgrzaniu.

8) M. S. Garkowski zajmuje się problemem wykorzystania ciepła gazów odlotowych z pieców periodycznych.³⁶⁾ Największa strata ciepła w piecach periodycznych jest spowodowana ciepłem uniesionym w gazach odlotowych, które dość często mają temperaturę $1100\text{--}1200^\circ$, co stanowi 70% wszystkich strat.

Autor proponuje następujące sposoby wykorzystania tego ciepła:

a) Ciepło nagromadzone w gorących wyrobach zużyć do suszenia gliny na panwiach względnie w innych aparatach do suszenia.

b) Złożyć rekuperatory i podgrzewać w nich powietrze do suszenia surowca. Przede wszystkim należy tu wykorzystać ciepło gazów z okresu palenia w piecu.

9) A. A. Litwakowski omawia w swej pracy cyrkonowomulitowe wyroby ogniotrwałe.³⁷⁾ Wprowadzenie dwutlenku cyrkonu do wyrobów mulitowych zmniejsza ilość braków, poprawia ich strukturę i powiększa odporność na nagłe zmiany temperatury. Dodatek ZrO_2 wynosił 7,7%. Wyroby takie nadają się szczególnie do budowy wanien szklarskich.

10) D. N. Połubojarinow i R. M. Zajonc zajęli się badaniem podstawowych czynników wpływających na produkcję wyrobów ceramicznych sposobem prasowania na gorąco.³⁸⁾

Prasowanie wyrobów, przede wszystkim zwykłych cegieł, z masy doprowadzonej do stanu plastyczności przez odpowiednie ogrzanie, jest zagadnieniem bardzo aktualnym. Przy tej metodzie znika cały szereg czynności stosowanych przy zwykłym sposobie produkcji.

Autorzy nagrzewali badaną sproszkowaną glinę wraz z dodatkami do temp. 950—1050°. Temperatura masy może być o 25° wyższa, niższa od ustalonej być nie może. Dla otrzymania cegły o ciężarze objętościowym 1,7—1,9 g/cm³ potrzebne jest ciśnienie 100—200 at., czasem nawet 400 at. Prasowanie to odbywa się w ogrzewanych formach.

Wadą tej metody jest wysoki koszt materiału form dostosowanego do wytrzymywania tak ciężkich warunków pracy.

11) P. N. Szwa c z i n s k i i ogłosił pracę pt. „Odlewanie wyrobów porcelanowych i fajansowych pod ciśnieniem.“³⁹⁾ Odlewanie wyrobów pod ciśnieniem posiada cały szereg zalet:

a) Automatyzacja odlewania oraz wylewania nadmiaru szlamu przy produkcji umywalk, garnków, zbiorników itp. wyrobów z fajansu i porcelany.

b) Możliwość dołączenia kilku aparatów do odlewania (po 130 szt. form na 1 aparat) do tego samego przewodu od pompy dostarczającej szlam.

c) Znaczne zmniejszenie pracy ręcznej przy nalewaniu i wylewaniu szlamu.

d) Duża jednorodność wyrobów.

e) Łatwość produkowania tym sposobem dużych wyrobów.

12) L. A. Szwarzman, O. A. Pieczieniew i P. L. Gruzin ogłosili ciekawą pracę pt. „Zastosowania radioaktywnych wskaźników do badania zjawiska dyfuzji w materiałach ogniotrwałych“.²⁹⁾ Według badań D. N. Połubojarinowa z 1940 r. 60—65% wszystkich zniszczeń materiałów ogniotrwałych pochodzi z działania chemicznego i mechanicznego żużli.

Autorzy badali przenikanie stałych związków żelaza w głąb materiału ogniotrwałego. Do żelaznej zendry dodawali, starannie mieszając, Fe₂O₃ zawierający promieniotwórczy izotop ⁵⁹₂₆Fe. Okres półtrwania tego izotopu wynosi 44 dni. Badany materiał ogniotrwały ogrzewano z powyższą mieszaniną tlenków, ścierano warstwę materiału ogniotrwałego po ukończonym ogrzewaniu i badano jej radioaktywność. Grubość ścieranej warstewki mierzono mikrometrem.

W wyniku stwierdzono:

a) Przebieg wnikania tlenków żelaza do materiału ogniotrwałego daje się przestawić przez zwykłe równanie dyfuzji; zależność współczynnika dyfuzji od temperatury ma charakter wykładniczy.

b) Dokonano pomiarów współczynnika dyfuzji dla cegieł magnezytowych, chromomagnezytowych i krzemionkowych. Stwierdzono np. znacznie szybszy wzrost dyfuzji tlenków żelaza dla wyrobów magnezytowych w porównaniu z chromomagnezytowymi.

13) D. A. Wit a l opisuje w swojej pracy metodę mikroanalizy termicznej różnicowej.³⁰⁾ Ta dziś coraz bardziej rozpowszechniająca się metoda badania wymaga w zwykłym wykonaniu 3—6 g substancji. Biorąc odpowiednio małe tygielki można tę ilość obniżyć do 1 g, a nawet do 0,4 g. Autor zamieszcza rysunek takiego tygielka.

14) L. G. Bier g i I. S. R a s s o n s k a j a opracowali metodę badania za pomocą termicznej analizy różni-

cowej pod zwiększonym ciśnieniem.³¹⁾ Badanie za pomocą tej metody daje największy efekt z takimi ciałami, które rozkładają się podczas ogrzewania z wydzieleniem gazowych produktów. Oznaczono tą drogą np. rozkład wodorotlenku magnezowego i wapniowego:

Mg(OH)₂ — 5,8 atm. — 400°; 15,1 atm. — 422°.

Ca(OH)₂ — 1 atm. — 520°; 4,1 atm. — 570°.

15) N. W. S o ł o m i n ogłosił pracę pt. „Badanie odkształcenia wyrobów ogniotrwałych pod obciążeniem oraz ich efektywnej lepkości w temperaturach do 2800°.“³²⁾ Elementem grzejnym jest tygiel ze sztucznego grafitu. Stemple, między którymi znajduje się próbka, także wykonane są z grafitu. Moc pieca jest 44 KW. Czas nagrzewania do temperatury 2800° wynosi zaledwie 2 godziny.

16) Na zakończenie streszczę pracę W. G. B a j s o g o ł o w a pt. „Środki dla zabezpieczenia przed pyłem w fabrykach wyrobów ogniotrwałych“.⁴⁰⁾ W wielu fabrykach ceramicznych mamy dużo pyłu, zwłaszcza w fabrykach wyrobów ogniotrwałych krzemionkowych.

W roku 1951 wydane zostały w ZSRR normy przemysłowe podające maksymalne stężenie pyłu w powietrzu dla fabryk wyrobów szamotowych, krzemionkowych i magnezytowych.

Autor wykazuje, że stosowanie jednego tylko sposobu odpylania nie prowadzi do usunięcia pyłu, w tym stopniu, jak tego wymagają przepisy bezpieczeństwa pracy. Trzeba więc stosować jednocześnie kilka metod:

a) Nawilżanie surowców,

b) Hermatyczne zamknięcie aparatów do mielenia oraz urządzeń transportowych,

c) Ustawienie wentylatorów dla usuwania pyłu w odpowiednich miejscach.

d) Systematyczne sprzątanie i oczyszczanie pomieszczeń.

L i t e r a t u r a

- Kind W. W., Cement 18, nr 2, 4 (1952)
- Kukolew G. W. i Rojzen A. I., Ž. Prikl. Chim. 25, 474 (1952)
- Lef Je. O., Stroit. Prom. 30, nr 2, 16 (1952)
- Budnikow P. P., Mcziedło - Pietrosian O. P. i Szouschabadagian S. E., Dokł. Akad. Nauk 70, 285 (1950)
- Moroz I. K. i Kosienko B. D., Cement 18, nr 2, 10 (1952)
- Sidoczienko I. M. i Pietrienko A. M., Cement 18, nr 4, 19 (1952)
- Kogan Ł. S. i Ruszcziuk G. M., Cement 18, nr 4, 3 (1952)
- Kubykin B. A., Izw. Akad. Nauk, Otdiel. Tiechn. Nauk 1952, 1252
- Jung W. N., Izw. Akad. Nauk, Otdiel. Tiech. Nauk 1952, 1258
- Budnikow P. P. i Sołogubowa O. M., Dokł. Akad. Nauk 85, 1127 (1952)
- Tykaczinski I. D. i Afanasjew A. N., Stieкло i Kier. 9, nr 3, 6 (1952)
- Danilczienko Je. P. i Riepa A. G., Stieкло i Kier. 7, nr 8, 10 (1950)
- Bondariew K. T., Stieкло i Kier. 9, nr 5, 3 (1952)
- Kitajgorodskij I. I. i Kieszyszan T. N., Dokł. Akad. Nauk 82, 619 (1952)
- Raf S. Ja., Stieкло i Kier. 9, nr 8, 7 (1952)
- Kłuszyn S. M., Stieкло i Kier. 8, nr 3, 12 (1951)
- Zak A. F. i Mańko Ju. P., Legk. Prom. 12, nr 1, 32 (1952)
- Szejko W. Je., Legk. Prom. 12, nr 1, 30 (1952)
- Toropow N. A. i Gałachow F. Ja., Dokł. Akad. Nauk 78, 299 (1951)
- Nadachowski F., Szkło i Ceram. 3, 40 (1952)
- Fadiejewa W. S. i Jakowlewa M. Je., Dokł. Akad. Nauk 81, 667 (1951)
- Budnikow P. P. i Fadiejewa W. S., Ognioup. 17, 228 (1952)
- Filonienko F. E. i Borowkowa Ł. A., Ognioup. 17, 124 (1952)
- Klejnberg A. T., Ognioup. 16, 76 (1951)

25. Geld P. W., Chołodow A. I. i Bujnow N. N., Dokl. Akad. Nauk **70**, 679 (1950)
26. Geld P. W. i Jesin O. A., Z. Prikl. Chim. **23**, 1200 (1952)
27. Geld P. W. i Popiel S. I., Z. Prikl. Chim. **25**, 465 (1952)
28. Geld P. W., Popiel S. I. i Nikitin Ju. P., Z. Prikl. Chim. **25**, 592 (1952)
29. Szwarcman L. A., Pieczieniew O. A. i Gruzin P. L. Ognioup. **17**, 465 (1952)
30. Wital D. A., Izv. Akad. Nauk Ser. Geol. **1952**, 122
31. Berg L. G. i Rassonskaja I. S., Dokl. Akad. Nauk **81**, 855 (1951)
32. Sołomin N. W., Ognioup. **15**, 183 (1950)
33. Mirolubow W., Stiekló i Kier. **9**, nr 2, 16 (1952)
34. Palejew I. I., Stiekló i Kier. **7**, nr 3, 18 (1950)
35. Naumow M. M., Stiekló i Kier. **9**, nr 8, 13 (1952)
36. Garkowski M. S., Stiekló i Kier. **9**, nr 2, 16 (1952)
37. Litwakowski A. A., Stiekló i Kier. **7**, nr 9, 6 (1950)
38. Połubojarinow D. N. i Zajonc R. M., Stiekló i Kier. **9**, nr 9, 16 (1952)
39. Szwaczinski P. N., Stiekló i Kier. **8**, nr 7, 19 (1951)
40. Bajsołow W. G., Ognioup. **16**, 497 (1951)

Otrzymywanie kwasu β -naftaleno-sulfonowego

66.094.56:668.743.34

R. Sierbin

Stosowana obecnie metoda produkcji kwasu β -naftaleno-sulfonowego odznacza się słabym współczynnikiem wykorzystania kwasu siarkowego. Poza tym produkt końcowy zawiera zazwyczaj 12–18% α izomeru. Wprowadzenie do przemysłu opracowanego przez Spryskova sposobu sulfonowania naftalenu pod ciśnieniem 2 at umożliwi lepsze wykorzystanie kwasu siarkowego przy jednoczesnym obniżeniu zawartości α -kwasu do 6%.

Применяемый в настоящее время производственный метод по получению β -нафталинсульфокислоты отличается небольшим коэффициентом использования H_2SO_4 . Конечный продукт содержит при этом от 12 до 18% α -изомера. Применением разработанного Спрысковым промышленного метода сульфирования нафталина при давлении 2 атмосфер можно будет лучше использовать серную кислоту и одновременно снизить содержание α -кислоты до 6%.

The coefficient of utilization of sulphuric acid in the presently applied industrial process of manufacture of β -naphthalene sulphonic acid is not satisfactory. Besides, the end product contains usually 12–18% of α isomer. Better utilization of sulphuric acid as well as reduction of α -acid content to about 6% can be obtained by introducing into the industry the method of naphthalene sulphonation under the pressure of 2 at worked out by Spryskow.

W praktyce przemysłu chemicznego — ściślej zaś w przemyśle półproduktów i barwników — często spotyka się proces sulfonowania naftalenu. Proces ten stosowany dla otrzymywania całego szeregu sulfokwasów pochodnych naftalenu, które posiadają olbrzymie znaczenie w tej dziedzinie przemysłu, stosuje się jednak najczęściej na skalę przemysłową w produkcji β -sulfokwasu, z którego drogą dalszych przemian chemicznych otrzymujemy jeden z podstawowych półproduktów β -naftol. Ostatnio opublikowane prace poświęcone reakcji monosulfonowania naftalenu pozwalają przypuszczać, że dotychczas stosowany proces zostanie już w niedługim czasie zastąpiony przez nową metodę produkcyjną umożliwiającą zwiększenie wydajności oraz pełniejsze wykorzystanie kwasu siarkowego.

Przeglądając publikacje o znaczeniu już tylko historycznym dowiadujemy się, że w r. 1819 Brand (1) działając na naftalen kwasem siarkowym zaobserwował powstawanie nowego związku chemicznego. Już w r. 1826 M. Faraday (2) otrzymał α i β -kwas naftaleno-sulfonowe; dopiero jednak w r. 1868 Merz (3) wydzielił je w stanie czystym.

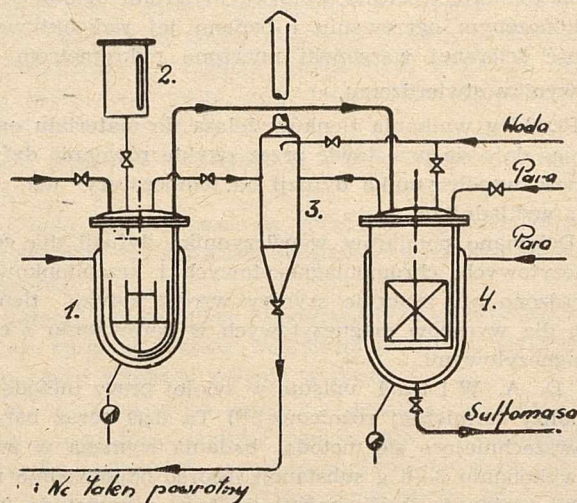
Z prac późniejszych poświęconych głównie znalezieniu korzystnych warunków dla przeprowadzenia sulfonacji w skali fabrycznej, należy wymienić badania Euwesa oraz Witta. Euwes (4) sprawdza wpływ temperatury na stosunek ilościowy obu izomerów (α i β kwasów naftaleno-sulfonowych) w mieszaninie poreakcyjnej. O. Witt (5) bada oddziaływanie czynnika czasu i nadmiaru środka sulfonującego. Charakterystyczny uzyskany przez niego w produkcie końcowym stosunek α i β izomerów wynosi 15 : 85.

Podsumowując, a zarazem w pewnym stopniu upraszczając wyniki wspomnianych prac możemy stwierdzić, że głównym czynnikiem decydującym o ilości utworzonego α lub β izomeru są warunki termiczne. Jeżeli przy wysokiej temperaturze sulfonowania otrzymujemy produkt złożony w głównej mierze z β -kwasu, to wraz z jej obniżeniem stale wzrasta zawartość α -izomeru (głównego produktu uboczne-

go) osiągając w końcu 85% całości utworzonych sulfokwasów w masie poreakcyjnej. Spostrzeżenie to stało się podstawą dla opracowania procesu produkcyjnego stosowanego i dzisiaj — często w formie ulepszonej.

Różne metody fabrykacji β -kwasu różnią się między sobą stosunkiem (wagowym) użytych do reakcji surowców oraz czasem trwania szarży. Wspólną cechą tych procesów jest utrzymywanie wysokiej temperatury i związane z tym unikanie monohydratu jako środka sulfonującego. Różnorodność przepisów produkcyjnych jest potwierdzeniem niedostatecznego poznania omawianego procesu.

Typowa współczesna instalacja produkcyjna β -kwasu przedstawiona jest na załączonym schemacie (rys. 1). Przebieg technologiczny procesu jest następujący.



Rys. 1. — Schemat instalacji do sulfonowania naftalenu sposobem stosowanym obecnie w przemyśle, z późniejszą hydrolizą sulfomasy, 1 — sulfonator, 2 — miernik H_2SO_4 , 3 — sublimator, 4 — hydrolizator.

T a b l i c a 1

Otrzymywanie kwasu β -naftaleno-sulfonowego w Rubieżańskiej Fabryce Chemicznej (1934 - 35 r.) (6)

Zestawienie wyników analitycznej kontroli procesu

Skład mieszaniny reakcyjnej	Po dodaniu kwasu	Po upływie 1 godziny sulfonowania	Po 2 godzinach sulfonowania	Po 3 godzinach sulfonowania	Po ochłodzeniu	Po 1 godzinie hydrolizy	Po 2 godzinach hydrolizy	Po 3 godzinach hydrolizy
	szarża Nr 196							
	w procentach							
Ogólna kwasowość	29,60	28,22	28,40	27,66	28,43	28,63	—	29,55
Wolny kwas siarkowy	15,41	10,63	10,50	9,93	11,09	12,20	—	13,35
Kwas β -naftaleno-sulfonowy	43,12	64,58	65,39	62,17	57,58	57,52	—	55,71
α kwas + 1,6 dwusulfokwasy	19,64	11,5	11,48	11,84	—	10,74	—	7,22
2,6+2,7 dwusulfokwasy	0	0	0	0,85	0,98	1,05	—	4,07
Wolny naftalen	4,5	—	2,9	2,1	2,1	2,60	—	2,80
Części nierozp. w wodzie	0,3	—	0,7	1,3	1,2	1,10	—	1,20
Temperatura $^{\circ}\text{C}$	160	164	163	160	145	153	151	149
Stosunek β -kwasu	2,24	5,54	5,68	5,26	5,55	5,35	—	7,72

Stopiony naftalen podaje się do sulfonatora z płaszczem parowym. Wskutek ogrzewania temperatura odmierzzonego naftalenu wzrasta do 165°C i w tym momencie nie zmieniając warunków termicznych rozpoczyna się dodawanie poprzednio przygotowanego H_2SO_4 (92—96%). Z chwilą ukończenia tej czynności, która trwa około godziny, zawartość sulfonatora przetrzymuje się w tych samych warunkach dalsze dwie godziny, po czym gotową sulfomasę przetłacza się do hydrolizera. Niekiedy podaje się mieszaninę reakcyjną po usunięciu wolnego naftalenu wprost do neutralizacji.

Hydroliza ma za zadanie zwiększenie wydajności przez regenerację naftalenu z α -kwasu, a także polepszenie jakości β -naftolu przez zmniejszenie zawartego w nim izomeru α -naftolu. Operację przeprowadza się przedmuchując rozcieńczoną nieco sulfomasę parą w temperaturze $140\text{--}145^{\circ}\text{C}$. Wydzielające się pary naftalenu wraz z parą wodną odprowadzane są do sublimatora zraszanego zimną wodą. Poprzednio kierowany był tam także nadmiar naftalenu destylującego wraz z częścią wody reakcyjnej z sulfonatora. Sulfonowanie prowadzi się z pewnym nadmiarem naftalenu w porównaniu do praktycznej zdolności reagowania użytego kwasu siarkowego w danych warunkach fizycznych prowadzenia procesu. Zebrany i osuszony naftalen może być użyty powtórnie.

Eichman i Illiukiewicz (6) przy opracowywaniu sposobów ulepszania i ujednolicenia metod produkcyjnych kwasu β -naftaleno-sulfonowego (stosowanych do r. 1932 w Rubieżańskiej i Dorogomiłowskiej fabryce chemicznej, ZSRR) stwierdzają, że przez odpowiednie postępowanie można zmniejszyć ilość tworzącego się α -kwasu z 15 do 11—12%. Padając jednocześnie hydrolizę sulfomasy dochodzą oni do wniosku, że oczekiwany praktyczny efekt tej operacji nie zawsze jest osiągalny (hydrolizie ulega także β -izomer). W przypadku gdy wydajność β -naftolu przewyższa 70% i osiąga 73—74% stosowanie hydrolizy staje się zbędne. Wysoka wydajność uzależniona jest jednak od wielkiej dokładności i uwagi

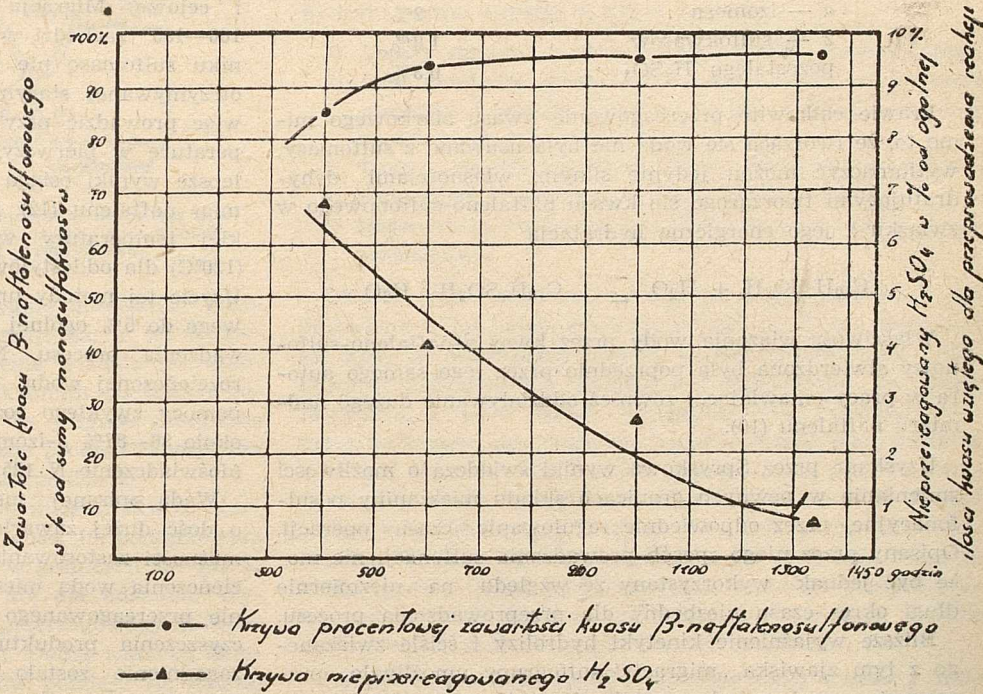
przy prowadzeniu procesu. Popelniane błędy, szczególnie zaś niedokładne przemycie β -soli, całkowicie likwidują korzyści wynikające z pominięcia omawianej operacji.

Charakterystyczny skład sulfomasy otrzymanej metodą opracowaną przez wspomnianych badaczy podany jest w tabelicy 1. Sulfonowanie prowadzono w skali technicznej (1934—35 r. Rubieżańska Fabryka Chemiczna) 93% H_2SO_4 w temperaturze $160\text{--}165^{\circ}\text{C}$. Stosunek (cząsteczkowy) surowców wyjściowych naftalenu i kwasu siarkowego wynosił 1 : 1,33.

Jak widzimy z podanego w tabelicy 1 składu sulfomasy obecnie stosowany typowy i dla innych zakładów proces sulfonowania naftalenu posiada dwie główne wady:

- 1) Duże zużycie środka sulfonującego przy jednoczesnym słabym jego wykorzystaniu. Według Joffe (7) kwas odpadkowy o stężeniu 59,8%.
- 2) Tworzenie się znacznych ilości produktu ubocznego α -kwasu.

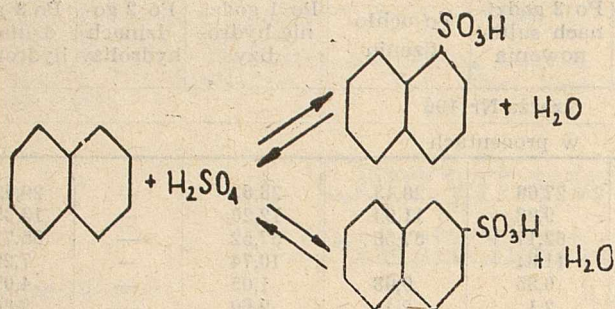
Dla znalezienia więc korzystniejszych warunków przeprowadzenia omawianej reakcji należało przeprowadzić dalsze



Rys. 2. — Wykres próbnych przesulfonowań naftalenu (wg Spryskowa) w okresach od 400 do 1500 godzin.

prace badawcze. Badania te miały zarazem za zadanie bliższe wyjaśnienie charakteru samej reakcji.

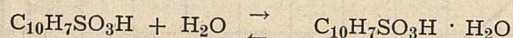
Proces monosulfonowania naftalenu wyrazić możemy schematycznie przez następujące równanie:



Charakterystyczną cechą reakcji jest jednocześnie powstawanie obu izomerów. Ilościowy stosunek α i β sulfokwasów może ulec wahaniom w zależności od sposobu sulfonowania. Wzajemna przemiana izomerów jest ściśle związana ze zjawiskiem hydrolizy i zachodzi przez przejściowe stadium tworzenia się w sulfomasie pierwotnego nie przesulfonowanego związku — naftalenu. Odwracalność procesu sulfonowania jest poglądem powszechnie spotykanym u ogółu badaczy stykających się z tym zagadnieniem (8). Istnieje także teoria odmienna. A. A. Spryskow w pracy pod tytułem „Warunki nieodwracalności reakcji sulfonowania” (9) wysuwa wniosek, że w przypadku tworzenia się dwu izomerów, reakcja staje się odwracalna tylko powyżej temperatury hydrolizy izomeru, który trudniej ulega rozkładowi. W granicach pomiędzy temperaturami hydrolizy obu izomerów reakcja sulfonowania przebiega praktycznie w kierunku tworzenia się niehydrolizującego izomeru. Twierdzenie swoje uzasadnia Spryskow wynikami pracy doświadczalnej nad sulfonowaniem naftalenu w okresach niezmiernie długich przy temperaturze około 100°C. Otrzymana przez niego mieszanina poreakcyjna (po 1444 godzinach ciągłego sulfonowania) odznacza się następującym składem chemicznym:

β — izomeru	96%
α — izomeru	2%
2 — sulfokwasów	1,8%
pozostałego H_2SO_4	0,3%

Prawie całkowite przereagowanie kwasu siarkowego mimo to, że tworząca się woda nie była usuwana z sulfomasy, wytłumaczyć można jedynie silnymi własnościami dehydratującymi tworzącego się kwasu naftaleno-sulfonowego w związku z jego energiczną hydratacją.

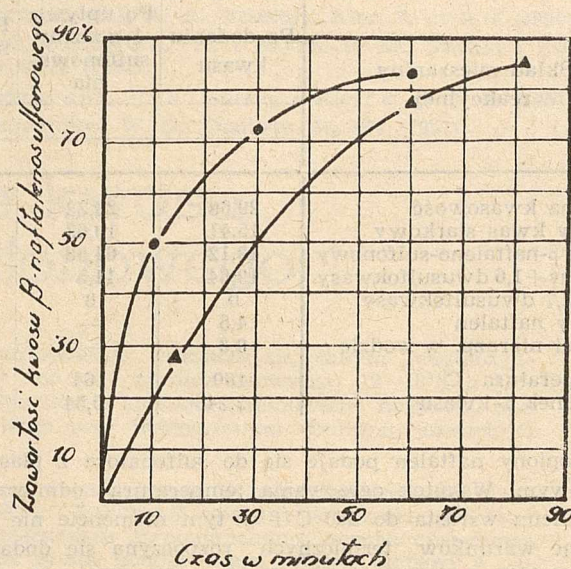


Właściwość wiązania wody przez kwas β -naftaleno-sulfonowy stwierdzona była poprzednio przez tego samego autora w pracy omawiającej również oddziaływanie dużego nadmiaru naftalenu (10).

Uzyskane przez Spryskova wyniki świadczą o możliwości zmieniania w pewnych granicach składu mieszaniny posulfonacyjnej przez odpowiednie regulowanie czasu operacji. Opisany przez niego sposób prowadzenia sulfonacji nie może być jednak wykorzystany ze względu na niezmiernie długi okres czasu niezbędny dla przeprowadzenia procesu.

Bliższe wyjaśnienie kinetyki hydrolizy i ściśle związanego z tym zjawiska „migracji” sulfogrupy umożliwiło opracowanie nowej metody produkcyjnej ekonomiczniejszej pod względem zużycia kwasu siarkowego.

Zasadniczą cechą dotychczas stosowanego procesu jest wysoka temperatura i związane z tym unikanie monohydratu jako środka sulfonującego. Sulfonowanie naftalenu monohydratem w 160–165°C powoduje tworzenie się dwusulfo-



Rys. 3. — Wykres przemiany α i β sulfokwasów naftalenu przy temperaturze 162°C.

kwasów. Z drugiej strony wprowadzenie wraz z 93–95% H_2SO_4 znacznych ilości wody do środowiska reakcji pociąga za sobą nadmierne i jak się okaże nieuzasadnione zużycie środka sulfonującego. Jedynym rozwiązaniem umożliwiającym użycie monohydratu jest więc złagodzenie warunków termicznych, co jednak sprzyja tworzeniu się znacznych ilości α -izomeru.

Ustalenie kinetyki przemiany kwasu α -naftaleno-sulfonowego w pożądaný β -izomer wykazało, że obniżenie początkowej temperatury sulfonowania jest nie tylko możliwe ale i celowe. Migracja grupy sulfonowej w temperaturze 160–165° zachodzi w przeciągu 1–1,5 godzin dając w wyniku sulfomasę nie różniącą się stosunkiem izomerów od otrzymywanej starym sposobem (11). Sulfonowanie można więc prowadzić przy pomocy monohydratu obniżając temperaturę w pierwszym stadium procesu do 100°C. Jeszcze lepsze wyniki osiąga się stosując jednocześnie wielki nadmiar naftalenu (12). Celowe jest wtedy wykorzystanie niskiej temperatury wrzenia słabego kwasu odpadkowego (120°C) dla oddestylowania wody ze środowiska reakcji (13). Użycie tej metody umożliwia zmniejszenie kwasu odpadkowego do 5% ogólnej ilości H_2SO_4 niezbędnego dla przeprowadzenia procesu. Nadmiar naftalenu oddziela się od rozcieńczonej wodą sulfomasy (w temp. 85–100°C) przy pomocy zwykłego rozdzielacza. Produkt końcowy zawiera około 86–87% β -izomeru w stosunku do sumy sulfokwasów (doświadczenie N 125, tablica 2).

Wadą opisanej metody jest otrzymywanie sulfomasy o dość dużej zawartości α -izomeru (13–14%). Wobec niemożności zastosowania hydrolizy wskutek znacznego rozcieńczenia wodą mieszaniny poreakcyjnej przy oddzielaniu nie przereagowanego naftalenu powstaje możliwość zanieczyszczenia produktu końcowego β -naftolu. Jednak i to zagadnienie zostało pomyślnie rozwiązane. Spryskow w dalszej pracy nad znalezieniem sposobu przeprowadzenia reakcji, który zapewniłby jednocześnie wysoki współczyn-

Tablica 2

Sulfonowanie naftalenu przy pomocy monohydratu w temp. 163°C (13) (W pierwszej fazie reakcji obejmującej dodawanie monohydratu do naftalenu utrzymywano temperaturę na poziomie 85—90°C)

Nr	Ilość cząsteczek naftalenu na 1 cząsteczkę H ₂ SO ₄	Czas ogrzewania w godzinach	Zawartość H ₂ SO ₄ w sulfomasie	Pozostała ilość H ₂ SO ₄ (% od użytego)	Sulfony i smoły (w % od sulfokwasów)	Dwusulfokwasy
120	3,35	3,75	0,2	1	9,0	nie ma
121	3,04	4	0,2	1,0	8,0	—, —
123	2,18	3	0,2	0,9	6,1	—, —
125	1,71	2	1,4	4,4	2,3	—, —
128	1,69	2	1,8	5,9	2,6	—, —
134	1,78	2	1,3	4,4	2,0	—, —

nik wykorzystania środka sulfonującego oraz małą zawartość α-sulfokwasu, stwierdza, że prowadzenie procesu pod nieznacznym ciśnieniem umożliwia osiągnięcie tych warunków (14).

Opracowana przez niego metoda przystosowana do instalacji produkcyjnej przedstawia się, jak podano na rys. 4. Do stopionego naftalenu dodaje się szybko odmierzoną ilość monohydratu (C₁₀H₈ : H₂SO₄ = 1,006 — 1,155 : 1) utrzymując temperaturę na poziomie 85°C. Z chwilą ukończenia tej operacji zamyka się zawór na linii odpowietrzania

Tablica 3

Sulfonowanie naftalenu pod ciśnieniem wg Spryskowa (14)

Nr doświadczenia	296	335	290	297
Ilość cząsteczek naftalenu na 1 cząsteczkę H ₂ SO ₄	1.006	1.082	1.122	1.155
Czas ogrzewania przy 163°C w godzinach	4	4	4	4
Ilość utworzonych sulfonów i smoły w %	1,4	1,5	1,3	1,5
Ilość dwusulfokwasów w mol. % od sumy sulfokwas.	2,9	0,5	0,3	1,9
Ilość β-sulfokwasu w % od sumy monosulfokwasów	93,7	93,4	92,8	94,4
Ilość α-sulfokwasu w % od sumy monosulfokwasów	6,3	6,6	7,2	5,6
Pozostały kwas siarkowy:				
1) w % od użytego do reakcji	12,4	10,9	11,2	10,3
2) w % od wagi sulfomasy	5,3	4,5	4,5	4,1
Stężenie kwasu odpadkowego (w %)	43,2	39,8	40,3	38,1
Ilość nie przereagowanego naftalenu w % od użytego	14,4	17,0	20,1	22,7

Tablica 4

Analiza warstw rozcieńczonej sulfomasy (13)

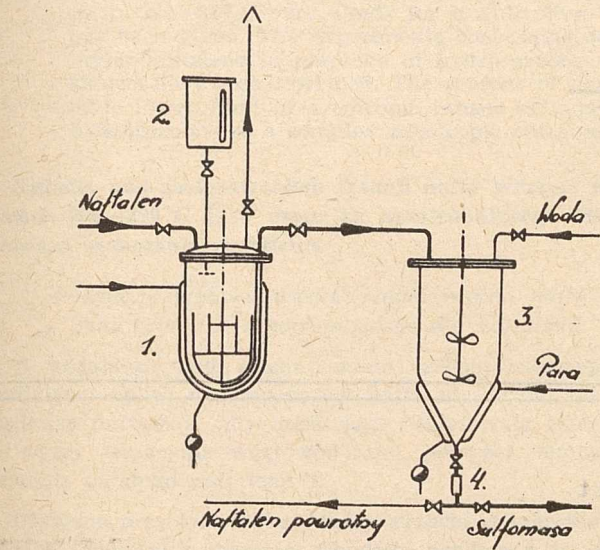
Skład sulfomasy	Doświadczenie 132	Doświadczenie 134	
	Dodano 2,5 części wody na 1 część wziętego do reakcji H ₂ SO ₄	Dodano 3,9 części wody na 1 część wziętego do reakcji H ₂ SO ₄	
	Dolna warstwa	Górna warstwa	Dolna warstwa
Sulfokwasy	44,4	0,6	34,6
H ₂ SO ₄	1,7	0,0	0,7
Naftalen	2,6	95,1	1,0
Sulfony i smoły	—	3,5	0,05
Woda	51,3	0,8	63,6

Proponowany przez Spryskowa nowy proces technologiczny posiada szereg zalet w porównaniu z metodą dotychczas stosowaną w przemyśle. Wyższość sposobu sulfonowania naftalenu pod nieznacznym ciśnieniem przy pomocy monohydratu można streścić w kilku punktach.

- 1) Lepszy stopień wykorzystania środka sulfonującego.
- 2) Ilość produktu ubocznego α-sulfokwasu jest znacznie mniejsza i wynosi przeciętnie 6% zamiast 12—18% spotykanych dotychczas.
- 3) Tworzy się znacznie mniej dwusulfokwasów naftalenu.
- 4) Kłopotliwa operacja hydrolizy staje się zbędna.
- 5) Regeneracja nadmiaru naftalenu jest łatwa do przeprowadzenia.

Istnieją także inne metody sulfonowania naftalenu nie omówione w tej pracy. Polegają one na usuwaniu tworzącej się wody ze środowiska reakcji. Należy tu wymienić sulfonowanie naftalenu pod próżnią (15) sprawdzone na skalę fabryczną, a także sposób polegający na przepuszczaniu przez sulfomase par obojętnie zachowujących się związków o niskiej temperaturze wrzenia. Unoszące się pary porwykają ze sobą wodę reakcyjną z ciężkiej sulfomasy. W formie obojętnych niskowrzących związków (lub gazów) polecano użycie CCl₄, lekkiej frakcji benzyny lub CO₂ (16). Wspomniane sposoby umożliwiają uzyskanie lepszego współczynnika wykorzystania środka sulfonującego, wymagają jednak dodatkowych, dość skomplikowanych urządzeń.

Klasyfikując znane sposoby otrzymywania kwasu β naftalenosulfonowego pod względem ich najbardziej charakte-



Rys. 4. — Schemat instalacji dla sulfonowania naftalenu pod ciśnieniem. 1 — sulfonator, 2 — miernik H₂SO₄, 3 — rozdzielacz, 4 — cylindryczna latarka przepływowa.

jącej sulfonator i rozpoczyna ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej do 163°C. Sulfomase przetrzymuje się w tej temperaturze około czterech godzin. Ciśnienie wzrasta początkowo dość szybko osiągając swoje maksimum po dwóch godzinach (2 atm). Należy zaznaczyć, że jedynie energiczne mieszanie, szczególnie w pierwszej fazie procesu zabezpiecza przed powstawaniem dwusulfokwasów (tablica 3).

Gotową sulfomase przetłacza się do mieszalnika ze stożkowym dnem i tam rozcieńcza się ją wodą. Po początkowym wymieszaniu i ustaleniu temperatury w granicach 85—100°C, rozcieńczoną sulfomase pozostawia się dla odstania. Wydzielający się w górnej warstwie nie przereagowany naftalen zawracany jest powtórnie do procesu. Dolną warstwę składającą się z mieszaniny sulfokwasów poddaje się dalszej przeróbce (tablica 4).

rystycznej cechy — zużycia środka sulfonującego, otrzymamy zestawienie podane w tablicy 5.

Tablica 5

Porównanie różnych metod monosulfonowania naftalenu pod względem wykorzystania kwasu siarkowego (14)

Sposób sulfonowania	Pozostałość H_2SO_4	
	w % od sulfonacji	w % od kwasu użytego do reakcji
Klasyczny sposób sulfonowania (Rubieżańska Fabryka Chemiczna) do hydrolizy	11 — 12	22 — 25
Usuwanie wody z parami lekkiej frakcji benzyny	3 — 4	7 — 9
Usuwanie wody przy pomocy próżni	2,5 — 4	5 — 8
Użycie wielkiego nadmiaru naftalenu	1,3 — 1,8	4,5 — 6
Sulfonowanie pod ciśnieniem	4 — 5	10 — 12

Z przytoczonego zestawienia widzimy, że ciśnieniowa metoda sulfonowania naftalenu w porównaniu z odmianami klasycznego procesu stosowanego obecnie w przemyśle, umożliwia (oprócz lepszego produktu) zmniejszenie mniej więcej o połowę ilości kwasu odpadowego. Ponieważ produkcja kwasu β -naftalenosulfonowego posiada charakter

masowy — zmiana dotychczasowego sposobu sulfonowania może przynieść bardzo duże oszczędności w zużyciu kwasu siarkowego. Oszczędności te szybko pokryją nieznaczne koszty niezbędnych przeróbek aparatury.

Literatura

1. Brande, Quart. J. Science, **8**, 289 (1819)
2. M. Faraday, Phil. Trans. Roy. Soc. **116**, II, 140 (1826)
3. V. Merz, Ztg. Chem. **11**, 393 (1868)
4. C. J. Euwes, Rec. Trav. chim. Pays Bas, **28**, 298 (1909)
5. O. N. Witt, Ber. **48**, 743 (1915)
6. R. K. Eichman, M. Ja. Illiukiewicz, Prom. Org. Chim. **2**, I, 93 (1936)
7. J. Joffe, Anil. Krasocz. Prom., **3**, 296 (1933)
8. N. N. Woroczow, Osnovy sintieza promiežutocznych produktow i krasitielej. Moskwa — Leningrad 1950.
9. A. A. Spryskow, Ž. obszcz. Chim. **16**, 2126 (1946)
10. A. A. Spryskow, Ž. obszcz. Chim. **8**, 1857 (1938)
11. A. A. Spryskow, N. A. Owsiankina, Ž. obszcz. Chem. **16**, 1057 (1946)
12. A. A. Spryskow, Ž. obszcz. Chim. **14**, 833 (1944)
13. A. A. Spryskow, Ž. obszcz. Chim. **16**, 1060 (1946)
14. A. A. Spryskow, Ž. obszcz. Chim. **18**, 749 (1948)
15. J. Ja. Griszin, A. A. Spryskow, Anil. Krasocz. Prom. **2**, nr 11, 19 (1932)
16. L. Gay, M. Aumeras, P. Mian, Chimie et Ind. **19**, 387 (1928)
A. A. Spryskow, Ž. chim. Prom. **8**, 41 (1937)

Komunikat

W poszukiwaniu dalszych źródeł pirydyny przeprowadza obecnie Centralne Laboratorium Koksochemiczne badania nad zawartością zasad pirydynowych w benzolu surowym.

Literatura fachowa podaje ogólne wzmianki w tej sprawie zaznaczając, że zasady pirydynowe nie były dotychczas otrzymywane z benzolu surowego, gdyż ilość ich nie przekraczała na ogół 0,1%, a dopiero przy zawartości 0,2% zasad proces jest opłacalny.

W benzolu surowym znajdują się pokaźne ilości zasad wyżej wrzących, a wśród nich chinoliny, tak że będzie można prawdopodobnie zaniechać procesu syntezy tego związku.

Po ukończeniu badań zostanie podane szczegółowe sprawozdanie oraz sugestje co do ewentualnej zmiany dotychczasowego procesu technologicznego stosowanego przy przeróbce benzolu surowego.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM.

Izomeryczne monometylonaftaleny

III NAFTA JAKO CZYNNIK AZEOTROPUJĄCY DLA NAFTALENU I 2-METYLONAFTALENU

668.736.3:541.123.017.3

R. Szczepanik

Opisano przebieg destylacji nafty jako czynnika azeotropującego z niedomiarem naftalenu. Podano bilans materiałowy naftalenu (w stosunku do badań, w których użyto frakcji nafty wrzających w granicach temperatur 200—220°C) w celu ilościowego oznaczenia zawartości naftalenu metodą azeotropową. Opisano przebieg doświadczeń nad oznaczaniem przybliżonej dolnej granicy zasięgu azeotropowego 2-metylonaftalenu wobec węglowodorów pewnych frakcji nafty, ich izomerów i substancji pokrewnych. Wyjaśniono przyczyny odchylen w wynikach oznaczania rzeczywistej od przybliżonej dolnej granicy zasięgów azeotropowych naftalenu i 2-metylonaftalenu wobec węglowodorów nafty jako złożonego czynnika azeotropującego.

Описан дестилляционный процесс нефти, применяемой в качестве азеотропирующего фактора, с недостатком нафталина. Дан материальный баланс нафталина (относительно исследований, в которых применялись фракции нефти кипящие в пределах от 200 до 220° С) целью количественного определения состава нафталина азеотропным методом. Описан ход исследований по определению приближенного нижнего предела азеотропного действия 2-метилнафталина и углеводородов некоторых фракций нефти, их изомеров и родственных веществ. Выяснены причины различных результатов получаемых при определении действительного и приближенного нижнего азеотропного предела нафталина и 2-метилнафталина в присутствии углеводородов нефти в качестве комплексного азеотропирующего фактора.

The distillation of petrol as azeotropic entrainer with deficient quantity of naphthalene has been described. The material balance of naphthalene (in relation to the investigations where the fractions of petrol (b. p. 200—220°C were used) for quantitative determination of naphthalene content by azeotropic method has been given. The experiments concerning determination of the lower limit of azeotropic range of 2-methylnaphthalene in presence of hydrocarbons of some petrol fractions, their isomers and kindred substances have been described. The reasons of deviations in the results of determining the real and approximate lower limit of azeotropic ranges of naphthalene and 2-methylnaphthalene in presence of petrol hydrocarbons as a complex azeotropic entrainer have been explained.

Badania nad zastosowaniem frakcji nafty wrzającej w granicach 200—220°C jako czynnika azeotropującego dla ilościowego oznaczania naftalenu.

Podstawy wyboru wąskowrzęcej frakcji nafty jako czynnika azeotropującego dla naftalenu

W badaniach nad wyznaczaniem zasięgu azeotropowego naftalenu wobec węglowodorów nafty stosowano tak duży nadmiar naftalenu, aby część jego destylowała zeotropowo z wyżej wrzającymi węglowodorami powyżej temperatury wrzenia czystego naftalenu¹⁾.

Używano przy tym frakcji nafty wrzającej w szerokich granicach temperatur wrzenia. Chodziło bowiem o to, aby osiągnąć w czasie destylacji temperaturę wrzenia naftalenu i oznaczyć górną granicę jego zasięgu azeotropowego. Mając jednak na uwadze zastosowanie pewnych frakcji nafty jako czynnika azeotropującego do wydzielania naftalenu z różnych olejów smoły węglowej przeprowadzono serię badań nad przebiegiem destylacji, w których użyto frakcji wrzającej w granicach 200—220°C z niedomiarem naftalenu jako czynnika azeotropującego. Wykonano serię destylacji, w których wykazano, że zawartość naftalenu w olejach można oznaczyć ilościowo z dużą dokładnością na drodze azeotropowej destylacji w granicach temperatury wrzenia 200—220°C. W tym celu przeprowadzono destylację stosując duży niedomiar naftalenu w stosunku do ilości użytej nafty jako czynnika azeotropującego, po czym wydzielono naftalen z otrzymanego destylatu przez wymrozenie w temperaturze —15°C i odsączenie kryształów. Pozostałość naftalenu w przesączu nie przekraczała 5%,¹⁾ otrzymane kryształy zawierały około 15% nafty. Przesącz poddano destylacji, którą można traktować jako destylację nafty — czynnika azeotropującego

z dużym niedomiarem, a nawet wprost ze śladami naftalenu (mniej niż 5% naftalenu). Destylację tę nazywamy w dalszym opisie odnaftalenowywaniem nafty.

Tą drogą stworzono pewien zamknięty cykl doświadczeń nad zachowaniem się nafty jako czynnika azeotropującego dla naftalenu. W ogólnym zarysie traktować je można jako badania nad zachowaniem się złożonego czynnika azeotropującego, w którym występują człony jakiegoś szeregu homologicznego węglowodorów, ich izomerów i substancji pokrewnych wobec jakiegoś indywiduum chemicznego, z którym tworzy się seria azeotropów dodatnich.

Destylacja 488 g frakcji nafty wrzającej w granicach 200—220°C ze 100 g naftalenu

Przygotowano 488 g frakcji nafty w dużej kolumnie laboratoryjnej, w której 90% wrzało w granicach 200—220°C. Celowo pozostawiono w niej około 5% frakcji wrzającej od 120—200°C, aby za pomocą tej frakcji usunąć ślady wody, które zwykle znajdują się w surowcach destylowanych oraz na ściankach aparatury destylacyjnej. W ten sposób łatwiej było uzyskać równowagę na kolumnie przy osiągnięciu temperatury bliskiej 200°C, w której zaczęły się już destylować azeotropy z naftalem. Celowo również pozostawiono w tej frakcji około 5% frakcji wrzającej w granicach 220—222,5°C, aby w ten sposób zyskać pełniejszy obraz destylacji frakcji wrzających poniżej temperatury 220°C.

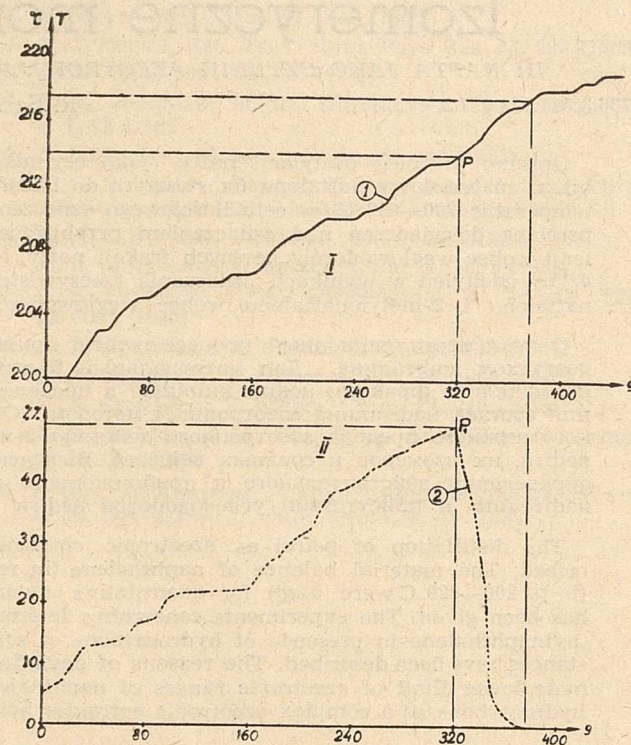
Pełna charakterystyka destylacji wydzielonej frakcji nafty podana jest w tablicy 1., a krzywa destylacji nafty na rys. 1 (krzywa 1).

Do otrzymanych jak podano wyżej 488 g frakcji nafty dodano 100 g naftalenu oraz 100 g nafty wrzającej powyżej 250°C

Tablica 1
Przebieg destylacji nafty. 500 g.

Lp.	Ilość g	Temperatura kondensacji °C	n_D^{20}
1	8,1	120	1,4202
2	8,1	120—160	1,4315
3	8,1	160—197	1,4567
4	8,2	197—200	1,4574
5	8,2	201	1,4580
6	8,1	201,5	1,4585
7	8,1	201,5	1,4590
8	8,1	202	1,4590
9	8,2	203	1,4592
10	8,2	204	1,4595
11	8,2	205	1,4592
12	8,1	205,5	1,4588
13	8,2	206	1,4590
14	8,1	207	1,4592
15	8,1	207	1,4590
16	8,1	207	1,4592
17	8,1	207,5	1,4592
18	8,1	208	1,4592
19	8,1	208,5	1,4595
20	8,2	209	1,4592
21	8,2	210	1,4588
22	8,1	210	1,4589
23	8,1	210,5	1,4588
24	8,1	211	1,4590
25	8,1	211,5	1,4587
26	8,2	212	1,4583
27	8,4	213	1,4585
28	8,1	213,5	1,4585
29	8,2	214	1,4583
30	8,1	214,5	1,4580
31	8,1	215	1,4575
32	8,1	216	1,4575
33	8,1	217	1,4572
34	8,1	217,5	1,4570
35	8,1	218	1,4565
36	8,1	218	1,4565
37	8,1	218	1,4565
38	8,2	218,5	1,4565
39	8,1	218,5	1,4560
40	8,1	218,5	1,4555
41	8,1	219	1,4550
42	8,1	219	1,4547
43	8,1	219	1,4545
44	8,2	219	1,4550
45	8,3	219	1,4555
46	8,1	219,5	1,4555
47	8,1	219,5	1,4557
48	8,1	219,5	1,4555
49	8,1	219,5	1,4553
50	8,1	219,5	1,4552
51	8,2	220	1,4558
52	8,1	220	1,4560
53	8,1	220,5	1,4563
54	8,1	220,5	1,4565
55	8,1	221	1,4562
56	8,1	221	1,4564
57	8,1	221	1,4565
58	8,1	222	1,4565
59	8,2	222,5	1,4568
60	8,1	222,5	1,4565
487,7 (488)			

Cała opisywana tu destylacja przebiegała podobnie do destylacji nafty jako czynnika azeotropującego z nadmiarem naftalenu. Występują jedynie różnice ilościowe. W tej destylacji mianowicie użyto frakcji nafty o węższych granicach wrzenia oraz mniejszych ilości naftalenu w stosunku do nafty jako czynnika azeotropującego, niż miało to miejsce w destylacji nafty z nadmiarem naftalenu.



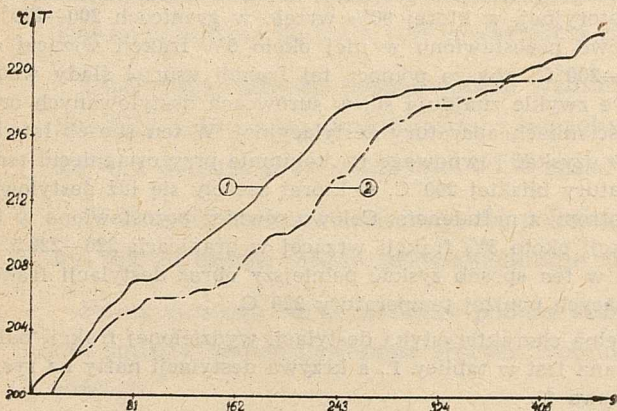
Rys. 2

1 — krzywa destylacji nafty z nadmiarem naftalenu,
2 — krzywa procentowej zawartości naftalenu w destylacie.

Dlatego też dokonywano podczas tej destylacji takich samych pomiarów i obliczeń jak podczas destylacji którą prowadzono w celu oznaczenia dolnej i górnej granicy zasięgu azeotropowego naftalenu¹⁾. Uzyskane wyniki podano w tablicy 2, a niektóre z nich interpretowano graficznie na rys. 1 oraz na rys. 2 w celu uwypuklenia najbardziej istotnych cech tej destylacji.

Na rys 1 krzywa 2 jest krzywą destylacji nafty z nadmiarem naftalenu w odniesieniu do samej nafty. Przebieg krzywych 1 i 2 na rys. 1 świadczy o tworzeniu się azeotropów dodatkowych pomiędzy naftalenem oraz węglowodorami nafty. W temperaturze 200°C widać to już zupełnie wyraźnie. Nie łatwo natomiast wywnioskować z przebiegu krzywych 1 i 2, że użyto za małych ilości naftalenu i że nie cała frakcja nafty przedestylowała azeotropowo poniżej temperatury wrzenia czystego naftalenu. Część frakcji nafty nie związana azeotropowo z naftalenem przedestylowała w temperaturach wyższych od tej temperatury, w której skończył destylować naftalen. Aby wykazać tę najbardziej charakterystyczną i ważną technologicznie cechę przebiegu tej destylacji sporządzono rys. 2. W części I wymienionego rysunku podano krzywą (krzywa 1) destylacji nafty z nadmiarem naftalenu w ten sposób, że na osi odciętych odkładano całkowite ilości wagowe destylatu to znaczy nafty i naftalenu (a nie tylko nafty, jak uczyniono to przy wykreśleniu krzywej 2 na rys. 1), a na osi rzędnych temperatury w °C.

W części II rys. 2 podano krzywą (krzywa 2) procentowej zawartości naftalenu w poszczególnych porcjach destylatu. Na osi odciętych części II wymienionego rysunku odkładano



Rys. 1 1 — krzywa destylacji nafty, 2 — krzywa destylacji nafty z nadmiarem naftalenu.

analogicznie jak w części I ilości destylatu, a na osi rzędnych procenty wagowe naftalenu.

Z otrzymanych dwóch krzywych (1 i 2) łatwo odczytać procentową zawartość naftalenu w destylacie dla dowolnej temperatury kondensacji i odwrotnie. W tym celu należy przeprowadzić przez obydwie części wykresu prostą równoległą do osi rzędnych, a następnie z położenia punktu przecięcia tej prostej z krzywą 1 odczytać temperaturę kondensacji, a z punktu przecięcia z krzywą 2 — procent zawartości naftalenu.

Z przebiegu krzywej 2 na rys. 2 wynika jasno, że podczas omawianej tu destylacji następuje wzrost procentowej zawartości naftalenu aż do osiągnięcia maksimum w temperaturze kondensacji około 214°C (punkt P na prostej PP, przechodzącej przez p. P₁ i równoległej do osi rzędnych).

W dalszych frakcjach następuje gwałtowny spadek procentowej zawartości naftalenu, który ujawnia się gwałtownym spadkiem temperatury zaniku kryształów, aż do zupełnego zaniku naftalenu we frakcjach zbieranych powyżej temperatury kondensacji 217,5°C.

A zatem cała ilość naftalenu użytego do destylacji zebrana była poniżej temperatury wrzenia czystego naftalenu.

Gdyby w części II rys. 2 sporządzić krzywą procentowej zawartości nafty, podobnie jak podano krzywą procentowej zawartości naftalenu (krzywa 2), wówczas okazałoby się, że krzywa dla nafty osiąga minimum dla frakcji o temperaturze kondensacji około 214°C, po czym nastąpiłby gwałtowny wzrost procentowej zawartości nafty w destylacie. Powyżej 217,5°C destylowała już sama nafta. Krzywa przeszłaby w prostą równoległą do osi odciętych.

Bilans materiałowy naftalenu zebranego podczas destylacji z naftą

Z wyników zebranych w tablicy 2 widać, że zawartość naftalenu w odebranym destylacie, obliczona na podstawie oznaczonej temperatury zaniku kryształów¹⁾ albo współczynników refrakcji wynosi 100,26 g. Wartość ta odbiega od teoretycznej ilości naftalenu (to znaczy od ilości naftalenu użytego do destylacji) o 0,26%. Różnice tę można pominąć w praktyce laboratoryjnej przy analizie składu smoły węglowej. Należy jednak wziąć pod uwagę, że w praktyce przy oznaczaniu zawartości naftalenu taki przypadek, jak tu opisywany, kiedy w destylacie znajdzie się sam ch. cz. naftalen, będzie należał do rzadkości.

Natomiast z reguły występować będzie naftalen obok innych składników (aromatycznych i niearomatycznych), które w mniejszym lub większym stopniu wpływać będą tak na wartość temperatury zaniku kryształów, jak i współczynników refrakcji odbieranego destylatu. Wówczas wypadnie wydzielać naftalen przez wymrażanie destylatu w celu oznaczenia jego zawartości. Aby określić chociaż w przybliżeniu błąd, jaki może powstać w takich okolicznościach, dokonano oznaczenia zawartości naftalenu w destylacie w sposób niżej opisany, który jest bardziej zbliżony do oznaczeń mogących mieć miejsce w codziennej praktyce laboratoryjnej. Destylat odbierany podczas destylacji 488 g nafty ze 100 g naftalenu podzielono na dwie partie, a mianowicie:

1. frakcje od L. p. 1 do L. p. 52 (patrz tablica 2) zebrano razem ponieważ w tych frakcjach destylował naftalen,
2. jako oddzielną część destylatu zebrano frakcje od L. p. 53 wzwyż, ponieważ nie było w nich naftalenu.

W ten sposób wydzielono frakcję bogatszą w naftalen, którą wymroźono w temperaturze — 15°C. Kryształy naftalenu odsączono i dobrze wyciśnięto na lejku Büchner'a, przesącz ponownie wymroźono w temp. — 15°C itd. Czynność tę powtarzano do chwili kiedy w temp. — 15°C prze-

Tablica 2
Przebieg destylacji nafty z naftalenu
Do destylacji użyto 488 a nafty oraz 100 g naftalenu

Lp.	Ilość g	Temp. Kondens. w °C	n _D ²⁰	Temp. zaniku kryst. w °C	Zawartość				Uwagi
					naftalenu		nafty		
					%	g	%	g	
1	8,3	120	—	—	—	—	—	8,3	
2	8,4	120—160	—	—	—	—	—	8,4	
3	8,3	160—197	—	—	—	—	—	8,3	
4	8,3	197—199	1,4634	—	2,5	0,21	97,5	8,09	
5	8,2	199—200	1,4649	— 9,9	5,2	0,43	94,8	7,77	
6	8,2	200	1,4659	+ 3,9	6,0	0,50	94,0	7,70	
7	8,1	200	—	+ 0,4	7,1	0,58	92,9	7,52	
8	8,2	201	—	7,4	10,0	0,82	90,0	7,38	
9	8,1	202	—	13,5	12,5	1,00	87,5	7,00	
10	8,1	203	—	15,0	12,9	1,05	87,1	7,05	
11	8,1	203	—	15,0	12,9	1,05	87,1	7,05	
12	8,1	204	—	16,2	13,5	1,10	86,5	7,00	
13	8,1	204,5	—	18,5	14,1	1,15	85,9	6,95	
14	8,0	205	—	25,2	18,1	1,45	81,9	6,55	
15	8,0	205	—	26,1	18,7	1,50	81,3	6,50	
16	8,1	205,5	—	26,5	19,0	1,54	81,0	6,56	
17	8,2	206	—	28,4	20,6	1,69	79,4	6,51	
18	8,2	206	—	29,8	21,4	1,76	78,6	6,44	
19	8,1	206	—	30,3	21,7	1,76	78,3	6,34	
20	8,1	206	—	30,3	21,7	1,76	78,3	6,34	
21	8,1	206	—	30,3	21,7	1,76	78,3	6,34	
22	8,2	206,5	—	30,5	21,9	1,76	78,6	6,44	
23	8,2	206,5	—	30,5	21,9	1,76	78,6	6,44	
24	8,2	206,5	—	30,8	22,1	1,82	77,9	6,38	
25	8,2	206,5	—	30,8	22,1	1,82	77,9	6,38	
26	8,1	207	—	34,5	25,0	2,03	75,0	6,07	
27	8,1	208	—	36,9	27,2	2,21	72,8	5,89	
28	8,2	208,5	—	37,0	27,6	2,27	72,4	5,93	
29	8,1	209	—	40,2	30,2	2,45	69,8	5,65	
30	8,1	209	—	41,3	31,2	2,53	68,8	5,57	
31	8,2	209,5	—	42,2	32,1	2,64	67,9	5,56	
32	8,1	210	—	46,0	36,0	2,92	64,0	5,18	
33	8,1	210	—	49,4	38,6	3,13	61,4	4,97	
34	8,1	210	—	49,5	38,8	3,15	61,2	4,95	
35	8,1	210	—	49,9	39,7	3,22	60,3	4,88	
36	8,2	210,5	—	50,7	40,9	3,34	59,1	4,84	
37	8,2	210,5	—	51,7	42,4	3,48	57,6	4,72	
38	8,2	211	—	52,2	43,1	3,54	56,9	4,66	
39	8,2	212	—	53,4	44,7	3,67	55,3	4,57	
40	8,2	212,5	—	53,7	45,0	3,69	55,0	4,55	
41	8,1	213	—	54,6	46,4	3,76	53,6	4,34	
42	8,1	213,5	—	55,0	47,1	3,82	52,9	4,28	
43	8,1	213,5	—	55,8	47,9	3,88	52,1	4,22	
44	8,1	213,5	—	56,3	48,6	3,94	51,4	4,16	
45	8,1	214	—	56,5	49,2	3,96	50,8	4,12	
46	8,1	214,5	—	51,1	41,3	3,34	58,7	4,76	
47	8,1	215	—	44,8	34,6	2,81	65,4	5,29	
48	8,1	216	—	28,4	20,6	1,67	79,4	6,43	
49	8,1	216,5	1,4678	—	4,3	0,35	95,7	7,75	
50	8,1	217	1,4623	—	1,7	0,14	98,3	7,96	
51	8,2	217	1,4594	—	0,6	0,05	99,4	8,15	
52	8,1	217,5	1,4587	—	0,2	0,02	99,8	8,08	323,24
53	8,1	218	1,4561	—	—	—	100,0	8,1	
54	8,1	218	1,4560	—	—	—	—	8,1	
55	8,1	218	1,4562	—	—	—	100,0	8,1	
56	8,1	218	1,4555	—	—	—	100,0	8,1	
57	8,1	218,5	1,4550	—	—	—	100,0	8,1	
58	8,2	218,5	1,4550	—	—	—	100,0	8,2	
59	8,0	219	1,4552	—	—	—	100,0	8,0	
60	8,1	219	1,4554	—	—	—	100,0	8,1	
61	8,1	219	1,4551	—	—	—	100,0	8,1	
62	8,2	219,5	1,4555	—	—	—	100,0	8,2	
63	8,1	219,5	1,4550	—	—	—	100,0	8,1	
64	8,1	219,5	1,4550	—	—	—	100,0	8,1	
65	8,1	219,5	1,4550	—	—	—	100,0	8,1	
66	8,1	219,5	1,4554	—	—	—	100,0	8,1	
67	8,1	220	1,4558	—	—	—	100,0	8,1	
545,1					100,26		444,84		

stały wypadać kryształy w przesączu zaszczerpionym kryształkami naftalenu.

Oddzielony naftalen zebrano razem, dokładnie wymieszano i oznaczano temperaturę zaniku kryształów, na podstawie której z krzywej rozpuszczalności naftalenu w nafcie¹⁾ oznaczono zawartość procentową naftalenu i nafty w odsączonym osadzie.

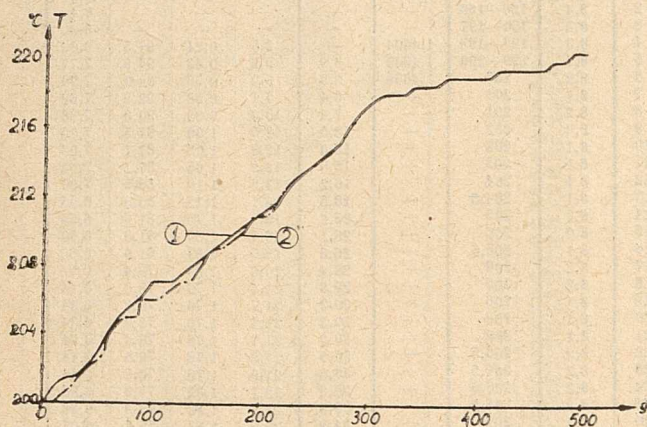
Rozpuszczalność naftalenu w nafcie jest dość znaczna w temperaturze — 15°C (wynosi około 5%²⁾), a zatem znaczna część naftalenu przeszła do przesączu. Oznaczenie ilości naftalenu, który przeszedł do przesączu, było trudne.

Wyniki obliczone na podstawie pomiaru temperatury zaniku kryształów mogły być niepewne, ponieważ:

1. Temperatura ta była niska, co powodowało niedokładność pomiaru prowadzonego wg przyjętej metody¹⁾.
2. W dużej ilości przesączu (ok. 330 g — patrz tablica 2) znajdowała się mała ilość naftalenu (mniej niż 5% —

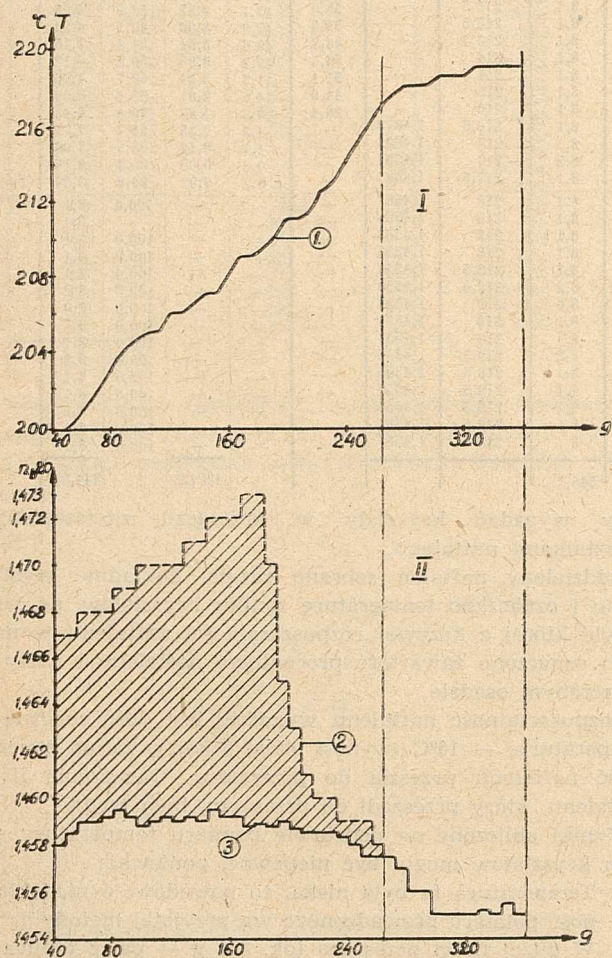
około 16 g), stąd niewielkie błędy popełnione przy pomiarach temperatury zaniku kryształów pociągały za sobą stosunkowo duże błędy w określaniu zawartości naftalenu.

Dokładne obliczenie ilości naftalenu ze współczynników refrakcji przesącza było również trudne i niepewne, ponie-



Rys. 3 1 — krzywa destylacji nafty, 2 — krzywa destylacji nafty destylującej azeotropowo z naftalenenem.

waż nie znana była refrakcja nafty wchodzącej obok naftalenu w skład przesącza. Ponadto w wyniku wymrażania roztworu naftalenu w nafcie w temperaturze — 15°C w roztworze znajdowała się znaczna ilość wody, która obniżała wartość współczynnika refrakcji, co również pociągało za sobą błąd w oznaczaniu zawartości naftalenu. Biorąc pod



Rys. 4 — Odnaftalenowywanie nafty. 1 — krzywa destylacji nafty i naftalenu, 2 — krzywa współczynników refrakcji nafty 1, — krzywa refrakcji nafty surowej.

uwagę omówione trudności oznaczono zawartość naftalenu na innej drodze, a mianowicie: uzyskany przesącz ziano razem z drugą partią destylatu (począwszy od L. p. 33, tabela 2). Otrzymano 433,8 g roztworu naftalenu w nafcie, który poddano ponownej destylacji.

Spodziewano się, że analogicznie jak w pierwszej destylacji naftalen zbierze się w niżej wrzących frakcjach destylatu, gdzie łatwo go będzie oznaczyć ze stosunkowo dużą dokładnością za pomocą jednej z dwóch stosowanych tu metod. Wyniki pomiarów i obliczeń z tej destylacji zebrano w tabelcy 3 oraz przedstawiono graficznie na rys. 3 i 4.

Tabela 3
Przebieg destylacji przesącza
Do destylacji użyto 433,8 g nafty zawierającej naftalen,
 $n_D^{20} = 1,4650$, $d_4^{20} = 0,86$

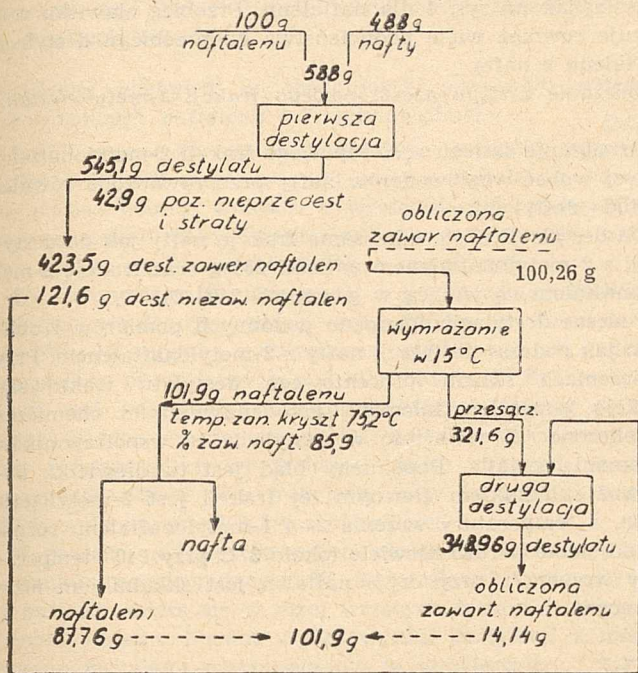
Lp.	Ilość g	Temp. kondens. °C	n_D^{20}	Z a w a r t o ś ć			
				naftalenu		nafty	
				%	g	%	g
1	8,3	120	1,4200	—	—	—	8,3
2	8,4	120—160	1,4310	—	—	—	8,4
3	8,3	160—192	1,4590	—	—	—	8,3
4	8,3	197—200	1,4595	1,81	0,12	98,18	8,18
5	8,2	200	1,4670	4,00	0,32	96,00	7,87
6	8,3	200,5	1,4670	6,83	0,57	93,17	7,73
7	8,2	201	1,4670	6,12	0,50	93,88	7,70
8	8,1	202	1,4680	6,89	0,58	93,11	7,76
9	8,3	203	1,4680	6,86	0,57	93,14	7,73
10	8,2	204	1,4689	7,30	0,60	92,70	7,60
11	8,3	204,5	1,4690	7,40	0,62	92,60	7,68
12	8,2	205	1,4700	8,52	0,70	91,48	7,50
13	8,2	205	1,4700	8,40	0,69	91,59	7,51
14	8,1	206	1,4700	8,40	0,68	91,60	7,42
15	8,3	206	1,4700	8,40	0,70	91,10	7,60
16	8,1	206,5	1,4710	9,45	0,03	90,95	7,47
17	8,2	207	1,4710	9,07	9,74	90,93	7,46
18	8,1	207	1,4720	9,60	0,78	96,40	7,32
19	8,2	208	1,4720	9,60	0,79	90,40	7,41
20	8,2	209	1,4720	9,60	0,79	96,40	7,41
21	8,4	209	1,4730	10,84	0,91	89,16	7,49
22	8,4	209,5	1,4730	10,84	0,91	89,16	7,49
23	8,3	210	1,4700	8,55	0,71	92,45	7,59
24	8,4	211	1,4650	4,61	0,39	95,41	8,01
25	8,3	211	1,4630	3,28	0,27	96,72	8,03
26	8,3	211,5	1,4610	1,81	0,15	98,09	8,25
27	8,4	212,5	1,4600	1,15	0,09	98,85	8,31
28	8,2	213	1,4600	1,15	0,09	98,85	8,11
29	8,3	214	1,4590	0,54	0,04	99,46	8,26
30	8,4	215	1,4590	0,76	0,06	99,24	8,34
31	8,3	216	1,4590	0,14	0,01	98,86	8,29
32	8,2	217	1,4580	0,28	0,02	90,52	8,18
33	8,3	217,5	1,4575	—	—	—	8,3
34	8,2	218	1,4570	—	—	—	8,2
35	8,3	218	1,4560	—	—	—	8,3
36	8,2	218	1,4580	—	—	—	8,2
37	8,3	218,5	1,4550	—	—	—	8,3
38	8,3	218,5	1,4550	—	—	—	8,3
39	8,2	218,5	1,4550	—	—	—	8,2
40	8,1	219	1,4550	—	—	—	8,1
41	8,1	219	1,4552	—	—	—	8,1
42	8,2	219	1,4550	—	—	—	8,2
43	8,2	219	1,4555	—	—	—	8,2
44	8,3	219	1,4550	—	—	—	8,3
371,1				14,14		348,96	

U w a g a: Destylację przerwano, ponieważ przebiegała już tak jak dla nafty bez naftalenu

Na pierwszym z wymienionych wykresów podano krzywą destylacji samej nafty (krzywa 1). Obok niej wykreślono krzywą destylacji nafty destylującej azeotropowo z naftalenenem. Krzywą sporządzono w odniesieniu do samej nafty, podobnie jak krzywą 2 na rys. 1. Z przebiegu tych dwóch krzywych na rys. 3 trudno jest (podobnie jak z przebiegu analogicznych krzywych na rys. 1) wysnuć jakiegokolwiek wnioski o charakterze przebiegu destylacji nafty z naftalenenem, ponieważ obie krzywe przebiegają praktycznie biorąc jednakowo. Dlatego też sporządzono, jako pomocniczy, rys. 4, gdzie w części I podano krzywą destylacji nafty z naftalenenem (podobnie jak w części I rys. 2 krzywa 1), a w części II krzywą współczynników refrakcji destylatów odbieranych podczas destylacji nafty z naftalenenem (krzywa 2) oraz krzywą refrakcji nafty (krzywa 3). Krzywą współczynników re-

frakcji nafty wykreślono na podstawie wyników zebranych w tablicy 1. Porównanie przebiegu krzywych 2 i 3 na rys. 4 wskazuje, że naftalen zebrał się w pierwszych frakcjach destylatu, podobnie jak miało to miejsce w destylacji pierwszej (głównej). Między tymi dwiema destylacjami różnica polega wyłącznie na tym, że w destylacji pierwszej większy był stosunek ilości naftalenu do frakcji nafty niż w tej destylacji. Poza tym obydwie destylacje przebiegają w sposób analogiczny. Naftalen destyluje się azeotropowo najpierw z tymi węglowodorami nafty, z którymi tworzy mieszaniny

Bilans materiałowy naftalenu



Rys. 5.

azeotropowe o najniższej temperaturze wrzenia. W mieszaninach tych naftalen występuje niewielkich ilościach. W miarę wzrostu temperatury kondensacji wzrasta procentowa zawartość naftalenu w destylacie, następnie osiąga pewne maksimum w temperaturze, która zależy od ilości użytego naftalenu w stosunku do nafty jako czynnika azeotropującego. Po przekroczeniu maksimum zawartość procentowa naftalenu w destylacie gwałtownie spada i naftalen szybko zanika.

Bilans materiałowy obydwóch destylacji obliczony odnośnie zawartości naftalenu podany jest na rys. 5, z którego widać, że do destylacji użyto 100 g naftalenu i cała ilość przedestylowała azeotropowo z naftą znacznie poniżej jego temperatury wrzenia. Łączna ilość naftalenu wykrystalizowanego i pozostałego w nafcie daje w wyniku 101,9 g, czyli że otrzymuje się wyniki zadowalające dla badań technologicznych (ok. 2% błędu).

Destylacja pierwsza (główna) oraz destylacja przesączu omówiona na tym miejscu łącznie z odsączaniem osadu naftalenu stanowią jeden zamknięty cykl doświadczeń, który obejmował badania nad zastosowaniem wąskowrzęcej frakcji nafty jako czynnika azeotropującego do ilościowego oznaczenia naftalenu. Dlatego też podano wspólny bilans materiałowy dla obu destylacji.

Główną uwagę w bilansie materiałowym zwrócono na ilości naftalenu, a nie na ilości nafty, ponieważ żadna z destylacji nie była prowadzona do końca w celu odzyskania całkowitych ilości nafty, lecz tylko nieco powyżej temperatury kondensacji, w której nastąpił zupełny, praktycznie biorąc, zanik naftalenu w destylacie.

Przebieg opisywanych destylacji, oraz wynik bilansu materiałowego naftalenu stanowią bardzo istotne cechy przeprowadzonych badań, które wyzyskano następnie przy analizie olejów pochodnych smoły węglowej na zawartość naftalenu. Opis przebiegu tej analizy będzie tematem następnej publikacji.

B. Oznaczanie zasięgu azeotropowego 2-metylnaftalenu oraz frakcji 2-metylnaftalenowej wobec węglowodorów nafty

Podstawowe wytyczne

Przed przystąpieniem do analizy różnych olejów pochodnych smoły węglowej na zawartość naftalenu oraz frakcji 2-metylnaftalenowej konieczne było oznaczenie granicy dolnego zasięgu azeotropowego 2-metylnaftalenu wobec węglowodorów nafty. Ze względów praktycznych bowiem wygodniej było użyć do wydzielania naftalenu takiej frakcji nafty, której górna granica wrzenia leżała jak najbliższej górnej granicy zasięgu azeotropowego naftalenu, ponieważ otrzymuje się wówczas w wyniku destylacji bogate w naftalen mieszaniny azeotropowe. Z drugiej strony istniało niebezpieczeństwo, że wyżej wrzące frakcje nafty mogą znajdować się już w granicach zasięgu azeotropowego 2-metylnaftalenu, albo mogą tworzyć z 2-metylnaftaleniem prawie styczne zeotropy, co mogło komplikować proces oddzielania naftalenu. Występowanie azeotropów pomiędzy 2-metylnaftaleniem i węglowodorami nafty nie ulegało żadnej wątpliwości po wykryciu występowania tego zjawiska dla naftalenu.

Górny zasięg azeotropowy 2-metylnaftalenu nie był interesujący dla niniejszej pracy, a poza tym oznaczenie jego było związane z dużymi trudnościami technicznymi.

Bardzo trudno było uzyskać, zadowalające dla technologa, wyniki pomiarów na kolumnie laboratoryjnej w temperaturach wyższych niż 240°C. Mając to na względzie zaniechano badań nad oznaczaniem górnego zasięgu 2-metylnaftalenu, zwłaszcza, że nie dysponowano wówczas jeszcze większymi ilościami czystego 2-metylnaftalenu.

Przy oznaczaniu dolnej granicy zasięgu azeotropowego 2-metylnaftalenu wyzyskano w dużej mierze wyniki otrzymane podczas destylacji naftalenu z dużym nadmiarem wąskowrzęcej frakcji nafty jako czynnika azeotropującego.

Aby otrzymać jak najbardziej dokładne wyniki tych badań przeprowadzono dodatkowo pomiary, w których użyto frakcji 2-metylnaftalenowej wrzącej w granicach 240—241°C. Frakcję tę wyodrębniono z olejów obojętnych otrzymanych ze smoły węglowej w sposób, który będzie podany w jednej z następnych publikacji. Składnikiem głównym tej frakcji był 2-metylnaftalen (około 70%), obok niego występował 1-metylnaftalen (około 20%), resztę stanowiły zanieczyszczenia (około 10%).

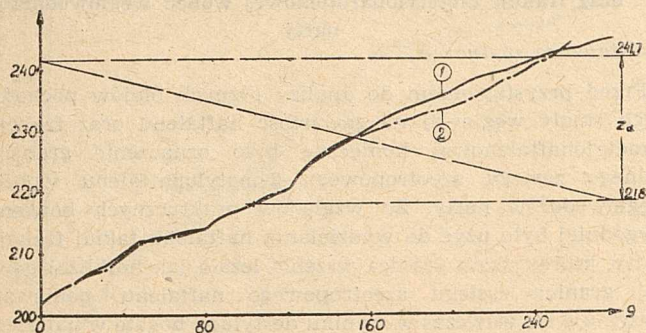
Aczkolwiek wymieniona frakcja była złożoną mieszaniną kilku związków, to jednak mogła być użyta do oznaczania przybliżonego zasięgu azeotropowego 2-metylnaftalenu, ponieważ, poza 2-metylnaftaleniem, w skład tej frakcji wchodziły węglowodory aromatyczne o temperaturach wrzenia zbliżonych do temperatury wrzenia czystego 2-metylnaftalenu.

Oznaczenie przybliżonego zasięgu azeotropowego 2-metylnaftalenu

W celu oznaczenia zasięgu azeotropowego 2-metylnaftalenu przygotowano frakcję nafty wrzącą w granicach 200—244,5°C.

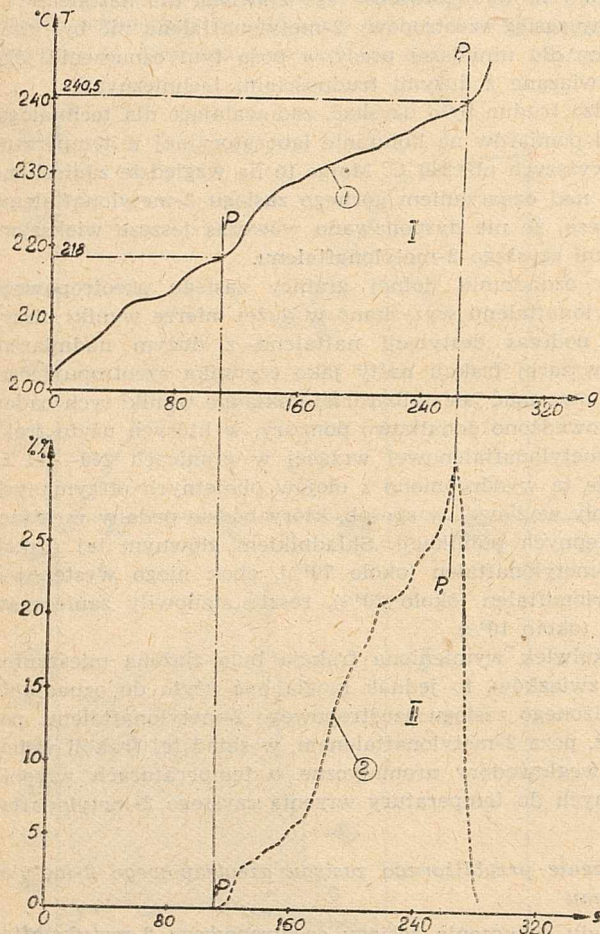
Przebieg destylacji nafty podany jest graficznie na rys. 6 (krzywa 1). Granice zasięgu azeotropowego oznaczono tu stosując metodę destylacji.

Do badań użyto 285 g wymienionej wyżej nafty oraz 25 g 2-metylnaftalenu o temperaturze zaniku kryształów $34,5^{\circ}\text{C}$ i współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,6060$. Mierzono ilość (wag.) i współczynniki załamania światła odbieranego destylatu oraz temperaturę kondensacji na głowicy kolumny destylacyjnej. Następnie obliczono zawartość 2-metylnaftalenu i nafty w destylacie ze współczynników załamania światła.



Rys. 6 1 — krzywa destylacji nafty, 2 — krzywa destylacji nafty destylującej azeotropowo z 2-metylnaftalenem.
 Z_d — dolny zasięg azeotropowy 2-metylnaftalenu.

Wyniki pomiarów i obliczeń podano graficznie na rys. 6 i 7. Na rys. 6. krzywa 1 charakteryzuje przebieg destylacji samej nafty, a krzywa 2 przebieg destylacji nafty,



Rys. 7 1 — krzywa destylacji nafty z 2-metylnaftalenem, 2 — krzywa procentowej zawartości 2-metylnaftalenu w destylacie.

która destyluje azeotropowo z 2-metylnaftalenem. Krzywą 2 wykreślono w sposób analogiczny jak krzywą 2 na rys. 3

dla nafty z naftalenem. Z przebiegu wymienionych krzywych widać wyraźnie, że 2-metylnaftalen destyluje azeotropowo z węglowodorami nafty począwszy już od temperatury 218°C . Jest to zatem przybliżona dolna granica zasięgu azeotropowego 2-metylnaftalenu. A zatem przybliżona wartość dolnego zasięgu 2-metylnaftalenu wynosi ok. 23°C .

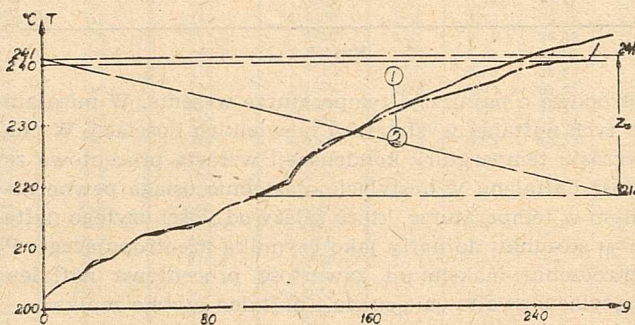
W celu uwypuklenia najbardziej charakterystycznych cech przebiegu destylacji nafty z 2-metylnaftalenem podano na rys. 7 krzywą destylacji nafty z naftalenem jako krzywą 1 oraz krzywą procentowej zawartości 2-metylnaftalenu w destylacie jako krzywą 2. Jest to wykres sporządzony analogicznie, jak na rys. 4 dla naftalenu. Przebieg zjawiska wykazuje również wiele podobieństwa do przebiegu destylacji naftalenu z naftą.

Oznaczanie zasięgu azeotropowego frakcji 2-metylnaftalenu

Oznaczanie zasięgu azeotropowego frakcji 2-metylnaftalenu wobec węglowodorów nafty przeprowadzono również metodą destylacji.

Do destylacji użyto taką samą frakcję nafty jak do destylacji z 2-metylnaftalenem w ilości 285 g oraz frakcję 2-metylnaftalenową wrzącą w granicach $240-241^{\circ}\text{C}$.

Podczas destylacji dokonano podobnych pomiarów i obliczeń jak podczas destylacji nafty z 2-metylnaftalenem. Przy obliczeniach składu procentowego destylatu traktowano frakcję 2-metylnaftalenową jako indywiduum chemiczne i obliczono jej zawartość w destylacie ze współczynników załamania światła. Popelniony błąd jest tu niewielki, ponieważ składnikiem głównym tej frakcji jest 2-metylnaftalen, a temperatury wrzenia 2- i 1-metylnaftalenu różnią się od siebie bardzo niewiele (około 3°C przy 240° temperatury wrzenia³⁾, przy czym naftalen jest składnikiem niżej wrzącym.



Rys. 8 1 — krzywa destylacji nafty, 2 — krzywa destylacji nafty destylującej azeotropowo z frakcją 2-metylnaftalenową.
 Z_d — dolny zasięg azeotropowy frakcji 2-metylnaftalenu.

Wyniki pomiarów i obliczeń podano graficznie na rys. 8. Rysunek ten sporządzony jest w analogiczny sposób jak rys. 3. Krzywa 1 jest krzywą destylacji czystej nafty, a krzywa 2 — nafty destylującej azeotropowo z frakcją 2-metylnaftalenową.

Z przebiegu krzywych wynika, że frakcja 2-metylnaftalenu destyluje azeotropowo z węglowodorami nafty począwszy również już od temperatury ok. 218°C , a zatem przybliżona dolna granica zasięgu azeotropowego frakcji 2-metylnaftalenu pokrywa się z dolną granicą zasięgu czystego 2-metylnaftalenu.

Krzywe: 1. — destylacji nafty z frakcją 2-metylnaftalenu oraz 2. — procentowej zawartości frakcji 2-metylnaftalenu w odbieranym destylacie mają podobny przebieg jak analogiczne krzywe dla destylacji nafty i czystego 2-metylnaftalenu podane na rys. 4. Dlatego nie przytacza się tu wykresu tych krzywych.

Do destylacji nafty z 2-metylnaftalenem użyto za mało 2-metylnaftalenu w stosunku do nafty wrzącej powyżej 218°C jako czynnika azeotropującego. Największa procentowa zawartość 2-metylnaftalenu w destylacie występuje w temperaturze $240,5^{\circ}\text{C}$.

Natomiast procentowa zawartość frakcji 2-metylnaftalenu osiąga maksimum w temperaturze $241,5\text{--}242^{\circ}\text{C}$, tzn. w temperaturze wrzenia czystego 2-metylnaftalenu ($241,7^{\circ}\text{C}$).

Wynika stąd, że w drugiej destylacji użyto nadmiaru frakcji 2-metylnaftalenu w stosunku do frakcji nafty wrzącej powyżej 218°C jako czynnika azeotropującego. Znaczna część frakcji 2-metylnaftalenu przeddestylowała w granicach $240\text{--}241^{\circ}\text{C}$.

Przyczyny odchylen w oznaczonych granicach zasięgów azeotropowych naftalenu i 2-metylnaftalenu

Po bliższym rozpatrzeniu przebiegów obydwóch opisanych wyżej destylacji azeotropowych nafty z naftalenem nasuwa się bardzo istotny wniosek o występujących odchyleniach przy oznaczaniu dolnej granicy zasięgu azeotropowego naftalenu wobec węglowodorów nafty, a mianowicie:

We frakcjach nafty używanych w przytoczonych doświadczeniach występują związki aromatyczne w ilościach od $10\text{--}14\%$. Jak wynika z dotychczas opublikowanych badań³⁾ oraz z prac prowadzonych pod kierunkiem W. Świętosławskiego nad odaromatyzowaniem niektórych frakcji nafty⁴⁾ bardzo bogato reprezentowany jest naftalen wśród związków występujących we frakcjach nafty wrzących w granicach $180\text{--}220^{\circ}\text{C}$. We frakcjach nafty wrzących powyżej 220°C wykryto również 2-metylnaftalen⁵⁾.

W pracach nad zastosowaniem złożonych substancji jako czynników azeotropujących W. Świętosławski przewidywał, że naftalen zbiera się w niższych frakcjach czynnika azeotropującego. Podane wyżej wyniki destylacji z niedomiarem naftalenu przypuszczenia te potwierdziły.

Wobec tego, że niniejsza praca ma na celu zbadanie możliwości zastosowania niektórych frakcji zwykłej nafty spotykanej w obrocie towarowym jako czynnika azeotropującego, uzyskane wyniki są zadowalające i mogą być traktowane jako dostatecznie dokładne do prac technologicznych. W celu oznaczenia rzeczywistej granicy zasięgu azeotropowego naftalenu, czy też 2-metylnaftalenu wobec węglowodorów niearomatycznych nafty, należałoby użyć nafty odaromatyzowanej. Skoro jednak w nafcie występuje już naftalen z racji

jej pochodzenia, to w myśl powyższego, podczas destylacji nafty, naftalen ten destyluje się azeotropowo z najniższymi wrzącymi frakcjami czynnika azeotropującego. W tej samej temperaturze naftalen z naftą zacznie destylować azeotropowo w przypadku kiedy wzrośnie zawartość naftalenu w stosunku do nafty jako czynnika azeotropującego, to znaczy w przypadku, kiedy dodana będzie pewna ilość naftalenu „z zewnątrz”.

W wyniku zastosowanej metody badań w celu oznaczenia zasięgu azeotropowego naftalenu wobec składników nafty orientowano się z różnicy współczynników refrakcji zmierzonych raz podczas destylacji samej nafty, a następnie nafty z naftalenem, czy naftalen destyluje czy jeszcze nie destyluje. Na skutek tego wykryto w destylacie obecność naftalenu dopiero wówczas, kiedy wystąpiła różnica we współczynnikach refrakcji dla tej samej temperatury kondensacji destylatu, to znaczy w chwili, kiedy już przeddestylowały zupełnie, albo prawie zupełnie te ilości naftalenu, które odpowiadały, praktycznie biorąc, zawartości naftalenu „rodzimego” w nafcie. Natomiast właściwa temperatura kondensacji, która odpowiada rzeczywiście dolnej granicy zasięgu azeotropowego naftalenu wobec składników nafty nie mogła być za pomocą tych metod oznaczona. Nie przeprowadzono tych badań, ponieważ nie były one celem niniejszej pracy. Należy się jednak spodziewać, że dolny zasięg naftalenu będzie wówczas o kilka stopni większy od oznaczonego.

Te same zastrzeżenia nasuwają się również odnośnie dolnej granicy zasięgu 2-metylnaftalenu wobec węglowodorów nafty.

Stąd wniosek, że oznaczone dolne zasięgi azeotropowe zarówno dla naftalenu, jak i dla 2-metylnaftalenu wobec węglowodorów pewnych frakcji nafty, ich izomerów i substancji pokrewnych są tylko przybliżonymi, a nie rzeczywistymi dolnymi zasięgami azeotropowymi wymienionych składników.

Literatura

1. R. Szczepanik, *Przem. Chem.*, (32) 9, 211, (1953).
2. B. J. Mair, A. J. Streiff, *J. Res. nat. Bur. Standards*, 24, 395 (1940).
3. W. A. Gruse, D. R. Stevens, *The Chemical Technology of Petroleum*, New York — London, 1942.
4. J. Roschacka, *Azeotropowe odaromatyzowanie nafty polskiej frakcji $204\text{--}242^{\circ}$* , praca dyplomowa wykonana pod kierunkiem prof. W. Świętosławskiego w r. 1952.
5. R. Szczepanik, *Przem. Chem.*, (30) 7, 532 (1951).

ZE ŚWIATA

O KOROZJI ŻELAZA W STĘŻONYM KWASIE SIARKOWYM

W. M. Nowakowski, *Z. Prikl. Chim.* 25, 325 (1952)

Występowanie charakterystycznych maksimum i minimum na krzywych: stężenie kwasu siarkowego-korozyja żelaza było w rozmaity sposób tłumaczone przez różnych autorów. W pracy niniejszej na zasadzie danych z literatury i badań własnych uznano za najbardziej prawdopodobne założenie, że przyczyną pasywacji żelaza w stężonym kwasie siarkowym jest powstawanie na jego powierzchni warstwy trudno rozpuszczalnego siarczanu. Jeśli tak jest w istocie, to stopień pasywacji żelaza musi być w jakiś sposób związany z własnościami siarczanu żelaza, a przede wszystkim z jego rozpuszczalnością.

Układ $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ był dokładnie badany przez A. P. Białopolskiego i S. Ja. Szpunta. Otrzymali oni, między innymi, izotermę dla tego układu w granicach stężeń od 0 do $92\text{--}93\%$ H_2SO_4 dla temperatur 50° , 60° , 70° i 90°C .

Autor pracy niniejszej przeprowadził badania korozji szeregu wzorców żelaznych w kwasie siarkowym w granicach stężeń $70\text{--}98\%$ H_2SO_4 przy stałej temperaturze 60°C .

Badania te na drodze zwykłych oznaczeń wagowych wykazały ostro zaznaczone maksimum korozji przy stężeniu $83,5\%$ H_2SO_4 oraz minimum korozji przy stężeniu 75% H_2SO_4 .

Porównanie przez umieszczenie na jednym wykresie krzywej otrzymanej z wyników badań autora z odpowiednią izotermą Białopolskiego i Szpunta wykazało, że obie te krzywe są na całej długości równoległe i wykazują zupełnie analogiczne maksimum i minimum (nieznaczne odchylenie maksimum autor uważa za skutek niedokładności eksperymentu Białopolskiego i Szpunta).

Ta równoległość przebiegu obu krzywych świadczy niezawodnie o tym, że pasywacja żelaza w stężonym kwasie siarkowym (w zakresie badanych stężeń) zachodzi zasadniczo, a może nawet wyłącznie, dzięki mechanicznej ochronie powierzchni przez warstwę utworzonego siarczanu żelaza.

Autor analizuje również dotychczas nie wyjaśnione zagadnienie mechanizmu działania ochronnego siarczanu żelaza

Przyczyną podwyższenia odporności żelaza na korozję w stężonym kwasie siarkowym jest trudna rozpuszczalność siarczynu żelaza w tym kwasie. Im dłużej żelazo styka się z kwasem, tym grubsza staje się pokrywająca je warstwa siarczynu. Należy przepuszczać, że osad ten jest czasem mniej a czasem bardziej zwarty i w zależności od tego kwas może łatwiej lub trudniej dyfundować do powierzchni metalu. Szybkość korozji określa się w tym przypadku przez stopień przenikliwości warstwy; przenikliwość ta jest tym większa im bardziej rozpuszczalny jest osad. Wzrost rozpuszczalności osadu może być ze swej strony związany ze słabszym przyleganiem cząsteczek lub ze zwiększeniem ich rozmiaru w zależności od warunków krystalizacji.

Dla wyczerpującego wyjaśnienia zagadnienia mechanizmu procesu należy jeszcze pracę tę uzupełnić przez analizę mikroskopową osadu, zbadanie stopnia jego zmywalności itp. Należałoby również rozszerzyć badania na niższe stężenia kwasu siarkowego oraz na oleum, gdzie jak wiadomo występuje specjalnie wysokie maksimum korozji.

O ZADANIACH INSTYTUTU KATALIZY W NRD

W. Langenbeck, *Chem. Techn.*, 5, 57 (1953)

W końcu roku 1952 został otwarty w Rostock Instytut badawczy katalizy. Instytut ten został zbudowany nakładem 1.100.000 marek niemieckich i obejmuje dwa działy — dział katalizy organicznej i dział katalizy nieorganicznej. Kierownikiem działu katalizy organicznej jest prof. dr Langenbeck, który o zadaniach działu organicznego Instytutu badawczego informuje nas w artykule zamieszczonym w „Chemische Technik”.

Poniżej podajemy w skrócie treść tego artykułu.

Rozwój syntezy organicznej stał się w ogóle możliwy dopiero po zastosowaniu w niej katalizatorów. Po dokonaniu syntezy amoniaku przez Habera, Boscha i Mittascha przeprowadzona została synteza metanolu, oleju izobutyłowego i synteza Fischera-Tropscha. Na przykładzie syntezy kauczuku szczególnie wyraźnie widać szybki postęp katalizy technicznej, gdyż wszystkie procesy produkcji syntetycznego kauczuku, poczynając od acetyleny i kończąc na wulkanizowanej oponie, są procesami katalitycznymi. W tym procesie produkcyjnym znalazły po raz pierwszy zastosowanie katalizatory organiczne, a od 25 lat stała się chemia syntetycznych katalizatorów organicznych oddzielną dziedziną nauki i techniki. Chemia enzymów obejmująca takie działy chemii biologicznej jak witaminy, hormony, antybiotyki stała się również obszerną dziedziną badań katalitycznych.

Dział organiczny Instytutu katalizy w Rostock obejmuje reakcje organiczne, w których stosowane są zarówno katalizatory organiczne jak nieorganiczne lub niejednorodne. Te ostatnie są zresztą również dziedziną prac badawczych nieorganicznego Instytutu.

W pierwszym planie pięcioletnim prace Instytutu katalizy organicznego Instytutu.

1. Katalityczna i biologiczna synteza tłuszczów.
2. Pojedyncze prace zleczone przemysłowe.
3. Podstawowe prace badawcze w dziedzinie katalizatorów.

Prace nad syntezą tłuszczów mają na celu otrzymanie tłuszczów jadalnych. Produkty przejściowe otrzymywane przy tej syntezie posiadają również podstawowe znaczenie dla zadań planu pięcioletniego, jak np. alkohole i kwasy tłuszczowe dla przemysłu środków piorących, glikol i gliceryna dla przemysłu tworzywnych sztucznych. Produktem zasadniczym w syntezie tłuszczowej jest aldehyd octowy i aldehyd mrówkowy. Zazwyczaj otrzymujemy aldehyd octowy z acetyleny. Wobec braku acetyleny zadaniem Instytutu będzie otrzymywanie aldehydu octowego z zastosowaniem katalizatorów organicznych z alkoholu fermentacyjnego i zbadanie, czy przez zastosowanie specyficznych katalizatorów organicznych proces zcukrzenia drewna nie będzie miał większego znaczenia przemysłowego.

W procesie otrzymywania aldehydu octowego z alkoholu fermentacyjnego nadają się pewne kontakty miedziane. Przez autora były robione próby laboratoryjne prowadzenia procesu z wyłączeniem powietrza i otrzymywaniem w tym wypadku najczystszej wodoru.

Nad syntezą polimerów enali z aldehydu octowego prowadzone są prace od roku 1936. Niektóre z tych polimerów

wykazują właściwości tuberkulostatyczne i jednocześnie duża toksyczność. Reakcję otrzymywania tych związków udało się w zupełności opanować, przy czym nawet przy zastosowaniu katalizatorów jeszcze nie najbardziej skutecznych ilość otrzymywanych w tym wypadku produktów ubocznych sięga zaledwie kilku procent. Dokładne zbadanie tych związków należy również do zadań Instytutu katalizy.

Odwodnienie polimerów enali do alkoholi tłuszczowych prowadzone jest z zastosowaniem specjalnych kontaktów mieszanych z zawartością mrówczanów. Kontakty te są również skuteczne jak nikiel Raneya, otrzymywanie ich jest przy tym mniej skomplikowane i tańsze. Kontakty te wykazują odporność na działanie temperatury i można je również stosować do utwardzania tłuszczów.

W Instytucie będą również podjęte próby katalitycznego otrzymywania aldehydów tłuszczowych i kwasów tłuszczowych z alkoholi tłuszczowych celem zaoszczędzenia stosowanej w tym wypadku sody kaustycznej.

Do zagadnień, które będą opracowywane w Instytucie, należy katalityczne otrzymywanie gliceryny z aldehydu mrówkowego z zastosowaniem niklu Raneya i kontaktów z zawartością mrówczanów.

Prócz katalitycznej syntezy kwasów tłuszczowych i gliceryny, Instytut podejmuje jeszcze prace badawcze nad katalitycznym utlenianiem parafiny do kwasów tłuszczowych.

Zadaniem Instytutu będzie również zbadanie wpływu różnych substancji organicznych na przebieg biosyntezy tłuszczowej, np. kwasu α naftyloctowego.

Instytut podejmie również prace dotyczące katalitycznej przeróbki niektórych produktów ubocznych. Przy otrzymywaniu sześcioclorocykloheksanu jeden zaledwie izomer był skutecznym jako środek owadobójczy (zaledwie 20% produkcji), reszta izomerów stanowiła produkt odpadkowy. W tej chwili przerabiane są owe pozostałości na trójchlorobenzen i dwuchlorofenol.

Powyższą dziedzinę prac Instytutu stanowią prace dotyczące własności chemicznych syntetycznych organicznych katalizatorów i prace nad otrzymywaniem nowych katalizatorów i ich aktywacją.

Badane jest również działanie naturalnych protein na aktywność syntetycznych katalizatorów organicznych, przy czym można przypuszczać, że takim czynnikiem aktywującym jest w tym wypadku proteina lub globulina.

ZYWICE JONITOWE JAKO KATALIZATORY

Chem. Prod. 16, 160 (1953)

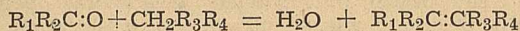
Nowe zastosowanie żywic jonitowych stanowi użycie ich jako katalizatorów w reakcjach chemicznych. Żywice te mogą być uważane bądź za nierozpuszczalne kwasy, bądź — zasady. Polimery zawierające grupy sulfonowe są silnymi kwasami, a te, które zawierają grupy karboksylowe, słabymi kwasami. Żywice o grupach aminowych i czwartorzędowych amonowych mogą być uważane odpowiednio za słabe i silne zasady. Posiadają one tę wyższość w porównaniu z normalnie stosowanymi katalizatorami, że nie są rozpuszczalne w środowisku reakcyjnym i produkt reakcji można od nich oddzielić stosunkowo łatwo. Poza tym mogą one być używane wielokrotnie, działanie ich jest mniej ostre niż odpowiednich kwasów czy zasad oraz tłumią one reakcje poboczne.

Jako przykład przytoczono alkohol furfurylowy, który w obecności żywicy kationitowej może być estryfikowany bez obawy polimeryzacji, wywoływanej stale przy użyciu innych kwasów. Reakcje estryfikacji przeprowadzano najpomyślniej w obecności żywicy kationitowych, można się jednak spodziewać, że te same żywice mogą również katalizować hydrolizę estrów w odmiennych warunkach doświadczalnych. Inną reakcją podobnego typu, która może być katalizowana w obu kierunkach przez działanie kwasów, jest tworzenie acetalu. Tutaj, gdzie warunki reakcji muszą być stosunkowo łagodne, żywice kationitowe okazały się również przydatne, jak przy dehydratacji alkoholi, która wymaga znacznie ostrzejszych warunków.

Żywice anionitowe są dotychczas mało badane. Najciekawszym tutaj przykładem jest uwodnienie nityrylu nikotynowego do amidu w obecności silnie alkalicznej żywicy-anionitu.

Najnowsze badania wykazały, że jako katalizatory żywice jonitowe mogą znaleźć dużo szersze zastosowanie niż się spodziewano. Z powodzeniem zastosowano je ostatnio do reakcji kondensacji Knoevenagela i do kondensacji aldolowej.

Kondensacja Knoevenagela jest jedną z podstawowych w syntezie organicznej i polega na najprostszej reakcji związków karbonylowych, jak aldehydy i ketony, z substancjami zawierającymi aktywne grupy metylenowe (najpowszechniejsze z nich to: acetylooctan etylu, malonian etylu i cyjanooctan etylu). Produktami są estry nienasycone:

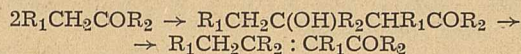


Reakcja jest odwracalna i wydajność można poprawić przez stałe usuwanie wody. Reakcję katalizują również substancje zasadowe, jak trójetyloamina, piperydyna lub ich sole z kwasem octowym.

Okazało się, że żywice anionitowe katalizują produkcję estrów nienasyconych. Najlepiej się tu nadają anionity słabo zasadowe zawierające grupy aminowe; nie zaobserwowano również spadku aktywności, gdy żywice te pod działaniem kwasu octowego przeprowadzono w octany. Silnie zasadowe jonity okazały się tu mniej odpowiednie i po pewnym czasie dezaktywowały się. Otrzymana wydajność wahała się od 30 do 80%.

Kondensacja aldolowa przypomina kondensację Knoevenagela. W obu przypadkach mamy początkowo przyłączenie czynnego wodoru do podwójnego wiązania karbonylowego,

po czym następuje wydzielenie wody. Zasadniczą różnicę stanowi to, że przy kondensacji aldolowej zarówno grupa karbonylowa jak czynny wodór pochodzą z tej samej cząsteczki:



Katalizatory stosowane dotychczas do tej reakcji zawierały wodorotlenki metali alkalicznych, węglany, sole amin i aminokwasów. Reakcja aldolowa jest odwracalna lecz, jeśli produkt pierwotny jest ogrzewany lub traktowany kwasem, następuje odwodnienie z utworzeniem związku nienasyconego.

Tutaj otrzymane wyniki były zbliżone do otrzymanych poprzednio, jednak możliwe okazało się przeprowadzenie procesu w sposób ciągły z zastosowaniem kolumny z wypełnieniem. Aldole były częściowo odwodnione w kolumnie, a zakończenie reakcji stanowiła powolna destylacja pod ciśnieniem atmosferycznym.

Jedynie przy użyciu silnie zasadowej żywicy anionitowej udało się przeprowadzić aceton w dwuacetonalkohol w aparacie Soxhleta. Przez użycie kwaśnej żywicy alkohol ten następnie odwodniono do tlenku mezytylu.

Cyanoetylowanie alkoholi katalizowano również za pomocą anionitów zasadowych.

Przewiduje się, że w całym szeregu innych reakcji chemicznych można będzie z powodzeniem zastąpić wodorotlenki metali alkalicznych i kwasy mineralne przez odpowiednie jonity.

KRONIKA

SPRAWOZDANIE Z DOROCZNEGO WALNEGO ZJAZDU DELEGATÓW STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

Dnia 12 kwietnia odbył się w Warszawie w gmachu NOT Doroczny Walny Zjazd wszystkich oddziałów SITPChem.

Otwarcia Zjazdu dokonał przewodniczący Zarządu Głównego SITPChem, prof. dr A. Zmaczyński.

Prof. Zmaczyński podkreśla wzrost liczby członków Stowarzyszenia, która wynosi w tej chwili 5.301 i w stosunku do roku ubiegłego wzrosła o 1.051. Powiększyła się również liczba kół i działalność ich stała się bardziej intensywna.

Prof. Zmaczyński zaznacza, iż współpraca Stowarzyszenia z resortem i związkami zawodowymi jest niedostateczna. Działalność Stowarzyszenia koncentrowała się w roku ubiegłym głównie wokół zagadnienia postępu technicznego. Znalazło to wyraz w większej aktywności członków w ruchu racjonalizatorskim, we wzroście ilościowym i jakościowym zaciągniętych zobowiązań.

Na odcinku szkolenia zorganizowane zostały trzy kursy korespondencyjne (2 na stopień inżyniera oraz kurs dla ruchowców). Niedostatecznie postawiona jest jeszcze sprawa podnoszenia kwalifikacji zawodowych pracowników przez poszczególne koła i również sprawa bibliotek i pomocy technicznej.

Akcja odczytowa była dosyć ożywiona, jednak problematyka wygłaszanych odczytów często nie wiązała się z problematyką poszczególnych zakładów.

Referat na temat zadań Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego wygłosił dyr. gen. Miernik. Zadania te zdaniem referenta sprowadzają się do szybszego opanowania nowej techniki przez pogłębienie i specjalizację własnego szkolenia jak również szkolenia młodzieży technicznej w zakładach pracy, do związania się ściśle z pracą i zadaniami zakładów i okazywania pomocy zakładom w rozwiązywaniu stawianych im zadań, do opieki nad ruchem racjonalizatorskim jako czynnikiem postępu technicznego, do organizowania brygad inżyniersko-robotniczych i wreszcie do wydatnego udziału we współzawodnictwie pracy.

Po wysłuchaniu sprawozdania finansowego i sprawozdania Głównej Komisji Rewizyjnej min. Drożdż dokonał uro-

czystej dekoracji złotym krzyżem zasługi czterech członków Stowarzyszenia, którzy przez Zarząd Główny i zarządy oddziałów zostali przedstawieni do odznaczeń państwowych.

Nagrodzeni zostali:

mgr inż. Jarzyńska Maria Jadwiga — za wzorowe zorganizowanie oddziału w Zakładach Chemicznych Dwory-Oświęcim.

mgr inż. Fafara Ludwik — za wybitną aktywność w walce o postęp techniczny i wprowadzenie metody inż. Kowalowa.

mgr inż. Kawa Józef — za pracę w komisji do spraw ustawy o stopniu inżyniera, założenie koła w jedynej w Polsce fabryce elektrod węglowych i wprowadzenie do przemysłu chemicznego metody inż. Kowalowa

mgr inż. Korytkowski Jan — za wydajną i długoletnią pracę na terenie Stowarzyszenia.

Jak to zaznaczył Sekretarz Generalny NOT mgr inż. J. Gajewski, odznaczenia te były wyrazem uznania Państwa dla roli, jaką spełniają stowarzyszenia naukowo-techniczne.

Odnaczenia z tego tytułu po raz pierwszy zostały przyznane na terenie NOT i godne zaznaczenia jest, że przypadły w udziale członkom SITPChem.

Przedstawiciele poszczególnych kół (Tarchomin, Kraków, Wrocław, Łódź, Opole — Koło ZPA, Kędzierzyn, Kielce, Koło Zakładowe Spółdzielczych Zakładów Przemysłowych Chemicznych i Farmaceutycznych — Kraków) przedstawili sprawozdania z działalności swoich placówek. Jak to podkreśla sekretarz generalny stowarzyszenia mgr inż. G. Gawęcka najlepiej pracują oddziały w Krakowie, Warszawie i Opolu. Między innymi z okazji Święta Pracy i Walnego Zjazdu SITPChem pracownicy Oddziału Krakowskiego podjęli w sumie 14 zobowiązań, z których 7 zostało wycenionych. Te ostatnie dadzą oszczędność roczną wynoszącą ok. 1.650.000 zł i jednorazową ok. 3.350.000 zł.

Oceny Zjazdu z punktu widzenia potrzeb istniejących w resorcie dokonał wiceminister przemysłu chemicznego ob. Drożdż. Przedstawiciel Ministerstwa zaznaczył w swym przemówieniu, że niewykonanie planu w r. 1952 w przemyśle chemicznym w dużym stopniu wpłynęło na niewykonanie po raz pierwszy po wojnie naszego planu ogólnonarodowego.

Analizując przyczyny takiego stanu rzeczy wiceminister Drożdż podkreśla, że z zaleceń i ekspertyz radzieckich nie

wyciąga się wszystkich możliwych wniosków, że w niedostatecznym stopniu popularyzuje się istotę pomocy radzieckiej wśród robotników pracujących w przemyśle chemicznym. W przemówieniu powyższym zaznaczona jest również konieczność udziału inżynierów w realizacji zobowiązań podjętych przez robotników.

Pomoc inżynierów w tym wypadku powinna być właściwa i realna. Podkreślona również została konieczność współudziału i pomocy ze strony Stowarzyszenia i kół przy wykonaniu planu.

Ścisła współpraca Zarządu Głównego SITPChem i resortu jest zdaniem min. Drożdża nieodzowna w rozwiązywaniu palących zagadnień bezpieczeństwa i higieny pracy i realizowaniu zaplanowanego przez Ministerstwo Przemysłu Chemicznego szkolenia robotników pracujących w tym przemyśle. Obrany na Zjeździe nowy zarząd SITPChem ukonstytuował się w sposób następujący:

Prezes	—	kol. Miernik Stanisław
Wiceprezesi	—	„ Galante Henryk
	„	Zmaczyński Aleksander
	„	Szymański Józef
Skarbnik	—	„ Jabłoński Tadeusz
Członkowie Zarządu	—	„ Twardzicki Adam
	„	Kawa Józef
	„	Marcinkowski Mirosław
	„	Omielski Walerian
	„	Winogradow Leon
	„	Weychert Stefan
	„	Kondras Zdzisław
Zastępcy	—	„ Olaszek Adam
	„	Wartalski Adam
	„	Solecki Kazimierz
	„	Synowiecki Zdzisław

Z wniosków, które wpłynęły od obecnych na Zjeździe delegatów na uwagę zasługują:

Wniosek o wystąpienie NOT w sprawie powzięcia przez czynniki odgórne uchwały upoważniającej koła zakładowe stowarzyszeń naukowo - technicznych do przyjmowania płatnych zleceń na prace dokumentacyjno-techniczne i projektowo-kosztorysowe potrzebne dla rozwoju zakładu i opracowywania ich przez swoich członków pod kolektywną kontrolą koła Stowarzyszenia.

Wniosek w sprawie zobowiązania członków SITPChem do szerszego wykorzystania „Przemysłu Chemicznego” i „Chemika” jako organów Stowarzyszenia dla szerszej wymiany

doświadczeń w dziedzinie postępu technicznego, rozwiązywania trudności w pracy i również krytycznego ujęcia tych czasopism celem przystosowania ich poziomu do swoich potrzeb.

Wniosek Oddziału Wrocław o interwencję Zarządu Głównego w sprawie utworzenia politechniki zaocznej.

Na zakończenie Zjazdu ogłoszona została przez zebranych następująca rezolucja.

- 1) Jako naczelne zadanie w swej codziennej działalności przyjąć nieustanne podnoszenie świadomości politycznej i zawodowej, by rozumieć zagadnienia polityczne kraju, by umieć wiązać zagadnienia walki o plan z zagadnieniem walki o poziom społeczno-polityczny.
- 2) Zobowiązać koła zakładowe do doprowadzenia do świadomości każdego członka SITPChem poczucia odpowiedzialności za codzienne rytmiczne wykonywanie planu.
- 3) Opanowywać, upowszechniać i śміiej niż dotychczas stosować nową technikę w przemyśle chemicznym zwłaszcza w oparciu o zdobycze przodującej techniki radzieckiej. Rozszerzać i pogłębiać współpracę inżynierów i techników z przodownikami i racjonalizatorami przemysłu chemicznego.
- 4) Zobowiązać koła zakładowe SITPChem do zorganizowania konkretnych form pracy i opieki nad młodą kadrą techniczną celem przekazywania jej wiadomości i doświadczeń technicznych starszych kolegów.
- 5) Oceniając pozytywnie dotychczasowe osiągnięcia na odcińku podwyższenia kwalifikacji załóg fabrycznych zobowiązać członków SITPChem do aktywnego udziału w szkoleniu wewnątrzzakładowym i przenoszeniu doświadczeń przodujących zakładów.
- 6) Zobowiązać koła zakładowe SITPChem do szerszego organizowania brygad robotniczo-inżynierskich dla zespołowego rozwiązywania trudnych zagadnień technicznych.
- 7) Upowszechnić udział inżynierów i techników w długookresowym współzawodnictwie.
- 8) Wzmocnić udział członków kół zakładowych SITPChem w rozwiązywaniu zagadnień związanych z poprawą warunków bezpieczeństwa pracy.
- 9) Zaostrzyć walkę o poprawę wskaźników ekonomiczno-technicznych, o podwyższenie jakości produkcji, o terminowe wykonanie zadań produkcyjnych i inwestycyjnych, o osiągnięcie wyższego poziomu kultury technicznej na zakładach.

W numerze czerwcowym „Przeglądu Technicznego” znajdują się następujące artykuły:

1. Zapewnić gospodarce narodowej dostateczne ilości metalu
2. Wielka Chemia — narodowym przemysłem Polski Ludowej — min. E. Szyr
3. Problematyki tegorocznych zjazdów stowarzyszeń technicznych
4. Program pracy SITPChem w Polsce — inż. S. Miernik
5. Uwagi resortu o pracy SITPChem — min. W. Drożdż
6. Po Krajowej Naradzie Architektów — inż. A. Kotarbiński
7. O polskim słownictwie technicznym — inż. H. Chmielewski
8. Spalanie olejów ciężkich w okrętowych silnikach wysokopiętnych — inż. W. Pietrzyk
9. Nowe zagadnienia suszenia promieniowego — mgr S. Sękowski i inż. R. Ustynowicz



Zawiadamiamy, że Biblioteka Placówek Naukowo-Badawczych MPChem, Warszawa, Łącz-
ności 8 zaprenumerowała następujące czasopisma radzieckie w r. b.:

Bibliotekar

Biochimia

Botaniceskij Żurnał

Biuletień „Nowyje knigi za rubieżom“

Wiestnik Moskowskawo Un. — Sieria Fiziko-matematycznych i jestiestwiennych nauk

Dokłady Akademii Nauk SSR

Dokłady Wsiesoj. ord. Lenina Akademii Sielsko-choziajstwiennych nauk

Izwestia Akademii Nauk SSSR — Sieria Biologiczeskaja

„ „ „ „ — Otdielenie chemiczeskich nauk

„ „ „ „ — Otdielenie tiechnicznych nauk

„ „ „ „ — Sieria fizyczeskaja

Derewopererabotywuuszczaja i Lesochimicheskaja Promyszlennost

Kołloidnyj Żurnał

Diejstwie izłuczenii izotopow w biologii

Lesnaja Promyszlennost

Prikladnaja Mechanika

Mikrobiologija

Problemy sowriemiennoj Mietalurgii

Priroda

„ „ Fiziki

Poczwowiedienje

Chimia i Chimicheskaja Promyszlennost

Promyszlennoj Energetika

Woprosy Ekonomiki

Sowietskaja Kniga

Woprosy Filozofii

Stiekło i Keramika

Żurnał obszczej Chimii

Torfianaja Promyszlennost

„ prikladnoj Chimii

Uspiechi Chimii

Uspiechi sowriemiennoj Biologii

Uspiechi fiziczeskich Nauk

Cement

Wiestnik Akademii Nauk SSSR

Masłobojno — žirowaja Promyszlennost

Antibiotiki

Errata:

Nazwiska autorów artykułu pt. „O polimeryzacji pochodnych kaprolaktamu“ w numerze
marcowym „Przemysłu Chemicznego“ powinny brzmieć: **J. Procházka i K. Czerepko**. Opu-
szony został również przy tytule pracy odnośnik do literatury (1).

Państwowe Wydawnictwa Techniczne

Nowości wydawnicze

- ALEKSIEJEW A. E.: **Konstrukcja maszyn elektrycznych.** Tłum. z ros. W. Pełczewski. 1953, s. 374, zł 59,50 (w oprawie).
- BIRSZENK A.: **Piece mieszkaniowe i trzony kuchenne. Budowa i użytkowanie.** 1593 r., s. 144, zł 7,80.
- BLAUTH T., DĘBOWSKI Z.: **Dozór i konserwacja maszyn budowlanych.** 1953 r. s. 133, zł 7,70.
- BYSSZEWSKI S.: **Chłodnie automatyczne w sieci dystrybucyjnej.** 1953 r., s. 148, zł 8,80.
- CHWALA A.: **Pomocnicze środki chemiczne w przemyśle włókienniczym.** Tłum. z ros. J. Gośiewski i L. Żółtowski. 1953 r., s. 520, zł 21,— (w oprawie).
- CIBOROWSKI J.: **Inżynieria chemiczna. Cz. II.** 1953, s. 233, zł 27,— (w oprawie).
- DĄBROWSKI L.: **Ochrona pracy w młynarstwie zbożowym.** 1953, s. 183, zł 10,—.
- Elastomery i plastomery.** Tom I — Popdstawy teoretyczne. Tłum. z ang. zespół. 1953, s. 476, zł 47,— (w oprawie).
- GORLIŃSKI B.: **Architektura polska. 1950—1951.** Album. 1953, s. 211, zł 110,— (w oprawie).
- GROSZKOWSKI J.: **Technologia wysokiej próżni.** 1953, s. 348, zł 36,— (w oprawie).
- JAROSZ K., STEIN R., ZIEBORAK K.: **Odwadnianie spirytusu.** 1593, s. 208, zł 12,50.
- KAMLER J., KAMLER W.: **Pralnie.** 1953. s. 162, zł 13,50.
- KARPIŃSKI P. A.: **Meoda inż. Kowalowa w hutnictwie.** Tłum. z ros. Z. Gorradini. 1953, s. 26, zł 1,30.
- LECH W.: **Pitne soki owocowe.** 1953, s. 116, zł 5,90.
- LIS B.: **Liczniki energii elektrycznej. Działanie — Użytkowanie — Instalowanie.** 1953, s. 140, zł 7,50.
- Magazynowanie produktów spożywczych w zakładach żywienia zbiorowego.** Praca zbiorowa. 1953, s. 168, zł 9,—.
- NOWACKI W., DĄBROWSKI R.: **Silosy. Metody obliczeń i konstrukcje.** 1953, s. 301, zł 27,50 (w oprawie).
- Oświetlenie zakładów przemysłowych.** Stowarzyszenie Elektryków Polskich. Polski Komitet Oświetleniowy. 1953, s. 336, zł 20,50.
- POZIN M. E.: **Technologia soli mineralnych.** Tłum. z ros. szespół. 1953, s. 548, zł 46,—.
- SZWARCSZTAJN E.: **Przemysł papierniczy w planie 6-letnim.** 1953, s. 86, zł 4,—.
- TROICKI CH. L.: **Eksplotacja i remont maszyn budowlanych.** Tłum. z ros. W. Dzik. 1953, s. 320, zł 18,20 (w oprawie).
- WALEWSKI E., ROSZKOWSKI S.: **Ochrona pracy w odlewniach.** 1953, s. 243, zł 12,50.
- Książki wydane poprzednio**
- BARRON H.: **Nowoczesne kauczuki syntetyczne.** Tłum. z ang. Z. Matuszewski i Ł. Matuszewska. 1952, s. 477, zł 55,— (w oprawie).
- CIBOROWSKI J.: **Inżynieria chemiczna. Część I.** 1952, s. 252, zł 38,50 (w oprawie).
- CZERNOŻUKOWN. I., OBRIADCZIKOW S. N.: **Chemia ropy naftowej i gazu ziemnego.** Tłum. z ros. J. Kuropieška. 1953, s. 304, zł 24,10 (w oprawie).
- FORYST J.: **Wytrawianie stali.** 1953, s. 48, zł 2,60.
- FUGLEWICZ R.: **Chemia analityczna jakościowa.** 1952, s. 336, zł 13,50. (Zatwierdzono dla użytku szkolnego przez CUSZ).
- HOLLEMAN A., RICHTER F.: **Chemia organiczna.** Tłum. z niem. W. Polackowa. Tom. I. 1952, s. 376, zł 35,—. Tom II. 1952, s. 355, zł 33,—.
- HOLTROP W.: **Pigmenty z tlenków żelaza.** 1952, s. 62, zł 3,50.
- Kataliza i katalizatory.** Praca zbiorowa. 1952, s. 375, zł 59,—.
- KLINOW I. J.: **Korozja aparatury chemicznej oraz tworzywa odporne na korozję.** Tłum. z ros. S. Raczyński. 1952, s. 273, zł 33,—.
- KORENMAN I.: **Ilościowa mikroanaliza chemiczna.** Tłum. z ros. Z. Łosian. 1952, s. 372, zł 49,—.
- KÜSTER F.: **Logarytmiczne tablice analityczne.** Tłum. z niem. Z. Jarnuszkiewicz i W. Riedl. 1952, s. 254, zł 34,— (w oprawie).
- MODRZEJEWSKI W., FICKI Z.: **Woda w zakładach przemysłowych.** 1952, s. 258, zł 35,—.
- OLCZAKOWSKI W.: **Zmiękczenie wody w wymiennikach sodowych.** 1953, s. 51, zł 280.
- PAJEWSKI K.: **Technologia i technika malarsko-lakiernicza.** Tom. I — Barwidła. 1951, s. 224, zł 20,—. Tom II — Pokosty, lakiery i inne surowce lakiernicze. 1952, s. 187, zł 25,—. Tom III — Lakiernictwo. 1952, s. 198, zł 27,—.
- PISCHINGER E.: **Praktyczne wskazówki dla obsługi suszarń sodowych.** 1952, s. 38, zł 5,—.
- PLASKURA W.: **Ochrona tworzyw konstrukcyjnych w budowie aparatury chemicznej.** 1952, s. 116, zł 9,—.
- RAPPAPORT I. S.: **Syntetyczne paliwa ciekłe.** Tłum. z ros. W. Kaczerowski. 1953, s. 285, zł 19,50.
- RIEDL R.: **Urządzenia i ruch gazowni.** Tłum. z czeskiego L. Obidowicz i J. Czaplicka. 1952, s. 588, zł 80,—.
- SZENKER R.: **Ważniejsze zadania technika ruchu oddziału wieżowego w wytwórni kwasu siarkowego.** 1952, s. 166, zł 18,—.
- ŚWIĘTOSŁAWSKI W.: **Fizykochemia węgla kuchennych i procesu koksowania.** 1953, s. 231, zł 27,— (w oprawie).

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki

